

Аналитический контроль сточных вод на содержание железа по результатам ААС и вольтамперометрии

А.Е. Васюков¹, В.М. Лобойченко¹, В.И. Уберман², О.И. Юрченко³

¹ Национальный университет гражданской защиты Украины
ул. Чернышевского, 94, Харьков, Украина, 61023, alex.vasyukov@gmail.com

² Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем
ул. Бакулина, 6, Харьков, Украина, 61666.

³ Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков, Украина, 61023

Поступила: 23 сентября 2013 г / Принята к публикации: 06 февраля 2014 г.

На примере определения железа в сточных водах металлургического предприятия рассмотрены проблемы оптимального согласования методологии аналитической химии с требованиями законодательной метрологии и экологического нормирования при аналитическом контроле загрязнений объектов окружающей среды. Обсуждены методические и метрологические особенности отбора параллельных проб, подготовки проб сточных вод, способов определения валового содержания железа, его взвешенных и растворенных форм. Установлено, что концентрации растворенных форм железа в исследованных сточных водах не превышают рыбохозяйственных нормативов и колеблются в узких пределах от 0.028 до 0.064 мг/л, что в 4...40 раз меньше валового содержания железа. Для контроля содержания железа в сточных водах наиболее приемлемым следует признать метод ААС, который позволяет определять суммарную (общую) концентрацию железа (II) и железа (III).

A.E. VASYUKOV, V.M. LOBOYCHENKO, V.I. UBERMAN, O.I. YURCHENKO. ANALYTICAL CONTROL OF WASTEWATER ON THE IRON CONTENT ON THE RESULTS OF AAS AND VOLTAMMETRY. *Problems of optimal conformance of methodology of analytical chemistry with the requirements of regulatory metrology and ecological regulation under the analytical monitoring of environmental pollutions have been considered at the example of determination of iron in drain waters. Methodic and metrological characteristics of selection of duplicate samples, drain water sample preparation, method of determination of iron bulk composition its suspended and dissolved forms were discussed. It has been established that concentrations of dissolved forms of iron in investigated drain waters don't exceed commercial fishing standard and and that their range from 0.028 to 0.064 mg/l that is 4...40 times smaller than bulk composition of iron. AAS method which allows determining total concentration of iron (II) and iron(III) should be admitted as acceptable for control of iron content of drain waters.*

Ключевые слова: аналитический контроль сточных вод, растворенные формы железа, валовое содержание железа, вольтамперометрия, ААС, пробоподготовка, экологическое нормирование, законодательная метрология, химический анализ

Keywords: Analytical control of wastewater, dissolved forms of iron, the total content of iron, voltammetry, AAS, sample preparation, environmental regulation, legal metrology, chemical analysis

Значение аналитического контроля сточных и природных вод постоянно возрастает с увеличением числа чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера, нарушений законодательства по охране и рациональному использованию водных ресурсов.

Количественно такие нарушения оцениваются в виде ущерба, нанесенного государству [1, 2], размер которого пропорционален массе сверхнормативного сброса i -го загрязняющего вещества (M_i , г) в водный объект со сточными водами, которая рассчитывается по формуле:

(1)

где: V – расход сточной воды, м³/час; T – длительность сверхнормативного сброса, час; $C_{с.факт.}$ – средняя фактическая концентрация загрязняющего вещества в сточной воде, г/м³; $C_{доп.}$ – разрешенная для сброса концентрация загрязняющего вещества, г/м³.

Если объем загрязненной воды и длительность сверхнормативного сброса могут определять специалисты разных профессий, то с концентрациями загрязняющего вещества не все так однозначно. Аналитики ее определяют в виде концентрации аналита, метрологи предлагают измерять в виде массовой концентрации загрязняющего вещества, а представители государственных контролирующих органов (экологи) пы-

таются оценить превышение концентрации аналита или массовой концентрации загрязняющего вещества над экологическим нормативом, значение которого (допустимая концентрация) зависит от вида водопользования.

В настоящей работе сделана попытка по литературным данным оценить состояние аналитического контроля промышленных стоков под влиянием законодательной метрологии и показать на примере анализа сточных вод металлургического предприятия ОАО «АрселорМиттал Кривой Рог» на содержание железа особенности интерпретации полученных результатов экологами при нормировании содержания (концентрации) железа в природных и сточных водах.

Состояние вопроса

1. Нормирование содержания железа в сточных и природных водах.

