

Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 1 -

ЗАНЯТИЕ СЕМИНАРСКОГО ТИПА № 4

TEMA: «Отбор проб сточных вод и определение органолептических и физико-химических свойств воды»

МОТИВАЦИЯ

В настоящее время неуклонно растут объемы поступления загрязняющих веществ в водные объекты. Наибольшее количество загрязнителей поступает в гидросферу от объектов нефтеперерабатывающей, целлюлозно-бумажной, металлургической и химической промышленности. Причиной химических загрязнений водных объектов обычно является сброс неочищенных или недостаточно очищенных сточных вод. Анализ сточных вод – одна из важных областей эколого-гигиенического контроля. Это обусловлено тем, что сточные воды имеют сложный состав, широкий интервал концентраций примесей, изменчивость состава из-за нестабильности сточных вод во времени.

В экологических лабораториях химико-фармацевтических предприятий наиболее часто используют классические химические методы, фотоэлектроколориметрию, спектрофотометрию в УФ и видимой областях спектра, органолептические, физические и некоторые другие методы. Уделяется внимание использованию экспрессных тест-систем. В последние годы для наблюдения за состоянием гидросферы все чаще применяются дистанционные методы с использованием авиации, аппаратуры спутников и околоземных космических станций.

ЦЕЛЬ ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ: изучить методы отбора и консервирования сточных вод, ознакомиться с органолептическими, химическими, физическими и физико-химическими методами анализа, познакомить с методикой установления норматива предельно допустимых сбросов и научить оценивать необходимость использования дополнительных методов обработки стоков.

ПЕРЕЧЕНЬ ЛИТЕРАТУРЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ПРАКТИЧЕСКОМУ ЗАНЯТИЮ

- 1. Стадницкий Г.В. Экология [Электронный ресурс] / Стадницкий Г.В. . СПб. , 2007 . Режим доступа: http://www.studentlibrary.ru/
- 2. Коробкин В.И. Экология и охрана окружающей среды: учебник / Коробкин В.И., Передельский Л.В. М.: Кнорус, 2013. -336 с.
- 3. Методическая разработка практического занятия по теме: **«Отбор проб сточных вод, определение органолептических и физико-химических свойств воды»** Составитель: доцент, к.м.н. Т.Л. Яцышена. доцент, к.м.н. Г.П. Герусова, ассистент, к.м.н. Н.В. Чернова, 2014 г.

ТРЕБОВАНИЯ К СТУДЕНТУ

- 1. Внешний вид: халат, сменная обувь.
- 2. Наличие рабочей тетради для оформления протокола практической работы, непрограммируемого калькулятора, планшета.

ВОПРОСЫ, РАЗБИРАЕМЫЕ ПО ТЕМЕ ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ:

- 1. Основные методы анализа сточных вод.
- 2. Отбор проб сточных вод. Консервация.
- 3. Органолептические и некоторые физические методы анализа сточных вод.



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 2 -

- 4. Химические и физико-химические методы анализа сточных вод.
- 5. Методы очистки сточных вод.

ФОРМИРУЕМЫЕ КОМПЕТЕНЦИИ:

ОК-1, ОК-4 ОПК-1, ОПК-3, ОПК-5 ПК-14, П-16, ПК-20, ПК-22

ПЕРЕЧЕНЬ ЗНАНИЙ И ПРАКТИЧЕСКИХ УМЕНИЙ

После освоения темы студент должен знать: Знать методы определения загрязнителей в водной, воздушной и почвенной средах.

После освоения темы студент должен уметь: организовывать и осуществлять методы отбора проб воздуха и воды; владеть методами определения органолептических, физико-химических показателей сточных вод.

ЗАДАНИЕ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ВНЕАУДИТОРНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА ПО ТЕМЕ ПРАКТИЧЕСКОГО ЗАНЯТИЯ:

По индивидуальному заданию преподавателя осуществить поиск информации по темам:

- 1. Экологические последствия загрязнения гидросферы.
- 2. Источники и характер техногенно-антропогенных воздействий на окружающую среду.
- 3. Потенциал водных ресурсов региона.

Изучить: 1.Главу 4 учебника «Экология и охрана окружающей среды: учебник / Коробкин В.И., Передельский Л.В. – М.: Кнорус, 2013. -336 с».

2. Методическую разработку практического занятия по теме: **«Отбор проб сточных вод и определение органолептических и физико-химических свойств воды»** для студентов, **обучающихся по направлению подготовки** 33.05.01 Фармация (специалитет), **квалификация выпускника** – провизор. Латышевская Н.И., Яцышена Т.Л., Беляева А.В. - 2016.- 12c.

Повторить материал лекции №5 «Основные виды антропогенных воздействий на атмосферу, гидросферу и литосферу и биотические сообщества. Экологические ресурсы лекарственных растений северо-западного Прикаспия (на модели Волгоградской области). Мониторинг качества систем биосферы. Использование и охрана ресурсов природных сред»

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ:

Расписать основные нормативы, характеризующие органолептические и физические характеристики сточных вод, химические и физико-химические методы анализа сточных вод.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ РАБОТА СТУДЕНТОВ НА ЗАНЯТИИ

1. Обучающие тесты: ознакомившись с теоретическими принципами отбора сточных вод, выполните задание, предварительно получив вариант задания у преподавателя.

Получите вариант тестовых заданий у преподавателя. Ответьте на вопросы. Запишите ответы в таблицу (возможен выбор одного или нескольких ответов), по результатам обсуждения внесите в таблицу 6 замечания.

No	варианта	
J 12	Dabhania	



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 3 -

«Методы анализа сточных вод»

No	Ответ	Замечания
вопроса		
1		
2		
3		
4		
5		
6		
7		
8		
9		
10		
11		
12		
13		
14		
15		

2. Решение ситуационной профессионально-ориентированной задачи №
Задание: определите для каких целей используется водоисточник и выполните расчет предельно допустимого сброса (ПДС) загрязняющих веществ в водоемы, сформулируйте экологогигиеническое заключение и разработайте, в случае необходимости, перечень дополнительных мероприятий по очистке стоков.
Работу выполнил
Полнись преполавателя

СПРАВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ Отбор проб сточных вод. Консервация

Результаты анализа сточной воды будут правильными только в том случае, если проба для анализа отобрана верно. *Место отбора проб* выбирается в зависимости от цели контроля, характера выпуска сточных вод, а также в соответствии с технологической схемой канализации.

К местам отбора проб должен быть свободный доступ. При отборе проб сточных вод с помощью автоматических пробоотборников доступ к ним посторонних лиц должен быть исключен. Способ отбора пробы сточной воды зависит от цели, которая ставится перед исследователем.

Состав сточной воды обычно сильно колеблется и всецело зависит от технологического процесса производства, поэтому перед отбором пробы необходимо подробно изучить этот процесс и брать средние или



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 4 -

сред непропорциональные пробы в течение суток или нескольких суток в зависимости от условий спуска сточных вод, так как некоторые цеха спускают сточные воды не ежедневно и нерегулярно.

Если количество спускаемой воды более или менее постоянно, можно ограничиться только средними пробами. При нерегулярном спуске сточной воды составляют среднепропорциональные пробы, т. е. отбирают порции, пропорциональные объемам спускаемой сточной воды. И средние, и средне-пропорциональные пробы обычно берут в течение суток, сливая отдельные порции в большие, чисто вымытые бутыли. По истечении суток содержимое бутыли тщательно перемешивают и для анализа отливают часть жидкости (1—3 л) в чисто вымытую посуду. Если количество спускаемой воды непостоянно и ее спускают только в известные промежутки времени, это надо обязательно учитывать и согласовывать время и способы отбора проб с течением технологического процесса.

Для характеристики изменения состава воды отдельных стоков в различное время дня надо отбирать разовые пробы и определять в них отдельные компоненты, характерные для данного стока. Такие пробы следует брать через одинаковые промежутки времени, например через 1 ч, 2 ч, а иногда и через несколько минут (в зависимости от цели исследования) и тотчас же проводить анализ отобранной пробы.

Таким образом, *различают простую и смешанную пробы*. *Простая проба* характеризует состав воды в данный момент времени в данном месте. *Смешанная проба* характеризует средний состав воды за определенный промежуток времени в определенном объеме. Как было указано выше, ее получают смешением простых проб, взятых в одном и том же месте через определенные промежутки времени (усреднение по времени).

При проведении массовых анализов различают среднесменную, среднесуточную и среднепропорциональную суточные пробы. Среднесменная или среднесуточная проба готовится смешением равных по объему проб через равные промежутки времени. Среднепропорциональная проба готовится смешением объемов воды, пропорциональных объемам спускаемой сточной воды, отобранных через равные промежутки времени.