Объект исследований: рыбохозяйственный или хозяйственно-питьевой водный объект.

Предмет исследований: природные и сточные воды, содержание в них загрязняющего (нормируемого) вещества – железа на уровне фоновых содержаний или предельно допустимых концентраций (ПДК).

Основная задача:

- для разработчиков экологических нормативов это установление двух видов экологических нормативов: ПДК максимально допустимого содержания и предельно допустимый сброс (ПДС) железа [3, 4];

- для экологов: заключение о превышении или не превышении ПДК или ПДС железа в воде.

Базовыми показателями в системе расчёта ПДС являются ПДК или фоновые концентрации химических веществ. С позиций аналитической химии перечни ПДК должны содержать наименования веществ в водной среде, содержание которых может быть установлено как нормативное и аналитически определено. Но существующие перечни ПДК этому не отвечают [5, 6]. В них приведено большое количество технических препаратов без расшифровки входящих в них химических соединений. Почти во всех случаях не указан основной загрязняющий компонент, подлежащий контролю. Несмотря на это, системы экологического нормирования ПДК в настоящее время в Украине являются обязательными.

Содержание железа в воде нормируется в виде ПДК для двух видов водопользования: хозяйственно-питьевого (ПДК_{хоз.-пит.}) и рыбохозяйственного (ПДК_{рыб.-хоз.}) [7, 8]. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала природных и сточных вод железо существует в виде двух- и трехзарядных ионов и может быть одновременно во многих формах [9, 10]:

1) в истинно растворенном состоянии;

2) в виде коллоидной системы вследствие пептизации гидроксида железа;

3) в виде комплексных соединений с неорганическими лигандами;

4) в виде комплексных соединений с органическими лигандами;

5) в различных суспендированных в воде твердых частицах.

Многочисленные натурные исследования показывают, что основными формами миграции железа в поверхностных пресных водах являются взвешенные и коллоидные формы, достигая 95-97 % валового содержания в речных водах и на 10-30 % меньше в водах озер и водохранилищ. Значительная часть растворенного в воде железа мигрирует в виде золя под защитой коллоидного органического вещества. Эти особенности миграции железа не всегда учитывают при нормировании его содержания в воде водных объектов разных видов водопользования.

История появления рыбохозяйственных нормативов связана с выходом Правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами и Методических указаний по их применению [11, 12]. Вначале ПДК_{рыб.-хоз.} были разработаны только для FeSO₄ по токсикологическому лимитирующему показателю вредности (ЛПВ) – 0.1 мг/л (дополнительный перечень №1 к приложению 3 Правил [11]) и это подчеркнуто в Справочнике на с.53, который вышел в 1988 г [13]. В Украине продолжают действовать экологические нормативы, утвержденные до 1991 года.

В Российской Федерации принята новая редакция перечня рыбохозяйственных нормативов [14]. ПДК_{рыб.-хоз.} железа установлена для всех растворимых в воде форм, сумма концентраций которых не должна превышать 0.1 мг/л (табл. 1). Это существенное отличие от первоначального смысла ПДК_{рыб.-хоз.} железа. На первых этапах указывалось вещество, по которому устанавливали его ПДК_{рыб.-хоз.}, что говорило о степени окисления металла и определяло токсичность поллютанта [15].

Согласно требованиям методических указаний [15] при установлении ПДК_{рыб.-хоз.} необходимо было получить информацию о стабильности и поведении токсиканта, в нашем случае железа(II), в природной воде. Для этого требовалась соответствующая методика определения именно железа(II) в исследуемой воде. Тогда химику-аналитику понятно, какую форму представляет собой аналит, чтобы ее сохранить на стадиях отбора и подготовки проб.

В случае, когда ПДК представляет собой сумму концентраций всех растворимых в воде форм железа, и на стадии отбора проб нет задачи сохранять эти формы, то на первый план химического анализа выходят стадии подготовки пробы и измерения. На стадии подготовки проб все формы железа переводят, как правило, в одну химическую форму, которая часто и не содержится в природных и сточных водах.