Сроки отбора проб должны устанавливаться с учетом режима расхода и состава сточных вод данного производства. Доступ к точкам сброса (колодцам) имеется на предприятии или за его пределами.

Для отбора сточных вод применяют устройства различного типа, которые должны обеспечивать сохранение химического состава исследуемой воды и гарантировать исключение элементов случайности при отборе проб. В качестве пробоотборных сосудов используют химически стойкие к исследуемой сточной воде стеклянные, фарфоровые и пластмассовые сосуды (с притертыми или плотно навинчивающимися крышками) вместимостью, обеспечивающей определение всех исследуемых компонентов. При использовании автоматического анализатора должны быть применены стационарные автоматические пробоотборники. Стеклянную посуду моют и обеззараживают хромовой смесью, тщательно отмывают от кислоты и пропаривают. Полиэтиленовую посуду споласкивают смесью ацетона и хлороводородной кислоты (1:1), несколько раз водопроводной водой, а затем дистиллированной.

Консервация. При длительном стоянии отобранной для, анализа пробы могут произойти существенные изменения в составе предназначенной для анализа воды, связанные с протеканием химических, физико-химических и биохимических процессов. Могут изменяться и органолептические свойства воды — запах, цвет, мутность, поэтому, если нельзя начать анализ воды сразу или в крайнем случае через 4 ч после отбора пробы, нужно консервировать пробу для стабилизации ее химического состава.

Универсального консервирующего средства не существует, поэтому пробы для анализа отбирают в несколько бутылей. В каждой из них на. месте отбора воду консервируют, добавляя различные консерванты, в зависимости от определяемого компонента.

Способы консервации и сроки анализа проб воды для некоторых показателей качества представлены в табл. 1.

Как следует из табл. 1, для определения некоторых показателей качества воды консервирование не допускается, например, при определении органолептических показателей (запах, цветность), а также рН, кислотности, хлоридов, сульфатов, активного хлора. Для многих показателей рекомендуется консервировать или охлаждать пробу. Охлаждение пробы до 4 °C приводит к замедлению биохимических процессов в про бах воды и, следовательно, к замедлению разрушения многих органических веществ.

Пробы для определения запаха, кислотности, ВПК, нефтепродуктов, фенолов отбирают в стеклянные бутыли.



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 5 -

Показатели качества воды	Способ консервации и количество консерванта на 1 л воды	Сроки анализа	Особенности отбора и хранения проб
Аммиак и ионы аммония	Не консервируют 2-4 мл хлороформа 1 мл H ₂ SO ₄	Не позже чем через 4 ч В течение 1 сут в течение 1-2 сут	Хранят при 4°C
Биохимическое потребление кислорода (БПК)	Не консервируют Не консервируют	Не позже чем через 3 ч Не позже чем через 24 ч	Отбирают в стеклянные бутыли Хранят при 4°C
Взвешенные вещества Водородный показатель (рН)	Не консервируют 2-4 мл хлороформа Не консервируют	Не позже чем через 4 ч В течение 1-2 сут При отборе пробы в течение 6 ч	Перед анализом взболтать То же При отборе сосуд заполняют доверху, чтобы не осталось пузырьков воздуха
Железо общее	Не консервируют 2-4 мл хлороформа 3 мл HN0 ₃ или HCI (до pH 2,0)	Не позже чем через 4 ч В течение 1 сут В течение 1-2 сут	
Запах	Не консервируют	При отборе пробы или не позже чем через 2 ч	Отбирают только в стеклянные бутыли
Кадмий	Не консервируют 3 мл HN0 ₃ или HCI (до pH 2,0)	В день отбора В течение 1 мес	Возможна адсорбция стенками бутыли
Кислород растворенный	Не консервируют	В течение 1 сут	Отбирают в стеклянные кислородные склянки, заполняя их доверху, чтобы не осталось пузырьков воздуха, и фиксируют на месте отбора пробы, прибавляя соответствующие реагенты
Кислотность	Не консервируют	При отборе пробы В течение 1 сут	Отбирают в стеклянную бутыль При отборе сосуд заполняют доверху, чтобы не осталось пузырьков воздуха; при транспортировке предохраняют от нагревания
Кобальт	Не консервируют 3 мл HN0 ₃ или HCI (до pH 2,0)	В день отбора В течение 1 мес	
Мутность	Не консервируют 2-4 мл хлороформа	Не позже чем через 4 ч В течение 1-2 сут	Перед анализом взболтать То же
Мышьяк	Не консервируют 3 мл HN0 ₃ или HCI (до pH 2,0)	В день отбора В течение 1 мес	
Нефтепродукты	Не консервируют 2-4 мл хлороформа	В день отбора В течение 5 сут	Отбирают в стеклянную бутыль, для анализа используют весь объем пробы



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 6 -

Нитраты	Не консервируют	Не позже чем через 4 ч	Хранят при 4°С
питраты	2-4 мл хлороформа	В течение 1 сут	Хранят при 4 С
	1 мл H ₂ SO ₄	В течение 1-2 сут	
Нитриты	Не консервируют	Не позже чем через 4 ч	Хранят при 4°C
Питриты	2-4 мл хлороформа	в течение 1 сут	Trouist upu i C
	1 мл H ₂ SO ₄	В течение 1-2 сут	
Окисляемость	Не консервируют	Не позже чем через 4 ч	
дихроматная	10 мл H ₂ SO ₄	в течение 1 сут	
(ХПК)	10 111122004		
Показатели	Способ консервации и	Сроки анализа	Особенности отбора и хранения
качества воды	количество консерванта		проб
	на 1 л воды		
Органические	Не консервируют	Определяют в день	Отбирают в стеклянную посуду
вещества		отбора пробы	
Поверхностно-	Не консервируют	В день отбора	Хранят при 4°С
активные	2-4 мл хлороформа	В течение 1-2 сут	
вещества			
Прозрачность	Не консервируют	Не позже чем через 4 ч	_
Ртуть	Не консервируют	В день отбора	_
Š	3 мл HN0 ₃ или HCI (до	В течение 1 мес	
	pH 2,0)		
Свинец	Не консервируют	В день отбора	_
	3 мл HN0 ₃ или HCI (до	В течение 1 мес	
	pH 2,0)		
Сероводород и	Не консервируют	В течение 1 сут	Отбирают в отдельные склянки,
сульфиды			заполняя их доверху, чтобы не
			осталось пузырьков воздуха, и
			фиксируют на месте отбора проб
			соответствующими реактивами
Сульфаты	Не консервируют	В течение 7 сут	_
Сухой остаток	Не консервируют	В день отбора	_
•	2 мл хлороформа	В течение 1-2 сут	
Фенолы	Не консервируют	В день отбора	Отбирают в стеклянную посуду
	4 г NaOH	При содержании	Хранят при 4°C
		фенолов менее 0,05	
		мг/л — 1 сут; более	
		0,05 мг/л — 1-2 сут	
Фосфаты	Не консервируют	В день отбора	_
	2-4 мл хлороформа	В течение 1 сут	
Фториды	Не консервируют	В течение 7 сут	Отбирают в полиэтиленовую
			посуду
Хлор активный	Не консервируют	На месте отбора пробы	_
Хлориды	Не консервируют	В течение 7 сут	_
Цветность	Не консервируют	Через 2 ч после отбора	
		пробы	

Органолептические и некоторые физические методы анализа сточных вод

Качество (анализ) сточных вод определяется с помощью органолептических, физических, химических и физико-химических показателей.



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 7 -

Показатели, характеризующие свойства веществ, которые воспринимаются органами чувств (зрение, обоняние) человека, называются органолептическими. К органолептическим методам относятся определение цветности, запаха, прозрачности и мутности, а к физическим методам — определение рН и температуры. Определение этих показателей проводится в экологическом анализе сточных вод.

Определение цветности

Контроль цветности сточных вод позволяет контролировать содержание окрашенных загрязняющих веществ без проведения дорогостоящих инструментальных методов анализа. При определении цветности пробы не консервируют. Определение проводят через 2 ч после отбора пробы. Цвет сточных вод может быть различных оттенков.

Определение характера цвета. Одним из методов определения цветности является спектрофотометрический метод. Измеряют оптическую плотность сточной воды при различных длинах волн поглощенного света. Исследуемую воду предварительно фильтруют, отбрасывая первые порции фильтрата. Оптическую плотность фильтрата измеряют в кюветах с толщиной слоя 10 мм, применяя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Длина волны света, максимально поглощаемого водой, является характеристикой ее цвета.

Следует учитывать, что видимый цвет раствора всегда является дополнительным к цвету поглощаемого излучения, что представлено в табл. 2.

Значение оптической плотности исследуемой воды при длине волны, близкой к максимуму поглощения, является мерой интенсивности ее окраски. Спектрофотометр может быть заменен фотоэлектроколориметром при наличии достаточного числа светофильтров, пропускающих узкие полосы спектра света.

Таблица 2

Длины волн спектра и соответствующие окраски

Длина волны поглощаемого света	Цвет поглощаемого излуче-	Дополнительный (видимый) цвет
(приблизительно), нм	Р К В В В В В В В В В В	раствора
400—450	Фиолетовый	Желто-зеленый
450—480	Синий	Желтый
480—490	Зелено-синий	Оранжевый
490—500	Сине-зеленый	Красный
500—560	Зеленый	Пурпурный
560—575	Желто-зеленый	Фиолетовый
575—590	Желтый	Синий
590—605	Оранжевый	Зелено-синий
605—730	Красный	Сине-зеленый
730—760	Пурпурный	Зеленый

В отсутствие приборов цвет сточной воды определяют визуально. Цветность воды, содержащей большое количество взвешенных веществ, определяют после отстаивания или фильтрования. Объективно определить цветность пробы трудно; если определить цвет нельзя, оттенок и интенсивность описывают словесно. В качестве основного применяется визуальный метод, который заключается в просмотре слоя (на белом фоне) исследуемой воды толщиной 10 см в сравнении с таким же слоем дистиллированной воды. Результат определения описывают словесно: бесцветная, желтоватая, зеленоватая, бурая и т. д.

Количественная характеристика цветности. Определение цветности в градусах цветности проводится методами сравнения с искусственными стандартами. Интенсивность окраски испытуемой воды сравнивают со стандартными растворами. В качестве стандартных растворов применяют смеси хлорплатината калия и хлорида кобальта (платиново-кобальтовая шкала) или дихромата калия и сульфата кобальта (дихроматно-кобальтовая шкала); на практике чаще используется последняя. Основной раствор шкалы обладает цветностью 500 градусов цветности. Из него путем разбавления готовят шкалу от 5 до 80 градусов цветности.

Определение порога цветности (степени разбавления). Так как правила спуска сточных вод в водоем требуют, чтобы вода в водоеме после смешения со сточной водой не имела видимой окраски при толщине слоя 10 см, практическое значение имеет определение степени разбавления сточной воды, при котором цвет ее при указанной толщине слоя перестает различаться. Сточную воду разбавляют дистиллированной водой до получения бесцветного раствора при толщине слоя 10 см (сравнивают с таким же слоем дистиллированной



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 8 -

воды). Степень разбавления (порог цветности) для производственных сточных вод, принимаемых в городскую канализацию, имеет максимально допустимое значение 1:16.

Определение запаха

По запаху промышленных сточных вод можно ориентировочно судить об их составе. Качественное определение запаха (характер запаха) проводят как при комнатной температуре, так и при нагревании до 50-60°C в колбе, покрытой часовым стеклом. Результат определения запаха выражают описательно: запах свободного хлора, землистый, фенольный, запах нефти, сероводородный и т. д.

Для запаха естественного происхождения дается определение по следующей классификации.

Классификация запахов воды

илиссификиция зипихов вооб			
1. Ароматический	5. Плесневой	9.Неопределенный	
2. Болотный	6. Рыбный	(специфический,	не
3. Гнилостный	7.Сероводородный	подходящий	под
4. Землянистый	8.Травянистый	предыдущие)	



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 9 -

Запахи искусственного происхождения называют по соответствующим веществам: фенольный, бензинный, запах нефти, хлорный и т. д.

Для количественного определения запаха находят так называемое пороговое число, показывающее, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду чистой, не имеющей запаха водой, чтобы запах пробы перестал ощущаться, например 1:5 (воду надо разбавить в 5 раз). Для разбавления следует применять водопроводную воду, предварительно пропущенную через колонку с активированным углем. Дистиллированную воду применять не следует, так как она часто имеет специфический запах. В тех случаях, когда запах сточной воды вызван присутствием в ней веществ, имеющих кислотные или основные свойства, запах надо определять при оптимальном значении рН, т. е. при том его значении, при котором запах наиболее ощутим. Это значение рН находят экспериментально. Разбавление сточной воды до пороговой концентрации проводят сильно разбавленым буферным раствором, имеющим требуемое значение рН. Буферный раствор готовят на воде, пропущенной через колонку с активированным углем.

Испытания надо проводить в комнате, в которую не должны проникать какие-либо запахи. Нельзя работать более 1 ч потому, что обоняние быстро притупляется. Аналитик не должен курить перед этим испытанием или принимать пищу, приготовленную с острыми приправами.

Для сточных вод оценка запаха по пятибалльной шкале, применяемая для питьевой воды, не используется.

Определение прозрачности

Прозрачность как общее свойство воды зависит от ее цвета и мутности. Мерой прозрачности служит высота водяного столба, при котором можно еще прочитать текст определенного шрифта.

Прозрачность воды определяют по печатному шрифту Снеллена. Исследуемую воду взбалтывают и доверху наливают в бесцветный цилиндр Снеллена, разделенный по высоте на сантиметры и снабженный внизу тубусом с зажимом. Дно цилиндра должно быть гладким. Под цилиндр на расстоянии 2 см от его дна помещают шрифт Снеллена № 1 (с высотой букв 2 мм) и пытаются различить буквы через столб воды. Если шрифт прочесть не удается, воду медленно выпускают через тубус до тех пор, пока буквы не станут ясно видны. Высота столба воды в сантиметрах указывает на степень ее прозрачности. Высота столба сточной воды должна быть не менее 20 см.

Определение мутности

Контроль мутности сточной воды имеет токсикологическое значение, так как во взвешенном состоянии могут находиться алюминий, свинец, мышьяк, кадмий, ртуть. Степень мутности воды зависит от наличия в ней взвешенных веществ. Контроль мутности сточных вод требует применения стандартной шкалы на основе каолина или формазина. Мутность воды выражают в миллиграммах взвешенного вещества на 1 л воды (при использовании стандартной шкалы на основе каолина) или в единицах мутности формазина (ЕМФ).

Определение мутности проводят визуально или фотоэлектро-колориметрическим или нефелометрическим методом для неокрашенных растворов в сравнении с эталонным раствором формазина. Стандартный раствор формазина готовят следующим образом: растворяют 10 г гексаметилентетрамина в воде и доводят водой до 100 мл (раствор А). Растворяют 1 г сульфата гидразина в воде и доводят водой до 100 мл (раствор Б). Смешивают 5 мл раствора А с 5 мл раствора Б и оставляют на 24 ч, затем раствор доводят дистиллированной водой до 100 мл.

Мутность приготовленного раствора в единицах формазина равна 400 ЕМФ. Раствор годен в течение 4 нед. Стандартные растворы сравнения готовят разбавлением исходного раствора дистиллированной водой для получения эталонных растворов, имеющих необходимую степень мутности, используя для этого пипетки и мерные колбы. Эти растворы остаются стабильными в течение недели.

Мутность воды должна быть не более 1,5 мг/л по каолину и не более 2 ЕМФ по формазину. Определение реакции среды (рН)

Определение значения pH сточной воды имеет большое значение при оценке ее качества. Концентрация ионов водорода (вернее, их активность) выражают величиной pH ее десятичным логарифмом, взятым с обратным знаком.





экология» MP 10.32-10 оды от простого метода с помощью

Основная образовательная программа

направления подготовки 33.05.01

Фармация (специалитет)

Методические рекомендации

дисциплины «Фармацевтическая

Существуют различные методы определения рН воды от простого метода с помощью индикаторной бумаги до различных методов с применением электронных приборов. Все эти методы можно разделить на 2 класса: колориметрические и электрометрические.

Колориметрические методы базируются на использовании индикаторов, развиваются в направлении подбора индикаторов для точной характеристики различных значений рН. Их точность ограничена, они применяются в полевых условиях для анализа природных вод.

Электрометрические методы определения рН основаны на измерении ЭДС электрохимической ячейки, состоящей из пробы воды, стеклянного электрода и электрода сравнения.