Таблица 1. ПДК_{рыб.-хоз} железа в воде [14]

№ п/п	Вещество	ЛПВ	ПДК, мг/л	Класс опасности	Метод анализа/ Контролируемый показатель
367	Железо Fe <1>	токс.	0.1	4	ИСП/ААС
368	Железооксидный пигмент желтый (ГОСТ 18172-72) Fe ₂ O ₃	токс.	0.5 (по веществу) 0.1 (в пересчете на Fe)	4	ИСП/ААС (по Fe ⁺³)
369	Железооксидный пигмент красный (марка КБ) Fe ₂ O ₃	сан.- токс.	0.5 (по веществу) 0.1 (в пересчете на Fe)	4	ИСП/ААС (по Fe ⁺³)

Примечание. <1> Подразумеваются все растворимые в воде формы.

В этом случае аналитическая форма важна для стадии измерения, хотя она может и не иметь никакого отношения к токсичным свойствам природных и техногенных форм железа.

В большинстве вариантов подготовки проб переводят все формы железа в Fe(II) или Fe (III), что позволяет использовать различные методы химического анализа. Для определения всех растворимых в воде форм железа рекомендуют методы ИСП или ААС [14], которые позволяют определять сумму железа(II) и железа (III).

Таким образом, нормирование концентрации железа(II) в воде рыбохозяйственных водоемов превратилось в нормирование содержания железа общего, всех растворимых в воде его форм, что существенно упростило аналитический контроль природных и сточных вод, но привело к потере первоначального смысла ПДК_{рыб.-хоз} и возможности контролировать токсичные для гидробионтов формы металла.

Контроль соблюдения экологических нормативов осуществляют путем отбора контрольных проб воды и предоставления их в аналитические лаборатории. Чаще всего отбирают произвольно (в отношении времени и/или места) контрольную (разовую) пробу из объема исследуемой воды [16], что важно в случае установления фактов нарушения экологических нормативов. Реже отбирают усредненную (составную) пробу – две или больше проб воды, смешанных в заданных пропорциях для получения усредненного результата. К сожалению, в нормативном документе [16] вопрос отбора параллельных проб не рассматривается. Учитывая существование железа одновременно в нескольких формах, которые находятся в динамическом равновесии, отбор таких проб на практике является сложной задачей.

2. Аналитическое обеспечение

Объект исследований: проба природной или сточной воды.

Предмет исследований: концентрации железа(II) и железа(III), общее содержание растворенных форм железа, валовое содержание, погрешность или неопределенность анализа.

Основная задача: разработка методик анализа различных объектов на содержание железа, оценка их метрологических характеристик.

В данной работе *аналитический контроль объекта* рассматривается в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52361-2005 [17] как определение химического состава объекта аналитического контроля (сточные воды) с последующим оценением соответствия объекта установленным требованиям (ПДК).

Химический анализ, как правило, проводится аналитиками и включает четыре этапа: (1) отбор проб, (2) подготовку проб, т.е. преобразование контролируемого вещества в необходимую аналитическую форму, (3) измерение аналитического сигнала и (4) вычисление результата. Результат химического анализа вод на содержание железа зависит от матрицы исследуемой воды. Это приводило и приводит к разработке множества методик определения железа в различных водах, в каждой из которых описаны все этапы и условия анализа. Поэтому полученные метрологические характеристики (погрешность, воспроизводимость, правильность, нижняя граница и диапазон определяемых содержаний), имеют смысл только для данного конкретного способа.

Аналитический контроль сточных вод имеет пятый этап или отдельную стадию по составлению заключения о соответствии или несоответствии сточных вод требованиям экологических нормативов. Он, как правило, выполняется экологами по результатам химического анализа.

Число аналитических форм железа ограничено: в фотометрическом методе с сульфосалициловой кислотой - это железо(III) и железо(II) в зависимости от pH раствора; с о-фенантролином, α, α'-дипиридиллом - это железо(II); в комплекснометрии- это железо(III); в методах ААС и ИСП - это сумма железа(II) и железа(III), т.е. железо общее или суммарное [10, 18].

В случае нормирования содержания железа общего (точнее суммы концентраций всех растворенных форм железа в воде) основная задача при аналитическом контроле сточных вод на стадии отбора проб состоит в отделении взвешенных веществ. Процесс фильтрования проб включен в последние нормативные документы по от-

бору проб [19, 20]. Достаточно привести выдержку из ДСТУ ISO 5667-3-2001 [21] (табл. 2), чтобы убедиться в однозначности действий при отборе проб сточных и природных вод для определения в них концентраций растворенных и взвешенных форм железа.

3. Законодательное метрологическое обеспечение

Объект исследований (измерений): железо, концентрация которого в природной или сточной воде характеризуется измеряемой физической величиной – молем или массой.