В сточных водах определение рН проводят электрометрическим способом, пользуясь стеклянным электродом. Метод основан на том, что при изменении рН на единицу потенциал стеклянного электрода изменяется при 25 °C на 59,1 мВ; при 20 °C — на 58,1 мВ. Результат определения зависит от температуры, оптимальная температура при измерении pH равна 20 °C. Для измерения рН выпускаются специальные приборы — рН-метры, к которым прилагаются инструкции по их применению. Стеклянные электроды этих приборов должны быть прокалиброваны по буферным растворам, имеющим определенное значение рН. Электрометрическому измерению не мешают окраска, мутность, взвесь, свободный хлор, присутствие окисляющих или восстанавливающих веществ или повышенное содержание солей в пробе. Точность электрометрического определения снижается при пользовании загрязненными электродами. Для исследования сильно загрязненных проб следует иметь отдельный электрод, применяемый только для этой цели. Если необходимо обезжирить электрод, то пользуются куском тонкой материи, смоченной эфиром или раствором синтетического моющего средства. Затем несколько раз промывают электрод дистиллированной водой, вытирая его каждый раз для удаления обезжиривающего вещества. При необходимости электрод регенерируют погружением на 2 ч в 2 % водный раствор хлороводородной кислоты с последующей тщательной промывкой дистиллированной водой. В нерабочее время электрод следует хранить в дистиллированной воде.

Определение температуры

Измерение температуры воды и воздуха во время отбора пробы является неотъемлемой частью анализа. Температуру воды измеряют всегда одновременно с отбором пробы ртутным термометром с ценой деления $0, 1-0, 5^{\circ}C$. Следует применять калиброванные термометры или по крайней мере проверенные по калиброванному.

Температура сбрасываемой в водоемы сточной воды должна быть не выше 40°С, так как более высокая температура приводит к уменьшению количества кислорода в воде, что отрицательно сказывается на жизнедеятельности обитающих в водоеме организмов.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА СТОЧНЫХ ВОД

В экологических лабораториях химико-фармацевтических предприятий для анализа сточных вод используются как химические, так и физические и физико-химические методы анализа. Например, для определения хлоридов применяют аргентометрический метод по Мору; йодометрическим методом определяют активный хлор, комплексонометрическим — сульфаты, гравиметрическим — нефтепродукты, сухой остаток, взвешенные вещества и т. д. Широко применяются фотометрические методы. Железо, цинк, нитриты, нитраты, летучие фенолы, свинец и другие загрязняющие вещества определяют методом фотоэлектроколориметрии.

Общее содержание примесей. Сухой остаток. Взвешенные вещества

Все вещества, содержащиеся в воде, можно разделить на растворенные и взвешенные. Растворенные вещества отделяют от взвешенных фильтрованием или центрифугированием.

Общее содержание примесей — это сумма всех растворенных и взвешенных веществ, которые определяются выпариванием пробы воды, высушиванием полученного остатка при 105°C до постоянной массы и взвешиванием. Полученный остаток прокаливают в электрической печи при 600°C до постоянной массы и взвешивают. Таким образом получают остаток после прокаливания. Растворенные вещества или сухой остаток — это высушенный при 105°C остаток, получающийся выпариванием досуха профильтрованной исследуемой воды или фильтрата после определения взвешенных веществ. Сухой остаток характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, а именно тех, температура кипения которых заметно превышает





Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

105°C, нелетучих с водяным паром и не разлагающихся при указанной температуре. Для фильтрования применяют беззольные бумажные фильтры, мембранные фильтры, стеклянные, кварцевые и фарфоровые фильтрующие тигли. Для определения прокаленного остатка чашку с сухим остатком осторожно прокаливают в электрической печи при 600°C, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют до постоянной массы. Величина массы прокаленного остатка дает ориентировочное представление о минеральном составе сточной воды. Диапазон концентраций сухого остатка от 50 до 25 000 мг/л.

Взвешенные вещества — это вещества, которые остаются на фильтре при использовании того или иного способа фильтрования. Общий принцип всех существующих способов определения взвешенных веществ заключается в задерживании на фильтре всех взвешенных веществ, содержащихся в отмеренном объеме тщательно перемешанной пробы, и определении их массы после высушивания до постоянной массы путем взвешивания. Во взвешенных веществах могут содержаться нерастворимые в воде производные тяжелых металлов и другие загрязняющие вещества. Остаток после прокаливания определяют путем прокаливания высушенного при 105°С до постоянной массы осадка (взвешенные вещества) в электрической печи при 600°C до постоянной массы. Потери при прокаливании определяют по разности между содержанием взвешенных веществ и остатка после прокаливания. Такой ход определения (фильтрование) не гарантирует теоретически правильного разделения растворенных и взвешенных веществ, а разделяет их на отделяющиеся фильтрованием и проходящие через фильтр, что, однако, удовлетворяет практическим целям. Газы, летучие вещества и вещества, которые при выпаривании или высушивании разлагаются с образованием летучих компонентов, не учитываются при таком ходе анализа. Пробы не консервируют, отбирают в бутыли из стойкого стекла или полиэтилена. Пробы анализировать лучше всего сразу, но не позднее чем через сутки (взвешенные вещества при консервировании 2-4 мл хлороформа на 1 л воды).

Результаты определения общего содержания примесей, взвешенных веществ, сухого остатка, остатков после прокаливания и потерь после прокаливания выражают ϵ миллиграммах на l π .

Биохимическое потребление кислорода

Биохимическое потребление кислорода (БПК) — это показатель загрязнения воды, определяемый количеством кислорода (мг/л), израсходованным на аэробное биохимическое окисление органических и некоторых неорганических соединений за определенный промежуток времени (3, 5, 10 сут и т. д., что обозначают как БПК₃, БПК₅, БПК₁₀ и т. д. до БПК полного). БПК₅ (пятисуточное биохимическое потребление кислорода) рекомендуется как стандартный метод.

За полное биохимическое потребление кислорода (БПКпол1) принимается окончательная минерализация биохимически окисляющихся органических веществ до начала процессов нитрификации (появления нитритов в исследуемой пробе в концентрации 0,1 мг/л). Определение проводят в неразбавленной или соответственно разбавленной пробе по разности между содержанием кислорода до и после инкубации при стандартных условиях. Стандартной была признана продолжительность времени инкубации 5 сут при температуре 20°С без доступа воздуха и света (в термостате). Такое потребление кислорода называют БПК.

Пробы воды с содержанием $БПK_5$ до 5 мг 0_2 /л анализируют без разбавления. Пробы с содержанием БПK5 выше 5 мг 0_2 /л необходимо разбавлять специально приготовленной разбавляющей водой. Необходимое разбавление ориентировочно можно рассчитать по результатам определения ХПК. Условно принимают, что БПK5 составляет 50 % от ХПК, а так как в воде после инкубации должно остаться примерно 4-5 мг/л кислорода, то вычисленное значение БПK5 делят на 4 или на 5. Полученный результат показывает, во сколько раз надо разбавить анализируемую воду.

При определении БПК $_5$ без разбавления пробы исследуемую воду наливают в бутыль на 2/3 объема, устанавливают температуру воды 20 °C (нагреванием на водяной бане или охлаждением) и сильным встряхиванием насыщают кислородом до 8 мг/л. После этого заполняют с помощью сифона исследуемой водой 6 кислородных колб, закрывают притертыми пробками так, чтобы внутри не оставалось пузырьков воздуха. В 2 кислородных колбах тотчас же определяют кислород. Остальные 4 колбы помещают в термостат. Через 5 сут от начала инкубации из



направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» MP 10.32-10

Основная образовательная программа

- 12 -

термостата вынимают колбы с исследуемой водой и определяют в них растворенный кислород. По уменьшению содержания кислорода до и после инкубации рассчитывают БПК $_5$. Для определения БПК $_5$ с разбавлением пробы применяют искусственно приготовленную разбавляющую воду.

Разбавляющую воду готовят из дистиллированной воды, полученной накануне анализа, выдержанной при температуре 20° C; ее насыщают кислородом воздуха, аэрируя до концентрации растворенного кислорода не менее 8 мг/л и не более 9 мг/л. В день анализа в разбавляющей воде измеряют содержание растворенного кислорода, затем доводят рН до оптимальных значений (7,0-8,0). В тот же день к разбавляющей воде добавляют фосфатный буферный раствор (рН 7,2), растворы сульфата магния, хлорида кальция, хлорида железа (III) для создания устойчивой буферной системы, которая позволяет поддерживать постоянное значение рН в течение любого времени инкубации, не изменяющееся при выделении $C0_2$ (продукт метаболизма бактерий). Для подавления нитрификации в день анализа в разбавляющую воду добавляют ингибитор — раствор тиомочевины или аллилтиомочевины. В разбавляющую воду в день анализа добавляют бактериальную затравку.

При определении БПК₅ 4 кислородные колбы заполняют разбавляющей водой, в 2 определяют кислород сразу в день исследования («нулевой» день), а в остальных 2 колбах, которые помещают в термостат вместе с анализируемыми пробами, — через 5 сут. Разница средней концентрации кислорода в пробе контрольного опыта (разбавляющая вода) нулевого дня и через 5 сут инкубации не должна превышать 0,5 мг/л кислорода. После разбавления исследуемой пробы разбавляющей водой заполняют исследуемой разбавленной водой 6 кислородных колб с помощью сифона, закрывают притертыми пробками так, чтобы внутри не осталось пузырьков воздуха. В 2 колбах определяют содержание растворенного кислорода тотчас же, а остальные 4 помещают в термостат при стандартных условиях. Через 5 сут от начала инкубации вынимают из термостата колбы с разбавленной и разбавляющей водой и определяют в них содержание кислорода. По уменьшении содержания кислорода в исследуемой разбавленной воде с учетом контрольного опыта и разбавления рассчитывают БПК₅.

Потребление кислорода во время инкубационного периода должно быть около 50 % (минимальное потребление 2 мг/л). Остаточная концентрация кислорода после срока инкубации должна быть не менее $3 \, \mathrm{мr/л}$.

Диапазон измеряемых концентраций биохимического потребления кислорода от 0.5 до $1000~{\rm Mr}~0_2/{\rm n}$.

Для отбора проб используется полиэтиленовая посуда, а при наличии в воде нефти, углеводородов, моющих средств и пестицидов используются банки из темного стекла. Посуда для отбора проб и анализа должна быть химически чистой. Пробы не консервируют, анализ проводят не позже чем через 3 ч после отбора. Если же провести анализ за этот срок невозможно, то пробу следует хранить не более 24 ч при температуре 4°C в холодильнике.

Определение содержания кислорода в анализируемой воде рекомендуется проводить одним из **трех методов**: **йодометрическим** (в диапазоне от 0,1 до 15 мг/л), **амперометрическим** (в диапазоне от 0,1 до 10 мг/л) или с помощью БПК $_5$ — тестера или **оксиметра** (в диапазоне от 0 до 10 мг/л). При йодометрическом определении кислорода в исследуемую пробу воды вводят хлорид или сульфат марганца и щелочной раствор йодида калия. При взаимодействии соли марганца (II) со щелочью образуется осадок гидроксида марганца (II):

$$MnCl_2 + 2NaOH$$
 $\longrightarrow Mn(OH)_2 + 2NaCl$

Гидроксид марганца (II), окисляясь растворенным в воде кислородом, переходит в оксид марганца (IV), также нерастворимый в воде:

$$2Mn(OH)_2 + 0_2$$
 $-2Mn0_2 + 2H_20$

После добавления хлороводородной кислоты оксид марганца (IV) окисляет йодид до йода, который оттитровывают раствором тиосульфата натрия (индикатор крахмал) до обесцвечивания:

$$MnO_2 + 2KI + 4HCI$$
 \longrightarrow $+ MnCl_2 + 2KCI + 2H_2O$



направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» MP 10.32-10

Основная образовательная программа



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения Российской Федерации каф. общей гигиены и экологии

 $I_2 + 2Na_2S_2O_3$ — \rightarrow 2NaI + Na₂S₄O₆

Дихроматная окисляемость

В зависимости от степени загрязнения вода содержит вещества, окисляющиеся довольно сильными окислителями, например перманганатом, дихроматом и др. Количество кислорода, эквивалентное расходу окислителя на окисление загрязняющих веществ, называется окисляемостью. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость дихроматную (ХПК — химическое потребление кислорода), перманганатную и др.

Из всех предложенных окислителей для окисления загрязняющих веществ в сточных водах наиболее эффективным и удобным в применении оказался дихромат калия в кислой среде.

Перманганат калия как более слабый окислитель применяется для определения окисляемости в питьевых и поверхностных водах и редко — в очищенных сточных водах.

Кроме того, существует еще один метод определения окисляемости — БПК (биохимическое потребление кислорода), основанный на способности микроорганизмов поглощать растворенный в воде кислород при биохимическом окислении загрязняющих веществ.

Дихроматная окисляемость (ХПК) — это показатель загрязнения воды органическими и некоторыми неорганическими соединениями, определяемый как количество кислорода (мг/л), необходимое для полного окисления загрязняющих веществ дихроматом калия. Для определения ХПК применяют метод дихроматометрии, способ обратного титрования.

При кипячении сточной воды с избытком стандартного раствора дихромата калия в сернокислой среде происходит окисление большинства органических и некоторых неорганических веществ:

$$\hat{Cr}_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e -> 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

Для полноты окисления органических веществ добавляют катализатор — сульфат серебра. В этих условиях окисление органических веществ дихроматом калия ускоряется и охватывает практически все органические вещества. Имеется незначительное число соединений (бензол, толуол и другие ароматические углеводороды, пиридин и т. п.), которые совсем не окисляются и в присутствии катализатора. Окисление органических веществ в указанных условиях происходит до образования диоксида углерода и воды: азот выделяется в виде газа.

Избыток дихромата калия титруют раствором соли Мора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$; индикатор ферроин (FeSO₄ + о-фенантролин) или N-фенилантраниловая кислота:

$$K_2C_{\Gamma_2}O_{7(H36)} + 6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 7H_2SO_4$$
 $r_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 6(NH)_2SO_4 + 7H_2O_4$

Определению мешают хлориды. Для исключения их влияния вводят сульфат серебра, который, как уже было отмечено ранее, одновременно служит катализатором.

Пробу сточной воды не консервируют, анализ проводят не позже чем через 4 ч после отбора пробы или консервируют 10 мл концентрированной серной кислоты на 1 л воды, и тогда анализ проводят в течение 1 сут после отбора пробы.

Перманганатная окисляемость

Величина перманганатной окисляемости воды характеризует содержание в ней легко окисляющихся органических и некоторых неорганических веществ. Количество кислорода (мг/л), эквивалентное расходу перманганата калия, характеризует величину окисляемости.

Метод основан на окислении веществ, присутствующих в пробе воды, 0,01М. раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e$$
 $Mn^{2+} + 4H_2O$

После 10 мин кипячения к реакционной смеси добавляют избыток стандартного раствора щавелевой кислоты (точный объем). Наблюдается обесцвечивание раствора:

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 \qquad \qquad 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O_4 + 8H_2$$

$$2Mn0^{-}4 + 5C_{2}O_{4}^{2-} + 16H^{+}$$
 $2Mn^{2+} + 10CO_{2} + 8H_{2}O_{3}^{2-}$

Затем избыток щавелевой кислоты титруют стандартным раствором перманганата калия до слаборозового окрашивания:

$$5C_2O_4^{2-} + 2M\pi O_4^{-} + 16H^+$$
 $\longrightarrow 10CO_2 + 2M\pi^{2+} + 8H_2O_3^{-}$

Одновременно определяют указанным способом окисляемость бидистиллята, который используют для разбавления пробы (контрольный опыт), а также устанавливают поправочный коэффициент к





Фармация (специалитет)
Методические рекомендации
дисциплины «Фармацевтическая
экология»
МР 10.32-10

Основная образовательная программа

направления подготовки 33.05.01

0,01М раствору перманганата калия, титруя 10 мл 0,01М раствора щавелевой кислоты 0,01М раствором перманганата калия. Пробы не консервируют, анализ проводят не позже чем через 4 ч после отбора пробы или консервируют 50 мл концентрированной серной кислоты, разбавленной в соотношении 1:3, на 1 л воды; в этом случае анализ проводят не позже чем через 1 сут после отбора пробы.

Без разбавления можно определять окисляемость только до 10 мг кислорода в 1 л. Наивысшее допустимое разбавление пробы — десятикратное. Это означает, что метод можно использовать только для проб, окисляемость которых ниже 100 мг кислорода в 1 л.

Определению мешают неорганические примеси — восстановители: железо (II), нитриты, сероводород. Практически поправку на потребление кислорода этими восстановителями можно установить предварительным титрованием исследуемой воды раствором перманганата калия в кислой среде на холоде. В этом случае результаты определения окисляемости дают косвенное представление о содержании в воде органических веществ.

Нефтепродукты

Нефтепродукты являются основными загрязняющими веществами сточных вод, поскольку они присутствуют в стоках любого предприятия. Нефтепродуктами условно считают содержащиеся в воде неполярные и малополярные соединения, экстрагируемые н-гексаном. В связи с этим понятие «нефтепродукты» включает только углеводороды (алифатические, алициклические, ароматические), являющиеся основной составной частью нефти. Для определения содержания нефтепродуктов в сточной воде используется ряд методов: гравиметрический, ИК-спектрометрии, ускоренный адсорбционно-люминесцентный, газохроматографический.

Гравиметрический метод. Поскольку этот метод не требует приготовления каких-либо стандартных растворов, он дает наиболее точные результаты и, поэтому предлагается в качестве арбитражного метода.