Предмет исследований: результаты измерений с многократными наблюдениями.

Основное условие: обязательное соблюдение технических и юридических требований по применению физических единиц (моль, масса), эталонов, методов и средств измерений, направленных на обеспечение единства и необходимой точности измерений.

В соответствии с Законом Украины “О метрологии и метрологической деятельности” от 1998 г. [22] и новой редакции этого закона, принятой в 2003 г., концентрацию загрязняющего химического вещества (железа) следует контролировать с помощью аттестованных методик выполнения измерений (МВИ).

Термин «методика выполнения измерений» в общей аналитической терминологии появился в конце 80-х годов прошлого столетия [23] и закреплен в межгосударственном стандарте [24]. Термин «результат анализа» используют ученые-аналитики, работающие в условиях, не требующих обязательного соблюдения терминологии нормативных документов. Однако работники отраслевых институтов, заводских лабораторий и санитарно-эпидемиологических станций результат анализа обязаны называть результатом измерения.

Таким образом, если аналитический контроль сточных вод на содержание железа включает 5

стадий, то 4 из них являются «неизмерительными» [25]. Поэтому с точки зрения химиков-аналитиков корректнее использовать термин «результат анализа», а не «результат измерения», подчеркивая тем самым, что погрешность получаемого результата является следствием множества операций, включенных в методику анализа, а не только (и не столько!) измерения аналитического сигнала [23].

Основой при аттестации МВИ является ГОСТ 8.010 [24], который рекомендует ГОСТ 8.207-76 [26] для статистической обработки результатов многократных наблюдений, принадлежащих нормальному распределению. Таким образом, для аттестации МВИ массовой концентрации железа в сточных водах необходимо иметь параллельные пробы.

ГОСТ Р 52361-2005 [17] вводит понятия *единичное определение*: однократное проведение всей последовательности операций, предусмотренной методикой анализа объекта аналитического контроля и *параллельное определение*: серия единичных определений, выполненных в условиях повторяемости.

Возникает вопрос, на каком этапе химического анализа (отбор проб, их подготовка или измерение) сточных вод на содержание железа должны появиться параллельные пробы? Согласно ГОСТ Р 52361-2005 [17] параллельные пробы должны пройти все операции, предусмотренные методикой. Отбор параллельных проб сточных и природных вод для их контроля на содержание железа являются сложной технической задачей. Об этом в МВИ [26] умалчивают (хотя результат анализа рекомендуют вычислять как среднее из двух параллельных измерений), или ссылаются на ГОСТ Р 51592-2000 [20], где, согласно п. 3.5, объем взятой пробы должен соответствовать установленному в МВИ на метод определения конкретного показателя с учетом количества определяемых показателей и возможного проведения повторных исследований.

Таблица 2. Состав операций пробоотбора вод для химического анализа на содержание металлов [21]

Исследуемый параметр	Тип посуды	Способ консервации	Место выполнения анализа	Максимальное рекомендованное время консервации перед анализом	Комментарии
Алюминий растворенный ¹⁾	Пластики	Фильтрация на месте. Подкисление фильтрата до pH < 2	Лаборатория	1 месяц	Растворенный ¹⁾ и тот алюминий, который содержат взвешенные вещества, можно определять из одной пробы
Общее содержание		Подкисление до pH < 2			

Примечание. ¹⁾Растворенные формы: убедитесь, что раствор пропустили через фильтр с размером пор 0.45 мкм.

В случае природных и сточных вод можно отобрать единичную (разовую) пробу и далее провести ее подготовку в зависимости от цели анализа. При определении валового содержания железа подготовка пробы заключается в ее подкислении до $pH = 2$, а при определении суммы растворенных форм (железа общего) пробу фильтруют. В обоих случаях получают гомогенный раствор, а параллельные пробы в этом случае возникают путем деления большого объема единичной пробы на ряд проб меньшего объема. Измерения концентраций железа в этих «параллельных» пробах не дают возможность оценить погрешность этапов отбора и подготовки проб.

Таким образом, при аналитическом контроле сточных вод на содержание железа можем получить результат однократного измерения в единичной пробе, отобранной один раз в конкретный момент времени [27].

ГОСТ 27384 [28] регламентирует требования к нормам погрешности измерения состава и свойств вод. В случае концентрации железа в воде на уровне ПДК = 0.1 мг/л допустимая погрешность методики не должна превышать 25 %.

По этому стандарту [28] погрешности начинали суммироваться с момента поступления проб на анализ в лабораторию, а ошибки, связанные с отбором проб, их хранением и транспортировкой, которые нередко составляют до 90% общей погрешности [29, 30], не учитывались. Очень часто по этой причине тщательно выполненный в лаборатории анализ проб воды не отражает экологическое состояние исследуемого природного объекта. В ДСТУ ГОСТ 27384:05 отсутствует отнесение погрешностей к уже отобраным пробам воды и, следовательно, установленные здесь нормы включают погрешности отбора и подготовки проб. Таким образом, химики-аналитики определяют реальную погрешность химического анализа, метрологи устанавливают допустимую погрешность МВИ, а зачем она нужна экологам, если п. 4.2 [28] гласит – «...для принятия решений по оценке превышения установленных нормативов качества вод (например, ПДК) к рассмотрению принимают результаты измерений без учета значений приписанных характеристик погрешности измерений». Эта запись ставит под сомнение необходимость разрабатывать более точные методики. Если бы при расчете платежей или ущербов учитывали не только концентрацию загрязняющего вещества, но и погрешность измерений, то это стало бы экономическим двигателем в развитии метрологического обеспечения химического анализа природных и сточных вод.

Количество аттестованных МВИ массовых концентраций железа в различных водах достаточно большое. В Российской Федерации их 10: две – с использованием метода ААС, три – рентгенофлуоресцентного, две – фотометрического и по одной - АЭС с ИСП, люминесцентного, вольтамперометрического методов [31].

В Украине были разработаны две фотометрические МВИ массовой концентрации железа [26, 32]. К сожалению, фотометрические реакции не являются селективными, мешающее влияние оказывают многие ионы металлов, другие неорганические ионы и органические вещества. Для устранения их влияния предлагается специальная подготовка проб. Рекомендуют [33] измерения проводить в условиях, при которых все влияющие величины, в том числе и концентрации мешающих компонентов, поддерживают в пределах номинальных значений. Поэтому каждому предприятию, в зависимости от специфики производства, следует разрабатывать и аттестовывать собственные МВИ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Единичные пробы производственных и сточных вод объемом 1.0 л были отобраны в сентябре в 8 контрольных створах с целью определения в них валового содержания и концентрации растворенных форм железа.

Точки отбора проб: отстойник № 1 (СПЦ-1 и блюминг-1), отстойник № 2 (СПЦ-2 и блюминг-2), отстойник № 3 (СПЦ-2 и блюминг-2), отстойник № 4 (прокат № 3), общий сброс в пруд № 1 от отстойников блюмингов и СПЦ, обводной канал у галереи на ДП₅, перелив воды из буферной емкости в обводной канал, обводной канал в выпуск № 4 (граница с территорией ЮГОКа).

Каждую единичную пробу на месте делили на две равные части. Пробы с нумерацией от 1 до 8 не консервировали, а с нумерацией от 1-1 до 8-1 консервировали путем добавления в каждую из них двух мл концентрированной азотной кислоты до $pH 2$.

Пробы 1-8 объемом 250 мл фильтровали через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и концентрировали упариванием до объема 50 мл. Параллельные пробы получали путем деления подготовленных проб на пробы меньшего объема.

Вольтамперометрические определения Fe(III) проводили по методике [34] на универсальном полярографе ПУ-1 с ртутным капаящим электродом с $t = 3.0$ с и $m = 1.52$ мг/с. Использовали перемантоковый режим, наиболее широко используемый в аналитической практике контролируемых органов. В качестве фонового электролита использовали буферный раствор цитрата калия 0.4 М, 0.1 М ЭДТА и 0.1 М HCl.

Валовое содержание железа определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре С-115-М1, используя лампу с полым катодом на железо [35]. Анализ проводили в пламени ацетилен-воздух при оптимальных параметрах: $\lambda = 248.3$ нм, ФЭУ = 1.5 кВ, сила тока $I = 7.5$ мА, ширина щели монохроматора – 0.1 нм. В качестве электролита использовали раствор азотной кислоты.

Во всех случаях для градуировки использовали государственный стандартный образец составов растворов Fe(III) – ДСЗУ 022.38-96.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты анализа 18 подготовленных проб воды на содержание железа рассчитывали в соответствии с рекомендациями для аттестованных методик, как среднее из двух параллельных определений (табл. 3).