Из пробы анализируемой воды сначала отгоняют летучие углеводороды и улавливают в специальной ловушке. Их содержание находят по занимаемому ими объему. Этот 1-й этап проводят при анализе нефтесодержащих сточных вод. Природные воды и сточные воды, прошедшие биохимическую очистку в аэротенках, обычно содержат так мало летучих углеводородов, что их анализ можно сразу начинать со 2-го этапа — экстракции. Экстракцию проводят сначала хлороформом или четыреххлористым углеродом, затем последний отгоняют и остаток растворяют в гексане. Если анализируемая вода свободна от взвешенных частиц, экстракцию можно сразу производить гексаном. Раствор нефтепродуктов в гексане пропускают через колонку с оксидом алюминия, отделяющей полярные соединения, отгоняют гексан и остаток взвешивают.

Определению мешают все вещества, не охватываемые приведенным выше определением понятия «нефтепродукты». Они устраняются в ходе анализа: часть остается нерастворенной в гексане, часть сорбируется оксидом алюминия. Пробы отбирают в стеклянные бутыли, для анализа используют весь объем пробы; не консервируют, анализ проводят в день отбора пробы или консервируют 2-4 мл хлороформа на 1 л воды, и анализ проводят в течение 5 сут.

Метод *ИК-спектрометрии* не требует отгонки растворителя, служащего для извлечения нефтепродуктов из воды и, поэтому не приводит к потере летучих нефтепродуктов, как это имеет место при использовании некоторых других методов. Нет необходимости в приготовлении специального стандартного раствора для каждого вида вод. Для построения калибровочного графика используют смесь, состав которой соответствует составу наиболее распространенных нефтей нашей страны. Поскольку содержание метильных и метиленовых групп в разных нефтепродуктах различается, имеются соответствующие отклонения и в ИК-спектрах; однако эти отклонения невелики, и при использовании указанной смеси (декана 59 %, изооктана 2 % и бензола 39 % по объему) для построения калибровочного графика ошибки определения незначительны. Метод заключается в экстракции из сточной воды нефтепродуктов четыреххлористым углеродом, пропусканием экстракта через колонку с оксидом алюминия и измерения оптической плотности в ИК-области при волновом числе 2962 см⁻¹. Метод не уступает





Фармация (специалитет)
Методические рекомендации
дисциплины «Фармацевтическая
экология»
МР 10.32-10

Основная образовательная программа

направления подготовки 33.05.01

по точности гравиметрическому и поэтому принят в качестве арбитражного наряду с гравиметрическим.

Ускоренный адсорбционно-люминесцентный метод основан на выделении нефтепродуктов из воды четыреххлористым углеродом, отделении полярных соединений сорбцией на оксиде алюминия и измерении люминесценции нефтепродуктов в органической фазе на флюорометре. Чувствительность метода 0,01 мг нефтепродуктов в пробе; погрешность определения ± 10 %, время определения 15—20 мин.

Определение нефтепродуктов в сточных водах методом газовой хроматографии основано на экстракции нефтепродуктов н-гексаном и последующем *газохроматографическом исследовании*. Этим методом можно определять суммарное содержание, а также типы нефтепродуктов в сточных водах. Чувствительность метода менее $0,1\,\mathrm{mr/n}$ нефтепродуктов. Относительная ошибка определения $3-10\,\%$. Наиболее эффективно анализировать этим методом сточные воды нефтеперерабатывающих предприятий. Кроме того, он может быть применен для определения концентрации нефтепродуктов в сточных водах, поступающих на биологическую очистку или прошедших ее.

Синтетические поверхностно-активные вещества

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) входят в состав синтетических моющих средств. Различают анионактивные, катионактивные и неионогенные СПАВ. Термином «анионактивные синтетические моющие средства» обозначают поверхностно-активные соединения типа ал-килсульфонатов и алкиларилсульфонатов. Их содержание в бытовых сточных водах достигает 20 мг/л, а в промышленных сточных водах — даже несколько граммов на 1 л. Для определения анионактивных СПАВ используют метод экстракционной фотоэлектроколориметрии, основанный на образовании окрашенного в голубой цвет растворимого в хлороформе ассоциата с метиленовым синим (метиленовый синий в хлороформе не растворяется). Экстракцию указанного комплексного соединения хлороформом проводят сначала в щелочной среде (буферный раствор с рН 10,0), а затем соединенные хлороформные экстракты промывают кислым раствором метиленового синего. Таким двойным экстрагированием устраняется мешающее действие хлоридов, нитратов, тиоцианатов, сульфатов, фосфатов, фенолов и белков. Определению мешают также сульфиды, восстанавливающие метиленовый синий, но их влияние может быть исключено предварительным окислением пероксидом водорода. Пробу воды не консервируют. Анализ проводят в день отбора пробы.

Катионактивные моющие вещества (например, гидроксиды триалкиламмония с различными алкильными группами) не имеют большого распространения вследствие их высокой токсичности. Все же изредка возникает необходимость их определения. Они входят в состав некоторых дезинфекционных мыл и содержатся в сточных водах производства или использования этих мыл.

Пробы не консервируют. Отбирают пробы в стеклянные бутыли.

Метод определения катионактивных СПАВ подобен определению анионактивных СПАВ, но вместо основного красителя — метиленового синего — используют кислотный краситель — бромфеноловый синий, образующий с катионактивны-ми СПАВ растворимые в хлороформе окрашенные ассоциаты.

Чувствительность метода — 0.05 мг/л. Выполняют определение при pH 2.0, при котором бромфеноловый синий имеет желтую окраску, его комплекс с катионактивными СПАВ также имеет желтую окраску (λ _{max} 416 нм). Краситель бромфеноловый синий в хлороформе не растворяется.

Неионогенные моющие вещества — производные полиоксиэтиленов — являются одной из активных частей некоторых синтетических моющих средств. Они встречаются в бытовых сточных водах и в сточных водах различных производств. Для определения неионогенных СПАВ предложен метод экстракционной фотоэлектроколориметрии, основанный на образовании продуктов присоединения к неионогенным веществам роданокобальтата. Образующийся продукт растворяется в хлороформе, при этом раствор окрашивается в синий цвет. Сам применяемый реактив роданокобальтат аммония в хлороформе нерастворим. Определению мешают анионактивные вещества в количествах, превышающих 0,75 мг во взятой для анализа порции (5 мл) сточной воды. Влияние их устраняется пропусканием анализируемой воды через анионит.



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 16 -

Мешают определению также соли четвертичных аммониевых оснований (например, цетилтриметиламмоний хлорид), являющиеся катион-активными веществами. Их можно предварительно удалить подщелачиванием пробы и экстракцией эфиром. Чувствительность реакции определения невелика, но поскольку определяемые вещества нелетучи, возможно предварительное концентрирование выпариванием анализируемого раствора досуха и растворением остатка в спирте и воде.

Нитриты

Нитриты являются промежуточным продуктом биологического окисления аммиака или восстановления нитратов. В поверхностных водах нитриты окисляются до нитратов. Нитриты в больших количествах находятся в некоторых промышленных и биологически очищенных сточных водах.

Для определения нитритов в сточных и поверхностных водах применяется фотометрический метод, основанный на реакции образования азокрасителя с реактивом Грисса. Реактив Грисса состоит из растворов сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина в 30% уксусной кислоте. Нитриты с сульфаниловой кислотой дают соль диазония, которая с 1-нафтиламином в кислой среде образует азокраситель красного цвета (λ_{max} 520 нм).

Вследствие нестойкости нитритов (так как превращение нитритов в нитраты или аммиак под действием микроорганизмов происходит непрерывно) их следует определять, не консервируя не позже чем через 4 ч после отбора пробы. Если это невозможно, то пробу хранят при 4°С в холодильнике (анализ проводят в течение суток) или консервируют 2-3 мл хлороформа, и в этом случае анализ проводят в течение 1- 2 сут после отбора пробы. Без разбавления пробы можно определять от 0,001 до 0,6 мг/л нитрит-ионов.

Определению мешают взвешенные вещества и мутность воды, поэтому пробу перед анализом необходимо профильтровать. Если сточная вода содержит коллоидные вещества, пробу осветляют коагулированием гидроксидом алюминия. В анализируемой пробе не должны присутствовать сильные окислители и восстановители, которые мешают определению. Мешающее влияние железа (III), ртути (II), висмута, сурьмы (III), свинца устраняют соответствующим разбавлением. Медь (II) снижает результаты определения вследствие вызываемого ею каталитического распада диазотированной сульфаниловой кислоты. В присутствии меди пробу также разбавляют. В анализируемой пробе также не должны присутствовать алифатические и ароматические амины, которые реагируют с нитритами.

Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор нитрита натрия.