Концентрация растворенных форм железа в исследованных пробах воды, отфильтрованных через фильтр с порами 0.45 мкм, а затем подкисленных до pH 2, колеблется в узких пределах от 0,028 до 0,064 мг/л и не превышает ПДК_{рыб.-хоз.}

При этом в пробе № 7 (место отбора – сброс воды из буферной емкости в обводной канал) концентрация составляла 0.038 мг/л (0.38 ПДК_{рыб.-хоз.}) (см. табл. 3). Это указывает на наличие буферной емкости (ПДК_{рыб.-хоз.} – 0.038 = 0.062 мг/л) для растворенных форм железа, что очень важно для расчета ПДС.

Как следует из представленных данных, найденные концентрации железа в одной и той же единичной пробе сточной воды в зависимости от наличия стадий консервирования и подготовки пробы могут различаться в 4 - 40 раз. Массовая доля растворенных форм железа в исследованных сточных водах зависит от валового содержания железа – с уменьшением валового содержания массовая доля растворенных форм возрастает с 2 - 4% до 10 - 25 % (см. табл. 3).

Это подтверждает литературные данные о том, что не только в природных [9, 31], но и в

сточных водах основная часть железа находится в составе взвешенных частиц.

Как известно, термин «погрешность» применяется только для сравнения результата измерения некоторой физической величины с ее действительным значением. Поэтому с аналитической точки зрения нельзя сравнивать результаты наших методов и говорить, что относительная погрешность результатов вольтамперометрического определения железа в области концентраций 0.1 – 0.5 мг/л к результатам атомно-абсорбционного определения не превышает ± (30–40) % (табл. 4).

При высоких концентрациях железа в исследуемых пробах результаты вольтамперометрического определения в 2-3 раза превышают данные атомно-абсорбционного анализа. Из-за ограниченного объема анализируемой пробы причину таких расхождений установить не удалось, например, с помощью метода стандартных добавок. Известно, что при условии выполнения анализа разными методиками одной и той же серии проб в рамках каждого метода погрешность измерения не должна превышать 5%. Значительные расхождения результатов анализа в ВА и ААС методиках с высокой долей вероятности могут быть связаны с различной подготовкой проб.

В случае атомно-абсорбционного определения общего железа анализ проводят в узком диапазоне концентраций от 0.1 до 1.0 мг/л, поэтому исследуемые пробы разбавляли фоновым электролитом. Вольтамперометрическая методика позволяет определять железо(III) в широком диапазоне концентраций от 0.04 мг/л до 50 мг/л в пробах без разбавления.

Таблица 3. Результаты химического анализа производственных, оборотных и технологических вод на содержание железа методом ААС

№ пробы	Место отбора проб	Найдено Fe, мг/л		Массовая доля растворенных форм Fe, %	pH	Цветность, градус
		валовое содержание	растворенные формы			
1	Отстойник №1		0.064	2.5	8.9	17
1-1		2.51				27
2	Отстойник №2		0.052	3.4	9.1	11
2-1		1.53				25
3	Отстойник №3		0.064	4.5	8.9	10
3-1		1.43				25
4	Отстойник №4		0.054	2.3	8.1	15
4-1		2.31				18
5	Сброс в пруд №1 из отстойников		0.042	4.0	8.8	12
5-1		1.04				13
6	Обводной канал у галереи		0.023	23.0	9.7	8
6-1		0.10				8
7	Перелив воды в обводной канал		0.037	10.0	7.3	10
7-1		0.37				11
8	Обводной канал в пункте №4		0.028	25.5	7.3	9
8-1		0.11				10

Таблица 4. Сопоставление результатов атомно-абсорбционного и вольтамперометрического определения железа в сточных и поверхностных водах

№ пробы	Метод				Относительное расхождение*, %
	ААС		ВА		
	найдено Fe, мг/л не фильтр.	фильт.	найдено Fe(III), мг/л не фильтр.	фильт.	
1		0.32		0.24	-25
1-1	2.5		4.3		+72
2		0.26		0.34	+31
2-1	1.5		2.9		+93
3		0.32		0.40	+25
3-1	1.4		2.7		+93
4		0.27		0.30	+11
4-1	2.3		6.8		+195
5		0.21		0.20	-5
5-1	1.1		2.0		+82
6		0.12		0.07	-42
6-1	0.10		-		
7		0.19		0.16	-16
7-1	0.37		0.53		+43
8		0.14		0.16	
8-1	0.11		0.25		+127

Примечание. * - за 100 % принят результат определения железа по методу ААС

Вернемся к формуле 1 и введем понятие удельная масса сверхнормативного сброса *i*-го загрязняющего вещества (M_i^{yd} , г/м³·час) – масса загрязняющего вещества, которая поступает со сточной водой в водный объект в течение 1 час при расходе 1 м³/час.