Нитраты

Нитраты встречаются почти во всех видах вод. Значительное количество нитратов содержат некоторые промышленные сточные воды. Для определения нитратов в сточных водах чаще всего применяют фотометрические методы, основанные на нитровании салициловой кислоты или 2,4-фенолдисульфокислоты. Определение с салициловой кислотой основано на реакции нитратов с салицилатом натрия в концентрированной трихлоруксусной кислоте с последующим добавлением раствора гидроксида натрия и образованием натриевой соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет (λ_{max} 410 нм). В среде трихлоруксусной кислоты устраняется мешающее влияние некоторых неустойчивых органических веществ, которое наблюдается при применении концентрированной серной кислоты:

Метод позволяет определять нитраты при концентрациях от 0,1 до 20 мг/л. Большие концентрации можно определять указанным методом при соответствующем разбавлении пробы. Пробу не консервируют, анализ проводят не позже чем через 4 ч после отбора пробы. В противном случае пробу консервируют 1 мл концентрированной серной кислоты или 2- 4 мл хлороформа на 1 л пробы воды, анализ проводят не позже 1-2 сут после отбора пробы.

Мешающее влияние нитритов, ионов железа и других катионов устраняют пропусканием пробы через колонку с катионитом. Расчет проводят по калибровочному графику, для построения которого используют стандартный раствор нитрата калия.

Аммиак и ионы аммония



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 17 -

В некоторых промышленных сточных водах содержится значительное количество аммиака и солей аммония, являющихся отходами производства, в том числе и химико-фармацевтических предприятий. Для определения аммиака используются:

- -метод непосредственного фотоэлектроколориметрического определения с реактивом Несслера; -метод отгонки с фотоэлектроколориметрическим или объемным окончанием;
- -метод фотометрического определения с гипохлоритом и фенолом.

Если пробы анализируют не сразу после отбора, то их консервируют прибавлением 1 мл концентрированной серной кислоты или 2-4 мл хлороформа и анализируют не позже чем через 1-2 сут после отбора.

Фотоэлектроколориметрическое определение аммиака с реактивом Несслера. Метод основан на взаимодействии аммиака или ионов аммония с реактивом Несслера ($K_2HgI_4 + KOH$) с образованием йодида меркураммония желтого цвета (λ_{max} 400-425 нм, фиолетовый светофильтр):

Нижний предел определения равен 0,05 мг ионов аммония в 1 л. Без разбавления можно определять не более 4 мг ионов аммония в 1 л воды. Расчет проводят по калибровочному графику, который строят по стандартному раствору хлорида аммония. Определение с отгонкой и фотометрическим или объемным окончанием. Аммиак перегоняют из щелочной среды и определяют в дистилляте фотоэлектроколориметрическим методом с реактивом Несслера (см. выше) или объемным методом. При определении объемным методом пробу подщелачивают либо фосфатным буферным раствором до рН 7,4 (биологически очищенные сточные воды), либо раствором гидроксида натрия (фенольные сточные воды). Подщелачивание гидроксидом натрия неприменимо для вод, содержащих белковые или другие вещества, выделяющие аммиак.

Метод пригоден для определения аммиака и ионов аммония в поверхностных и сточных водах, а также для определения азота после сжигания по Къельдалю. Без разбавления в пробе можно определить до 5 мг ионов аммония на 1 л. Определение следует проводить в среде, не содержащей аммиака. Мешающее влияние сульфидов, цианидов и роданидов устраняют пропусканием пробы через ионит (анионит).

Расчет проводят по калибровочному графику, который строят по стандартному раствору хлорида аммония.

Органический азот

Определение азота в органических соединениях («органический азот») в сточных и поверхностных водах проводят по методу Кьельдаля. При нагревании органических веществ с концентрированной серной кислотой и сульфатом калия (температура кипения 345-370°C) в присутствии катализатора сульфата меди происходит минерализация этих веществ с образованием гидросульфата аммония. Не полностью превращаются в этих условиях в аммонийную соль некоторые нитросоединения, азосоединения, гидразины и гетероциклические соединения, содержащие азот в ядре. При их значительном содержании в анализируемой сточной воде применяют специальные видоизменения метода Кьельдаля. Нитраты и нитриты разлагаются с выделением улетучивающихся оксидов азота. Отгонкой при рН 7,4 отделяют аммиак и определяют его с реактивом Несслера или титриметрическим методом. К остатку в колбе добавляют концентрированную серную кислоту, сульфат калия и сульфат меди и кипятят под тягой в колбе Кьельдаля, не соединенной с прибором; сначала удаляется вода, потом начинается разложение органических веществ, и жидкость в колбе приобретает темную окраску. Кипячение продолжают до тех пор, пока раствор не станет полностью прозрачным и бесцветным или слабо-зеленоватым. После охлаждения колбу Кьельдаля присоединяют к парообразователю и приемнику с борной кислотой. Через воронку в колбу Кьельдаля добавляют 50 % раствор гидроксида натрия, и выделившийся аммиак отгоняют с водяным паром в приемник с 4 % борной кислотой.

Хлориды

В промышленных сточных водах содержание хлоридов зависит от характера производства. Для определения хлоридов в неокрашенных сточных водах применяют *аргентометрический метод по Мору*. В нейтральной или слабощелочной среде (рН 7,0—10,0) осаждают растворенные в воде хлорид-ионы раствором нитрата серебра:



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» MP 10.32-10

- 18 -

В качестве индикатора применяют раствор хромата калия лимонно-желтого цвета, который реагирует с избыточными ионами серебра с образованием осадка хромата серебра оранжевожелтого цвета:

$$2Ag^{+} + CrO_{4}^{-2} \longrightarrow Ag_{2}CrO_{4} \downarrow$$

Метод применяется для определения хлоридов при содержании их, превышающем 2 мг/л; без разбавления можно титровать пробы с содержанием хлоридов до 400 мг/л. Точность определения ± 1—3 мг/л. Для определения хлоридов при концентрациях меньше 10 мг/л пробы надо предварительно упаривать. Окраску прозрачных, но окрашенных проб устраняют встряхиванием с активированным углем. При наличии взвешенных веществ их устраняют суспензией гидроксида алюминия. Цианиды предварительно разрушают пероксидом водорода в щелочной среде. Определению мешают сульфаты, сульфиты и тиосульфаты. Сульфиты устраняют добавлением пероксида водорода в нейтральной пробе. Сульфаты и тиосульфаты разлагают пероксидом водорода в щелочной среде. Фосфаты мешают, если они присутствуют в концентрациях, превышающих 25 мг/л, так как они тогда осаждаются ионами серебра в виде фосфата серебра. Железо в концентрациях, превышающих 10 мг/л, мешает точному определению точки эквивалентности.

Определение хлоридов в окрашенных органическими веществами сильно загрязненных сточных водах проводят после выпаривания таких вод в щелочной среде (Na_2CO_3) досуха. Остаток после выпаривания слегка прокаливают до сгорания органических веществ, охлаждают, растворяют в воде, добавляют азотную кислоту, а затем проводят аргентометрическое определение по Фольгарду. К полученному раствору добавляют избыток стандартного раствора нитрата серебра, выделившийся осадок хлорида серебра отфильтровывают, а в аликвоте фильтрата оттитровывают избыток нитрата серебра стандартным раствором тиоционата аммония или калия (индикатор — железоаммониевые квасцы).

Сульфаты

Сточные воды многих химических, химико-фармацевтических и других предприятий загрязнены сульфатами.

Для определения сульфатов в сточных водах используют чаще всего **гравиметрический**, **нефелометрический или комплексонометрический методы**.

Два первых метода основаны на образовании осадка или опалесценции (в зависимости от концентрации сульфатов) при взаимодействии сульфат-ионов с хлоридом бария в присутствии хлороводородной кислоты:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSO_4 \downarrow$$

Гравиметрический метод применяют при анализе вод с высоким содержанием сульфатов. Малая растворимость сульфата бария (произведение растворимости равно 1,98-10⁻¹⁰) в слабокислой среде (HC1) позволяет проводить гравиметрическое определение сульфат-ионов. Наиболее удобен объем пробы с содержанием сульфат-ионов от 10 до 100 мг/л. Определению мешают высокое содержание силикатов и железа (III), взвешенные и коллоидные вещества, сульфиты и тиосульфаты. Железо (III) предварительно восстанавливают до железа (II). Для устранения мешающего влияния взвешенных и коллоидных веществ воду предварительно фильтруют. При наличии сульфитов (а) и/или тиосульфатов (б) к пробе воды добавляют хлороводородную кислоту и кипятят до полного удаления диоксида серы. Осадок серы отфильтровывают.