Рассчитаем значение M_i^{yd} для случая аварийного сброса сточных вод из отстойника №1 в водный объект рыбохозяйственного назначения по формуле:

$$M_i^{yd} = (C_{с.факт.} - ПДК_{рыб.-хоз.}) = (C_{с.факт.} - 0.1) \quad (2)$$

Из полученных данных химического анализа сточной воды на содержание железа (см. табл. 3) следует, что выполнение пятого этапа аналитического контроля может привести к получению двух значений M_i^{yd} в зависимости от выбранной концентрации железа в сточной воде.

В том случае, когда химический анализ включает фильтрование пробы ($C_{факт} = 0.064$ г/м³) сверхнормативный сброс отсутствует. В противном случае: $M_i^{yd} = (2.51 - 0,1) = 2.41$ г/м³·час, что может приводить к многотысячным суммам экологического ущерба.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Состояние аналитической химии сточных вод обеспечивает качество их аналитического контроля на содержание нормируемых веществ с помощью методик выполнения измерений на уровне экологических нормативов при обязательном условии проведения работ в сфере дей-

ствия законодательной метрологии. Сумма экологического ущерба при нарушении законодательства в области охраны и рационального использования водных ресурсов зависит не только от правильности химического анализа, но и от условий экологического нормирования загрязняющих веществ.

2. Жесткие требования законодательной метрологии к использованию при аналитическом контроле только аттестованных методик без учета погрешности измерений ограничивают развитие химической метрологии. Следует отметить, что из пяти стадий аналитического контроля четыре являются «неизмерительными». Существуют трудности в соблюдении требований законодательной метрологии при разработке и аттестации МВИ массовой концентрации железа в различных типах вод в связи со сложностью отбора параллельных проб и вычисления погрешности стадий отбора и подготовки проб химического анализа.

3. Совершенствование экологического нормирования от контроля ионных форм металлов в воде рыбохозяйственных водоемов к определению суммы растворенных форм и валового содержания привело в утрате первоначального смысла нормирования токсичных для гидробионтов форм. Поэтому в настоящее время для контроля валового содержания и суммы концентраций растворенных форм железа аналитическая химия рекомендует методы ААС и ИСП.

4. Валовое содержание железа в производственных и сточных водах металлургических предприятий достигает нескольких миллиграмм в литре (25 ПДК), что можно определить в иссле-

дуемой пробе сточной воды при ее подкислении до pH 2. Концентрации растворенных форм железа в исследованных сточных водах колебались в узких пределах от 0.028 до 0.064 мг/л, что в 4...40 раз меньше его валового содержания.

5. В случае проведения аналитического контроля химический анализ проб сточных вод на содержание железа или других металлов, содержание которых нормировано в виде суммы всех растворенных форм, предлагается проводить с

использованием двух параллельных проб, одна из которых фильтрованная, а другая подкислена до pH=2.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают глубокую признательность и благодарность рецензентам за полезные предложения и ценные замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методика розрахунку розмірів відшкодування збитків, заподіяних державі внаслідок порушення законодавства про охорону та раціональне використання водних ресурсів, Затверджено наказом Міністерства охорони навколишнього природного середовища України 20.07.2009 № 389. *Офіційний вісник України*. 2009, 63, С. 128.

2. Методика оцінки збитків від наслідків надзвичайних ситуацій техногенного і природного характеру. Затверджено постановою Кабінету Міністрів України від 15.02.2002 р. № 175. *Офіційний вісник України*. 2002 р., 8, С. 170.

3. Інструкція про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів (ГДС) речовин у водні об'єкти із зворотними водами. К.: Мінприроди України, 1994. 89 с.

4. Порядок розроблення і затвердження нормативів гранично допустимого скидання забруднюючих речовин та перелік забруднюючих речовин, скидання яких нормується. Затверджено постановою Кабінету Міністрів України від 11.09.1996 р. № 1100. Зібрання постанов Уряду України, 1996, 17. С. 490.