Нефелометрическое определение сульфатов основано на измерении оптической плотности суспензии сульфата бария в присутствии хлороводородной кислоты. Определение проводят на фотоэлектроколориметре при длине волны 364 нм. Для получения сульфата бария в суспензии раствор хлорида бария предварительно смешивают с этилен гликолем и 96 % этанолом.

Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор сульфата калия.



направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» MP 10.32-10

Основная образовательная программа

- 19 -

В комплексонометрическом методе сульфат-ионы осаждают раствором хлорида бария, осадок сульфата бария отфильтровывают и промывают. Затем сульфат бария растворяют в избытке стандартного раствора трилона Б в среде аммиачного буфера, добавляют индикатор кислотный хром черный специальный и титруют избыток трилона Б раствором хлорида магния до перехода окраски из синей (цвет свободного индикатора) в фиолетово-красную (цвет комплекса магния с индикатором). По разности между добавленным к осадку сульфата бария объемом стандартного раствора трилона Б (ЭДТА) и объемом стандартного раствора хлорида магния определяют объем трилона Б (ЭДТА), израсходованный на связывание бария сульфата.

Пробы воды не консервируют. Анализ проводят не позже чем через 7 сут после отбора пробы.

Критерии качества воды водных объектов.

Основным критерием качества воды любого водного объекта является соотношение реальных концентраций вредных веществ и соответствующих предельно допустимых концентраций (ПДК).

Для ликвидации негативного влияния сточных вод на водоемы и водостоки установлены определенные требования к сточным водам предприятий. Основой для нормирования качественного и количественного состава сбрасываемых сточных вод являются предельно допустимые сбросы (ПДС) вредных веществ.

Предельно допустимый сброс вредных веществ — это масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени при условии обеспечения норм качества воды в контрольном пункте.

Величины ПДС устанавливают по каждому загрязняющему компоненту сточных вод на основании соответствующих ПДК и с учетом характеристик водного объекта, в который поступают стоки.

Разработка нормативов ПДС предприятиями включает в себя следующие этапы:

- а) подготовка исходных данных;
- б) расчет величин ПДС;
- в) анализ результатов расчета и выбор соответствующих мероприятий для обеспечения требуемого качества сбрасываемых в водоем сточных вод.

Определение условий сброса сточных вод в водоемы производят по следующим показателям: органолептические показатели (цвет, запах, мутность), БПК, растворенный кислород, кислотно-щелочная реакция (рН), содержание токсичных и вредных веществ, содержание взвешенных веществ и т.д. В связи с этим, основными исходными данными для определения ПДС является название характеристики сточных вод. Существенное значение имеет также объемный расход сточных вод.

При нормировании условий выпуска сточных вод большое значение имеет также тип и хозяйственное назначение водного объекта, границы смещения сточных вод с водой водоема, а кроме того, состав и свойства воды объекта сброса, т. е. фоновое загрязнение. Все эти показатели являются исходными данными для расчета величин ПДС.

Водные объекты по типу подразделяются на водоемы и водостоки, а по хозяйственному назначению — на три категории водопользования: хозяйственно-питьевые, культурно-бытовые и рыбохозяйственные. Для любой категории водопользования расчет ПДС ведется с учетом предельнодопустимых концентраций в воде, а также общих требований к составу и свойствам воды. Независимо от вида загрязнения, типа водного объекта и категории водопользования величину ПДС рассчитывают по формуле:

ПДС =
$$\mathbf{Q} \cdot \mathbf{C}\mathbf{H}$$
, $\mathbf{\Gamma}/\mathbf{\Psi}$, (1)

где: Q – наибольший среднечасовой расход сточных вод, м3/ч

Cн — нормативная концентрация загрязняющего вещества в очищенных сточных водах, $\Gamma/M3$.

Анализ установленных величин ПДС заключается в сравнении реального массового сброса М каждого типа вредных веществ с нормативным сбросом.

Если выполняется условие М < ПДС, то очистка стоков не нужна.

Фактический (реальный) сброс веществ в водоем определяется



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный медицинский университет» Министерства здравоохранения

Российской Федерации каф. общей гигиены и экологии Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 20 -

$\mathbf{M} = \mathbf{Q} \cdot \mathbf{Cp}, \, \mathbf{r}/\mathbf{q}, \, (2)$

где: Ср – реальная (фактическая) концентрация веществ в сточной воде предприятия, г/м3. ПДС связан с определенным расходом сточной воды Qст, принятым при расчете, так как уменьшение этого расхода при сохранении величины ПДС приведет к превышению реальной концентрации вещества нормативного значения Сн, что недопустимо.

Величина концентрации Сн принимается с учетом категории объекта, исходя из величины фоновой концентрации Сф данного вещества в водном объекте до места сброса.

Для взвешенных частиц, сбрасываемых в водоемы хозяйственно-питьевого назначения:

$$C_H < C_{\phi} + 0.25 \ \Gamma/M3$$
, (3)

и для водоемов рыбохозяйственного и культурно-бытового назначения

$$C_H < C_{\phi} + 0.75 \ \Gamma/M3. \ (4)$$

Соответственно устанавливаются нормативные концентрации по другим загрязняющим веществам. Для объектов хозяйственно-питьевого водопользования:

для нефтепродуктов CH < 0,1 г/м3 для БПК полн CH < 3 г/м3 (5)

Для объектов культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования:

для нефтепродуктов $CH < 0.05 \ г/м3$

для БПКполн **Сн< 6 г/м3** (6)

ПДС для таких показателей сточных вод, как запахи, привкусы, окраска, температура, pH и другие, не устанавливается. Эти показатели должны удовлетворять общим требованиям Правил охраны поверхностных вод от загрязнения.

Методика расчета ПДС:

- а) по исходным данным выбрать формулу определения нормативной концентрации Сн для заданных веществ;
- б) рассчитать ПДС;
- в) сравнить фактический сброс М с нормативом ПДС.

Пример профессионально-ориентированной ситуационной задачи

Мясокомбинат расположен в Московской области. Сброс сточных вод мясокомбината в количестве $Q=0.25\,$ м3/с осуществляется в реку, которая используется для культурно-бытового водопользования. Фактическая концентрация взвешенных веществ Ср равна 100 г/м3, органических веществ БПКполн = 8 г/м3.

Фоновая концентрация взвешенных веществ в водостоке выше точки сброса $C\phi = 20 \text{ г/м}3$ по взвешенным веществам и $C\phi$ (БПКполн) = 2 г/м3 по органическим веществам.

Установить нормативы ПДС и дать заключение о необходимости дополнительных мероприятий по очистке стоков.

Образец оформления решения

Для перечисленных загрязнений нормативные концентрации вредных примесей составляют: для взвешенных веществ:

$$C_H < C_{\phi} + 0.75 \text{ г/m}3$$
; $C_H < 20.75 \text{ г/m}3$;

для органических веществ

 $C_{\rm H} < 6 \ {\rm F/m}3$.

Предельно допустимый сброс (ПДС):

для взвешенных веществ

ПДС = Q · C_H =
$$0.25 \cdot 20.75 = 5.18 \, \text{г/c}$$
;

для органических веществ по БПК)

ПДС =
$$Q \cdot CH = 0.25 \cdot 6 = 1.56 \text{ г/c}.$$

Массовый фактический сброс:

для взвешенных веществ

$$M = Q \cdot Cp = 0.25 \cdot 100 = 25 \text{ г/c}, M > ПДС;$$

для органических веществ

 $M = Q \cdot БПКполн = 0.25 \cdot 8 = 2 \Gamma/c, M > ПДС.$



Основная образовательная программа направления подготовки 33.05.01 Фармация (специалитет) Методические рекомендации дисциплины «Фармацевтическая экология» МР 10.32-10

- 21 -

Заключение: фактический сброс превышает предельно допустимый (по взвешенным и органическим веществам), поэтому необходимо увеличить эффективность работы очистных сооружений.

Список литературы:

а) Основная литература:

- 4. Коваленко Л.И., Родионова Г.М. Руководство к лабораторным занятиям по фармацевтической экологии, под ред. А.П. Арзамасцева. М. : Медицина, 2007. 176 с.:ил. (Уч. лит. Для студентов фармацевтических вузов и факультетов).
- 5. Коробкин В.И., Передельский Л.В. Экология. 12-е изд., доп. и перераб. Ростов н/Д: Феникс, 2007.
- 6. Методическая разработка по проведению практического занятия по теме: **«Отбор проб сточных вод, определение органолептических и физико-химических свойств воды»** Составитель: доцент, к.м.н. Т.Л. Яцышена. доцент, к.м.н. Г.П. Герусова, ассистент, к.м.н. Н.В. Чернова, 2014г.