5. Хейфец Л.Я., Кравченко М.С., Осыка В.Ф., Кочуровская Г.Г. Нормирование и контроль качества вод. *Вод. ресурсы*. 1988, 2. 122 - 129.

6. Васюков А.Е., Бланк А.Б. Химические аспекты экологической безопасности поверхностных водных объектов. Харьков: «Институт монокристаллов», 2007. 256 с.

7. ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми та правила «Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною». Затверджені наказом Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010. *Офіційний вісник України*. 2010, 51, 99 с.

8. СанПіН № 4630–88. Охрана поверхностных вод от загрязнения. Москва: Министерство здравоохранения СССР, 1988. 86 с.

9. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеиздат, 1986. 270 с.

10. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

11. Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. Утверждены Минводхозом СССР, Минздравом СССР, Минрыбхозом СССР 16 мая 1974. М.: 1975.

12. Методические указания по применению правил охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами. Утверждены приказом Минздрава СССР от 10.07.80 № 2083-80, приказом Минводхоза СССР от 25.06.1982 г. №13-2-05/625, 1982. 81 с.

13. Науменко Л.Е., Яковенко Д.И., Коробко В.Г. Справочник инспектора рыбоохраны. К.: Урожай, 1988. 312 с.

14. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. Приказ Госкомрыболовства РФ от 28.04.99 г. № 96.

15. Методические рекомендации по установлению предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. М: ВНИРО, 1985. 87 с.

16. ДСТУ ISO 5667-10-2001 Якість води. Відбирання проб. Частина 10. Настанови щодо відбирання проб стічних вод (ISO 5667-10:1992, IDT). К.: Держстандарт України, 2002. 36 с.

17. ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический Термины и определения. М.:Стандартинформ, 2005. 18 с.

18. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. Т. 1 и 2. М.: СЭВ, 1987. 2217 с.

19. ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. М.: ИПК Издательство стандартов, 1998. 23 с.

20. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 31 с.
21. ДСТУ ISO 5667-3-2001 Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанови щодо зберігання та поводження з пробами (ISO 5667-3:1994, IDT). К.: Держстандарт України, 2002. 39 с.
22. Закон України «Про метрологію та метрологічну діяльність» від 11.02.1998 р. № 113/98-ВР. *Офіційний вісник України*. 1998, 9. С. 39.
23. Нейман Е.Я. Терминология современной аналитической химии и её формирование. *Журн. аналит. химии*. 1991, 46(2), 393 – 405.
24. ГОСТ 8.010-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Основные положения. К.: Госстандарт Украины, 2002. 23 с.
25. Кадис Р.Л. Измерение аналитического сигнала или измерение содержание аналита? *Журн. аналит. химии*. 2013, 68(3), 393 – 405.
26. МВВ № 081/12-0175-05 «ПОВЕРХНІВІ, ПІДЗЕМНІ та ЗВОРОТНІ води. Методика виконання вимірювань масової концентрації заліза загального фотоколориметричним методом з роданідом». Харків: УкрНДІЕП, 2005. 21 с.
27. РМГ 29-99. Метрология. Основные термины и определения. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000. 64 с.
28. ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств. М.: Издательство стандартов, 1987. 16 с.
29. Антонович В.П. Мифы и рифы в обеспечении правильности определений химического состава веществ. Тези доп. науково-практ. конф. «Хімічна метрологія: проблеми забезпечення єдності вимірювань. ХІММЕТ-І-2001». Київ, 2001, 29 – 32.
30. Кузьмин Н.М. Экоаналитический мониторинг. *Журн. аналит. химии*. 1999, 54(9), 902 – 908.
31. Зимонин Д.В., Бурнакина Г.В., Бондарева Л.Г., Жижаев А.М., Рубайло А.И. Определение железа в поверхностных и питьевых водах Красноярского региона методами вольтамперометрии. *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. 2012, 5 (2). 198 - 208.
32. КНД 211.1.4.040-95. «Методика фотометричного визначення заліза(III) та заліза(II) з сульфосаліциловою кислотою в стічних водах». К.: Мінекобезпеки України, 1995. 12 с.
33. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.
34. Васюков А.Е., Гарбуз А.Г. Вольтамперометрическое определение Fe(III) в сточных водах. *Вісн. Харк. націон. ун-ту*, 2008, № 771, *Хімія*, Вип. 16 (39), 147 – 151.
35. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Навчальний посібник. Севастополь: «Вебер», 2003. 308 с.