

Н. М. Ксенофонтова, И. А. Малевич, С. И. Чубаров

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВОД И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Обзор)

Проблема сохранения, защиты и улучшения качества природных вод за последние годы стала одной из важнейших задач современной науки. Нерациональное использование водных ресурсов, интенсивное ведение сельского хозяйства с применением пестицидов и гербицидов и использование громадного количества минеральных удобрений, отсутствие строгого контроля за сточными водами промышленных предприятий привели наряду с количественным истощением водных ресурсов к их качественному изменению, к деградации экологических систем, что ставит под угрозу само существование человека.

Следует отметить, что, несмотря на большие достижения в области аналитических методов определения малых количеств примесных веществ в водных средах, имеется еще много нерешенных проблем, особенно в области разработки методов оперативного и дистанционного контроля природных и искусственных водоемов. В решении этих проблем наиболее перспективными, несомненно, являются методы оптической спектроскопии и люминесценции, в особенности с применением современных лазерных систем в сочетании с компьютерными методами обработки результатов исследований. Следует отметить, что количество веществ, для которых установлены предельно допустимые концентрации (ПДК) в воде, постоянно увеличивается. Так, если в списке, утвержденном Минздравом в 1970 г., было около 320 соединений и элементов [1], то в настоящее время действует перечень вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [2], который включает 960 веществ.

Для контроля содержания загрязнений вод разработано много методов, которым посвящено большое количество монографий и обзоров [1, 2—14]. Исторически сложилось так, что долгое время наиболее распространенными являлись методы химического анализа [1, 3], которые, хотя и представляются довольно трудоемкими, требующими наличия большого числа разнообразных химических реактивов и оборудования, в то же время позволяют провести анализ практически всех загрязняющих веществ. В настоящее время широкое применение нашли физико-химические и спектроскопические методы анализа воды в лабораторных условиях с применением специальных приборов [4—9]. Значительный интерес представляют методы дистанционного определения загрязнений природных водоемов с использованием оптической спектроскопии и лазеров [10—19].

В данном обзоре основное внимание уделено современным физико-химическим и спектроскопическим методам анализа водных сред, не

требующим сложных операций химического разделения и подготовки проб, а также методикам, позволяющим проводить дистанционный контроль загрязнений природных ресурсов и искусственных водоемов.

ДИСТАНЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМОВ

Основную опасность для пресных и морских водоемов представляют промышленные стоки. При этом набор загрязнений практически неограничен, но наиболее распространенными являются нефтепродукты, фенолы, тяжелые металлы, цианиды, нитраты и соединения серы [7]. Основными загрязнениями морских экваторий являются органические вещества, выделяющиеся при добыче, транспортировке, переработке нефти и использовании различных нефтепродуктов, а также загрязнения, связанные с катастрофами [20–21].

Остановимся вначале на методах обнаружения и анализа нефти и нефтепродуктов в воде. В связи с этим возникают две задачи: первая — обнаружение и оценка уровня нефтяных загрязнений в естественных условиях и вторая — идентификация сорта нефтепродуктов, выявление и количественный анализ компонент, обладающих высокой токсичностью и канцерогенными свойствами. И если первая задача в ряде случаев успешно решена с помощью методов и средств дистанционного зондирования, к которым относятся пассивные [22,– 23] и активные лазерные методы [24–27], то решение второй задачи требует привлечения достаточно сложных современных спектроскопических методов в сочетании с химическими методами разделения и концентрирования отдельных компонент [5]. Следует отметить, что в нефтях идентифицировано 450 индивидуальных соединений [28], разделение которых представляет отдельную сложную задачу. Исследование состава нефтепродуктов показывает, что они представляют собой сложную многокомпонентную смесь метановых, наftenовых и ароматических углеводородов с другими органическими соединениями. Причем содержание полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в сырых нефтях может достигать 30%, а в некоторых образцах — до 46,6% [16]. Это позволяет проводить обнаружение нефтяных загрязнений по флуоресценции ПАУ. Наиболее часто обнаруживаемыми ароматическими углеводородами являются 3,4-бензпирен, перилен, фенантрен и его производные, аценафтен [29, 30]. Наиболее канцерогенным является 3,4-бензпирен. Для этого углеводорода определена ПДК поверхностных вод естественных водоемов $5 \cdot 10^{-6}$ мг/л [2]. Фоновый уровень составляет $1-10^{-5}$ мг/л. Загрязнение с концентрацией $1-10^{-5}$ мг/л считается уже значительным [31]. При загрязнении нефтью и нефтепродуктами источников питьевого водоснабжения аналитическая задача сводится к идентификации источника загрязнения и суммарного определения углеводородов с чувствительностью на уровне ПДК независимо от фазового состояния системы и вида нефтепродуктов. Санитарные нормы допускают суммарные концентрации для отдельных нефтей и нефтепродуктов в интервале 0,3–0,01 мг/л [4].

Наиболее распространенным методом, позволяющим проводить дистанционно идентификацию пленок нефти и нефтепродуктов, а также делать количественную оценку их содержания по уровню ПДК, является флуоресцентный метод, основанный на изучении совокупности характеристик свечения флуоресценции — спектров возбуждения и испускания, законов затухания флуоресценции, спектральных зависимостей времени жизни, которые являются характерными для различных веществ [16, 20, 32–34]. При комнатной температуре спектры флуоресценции нефтепродуктов представляют собой бесструктурные полосы в области 350–

600 нм. Причем для сырой нефти $\lambda^{f,c} = 470-500$ нм, Дл=120–150 нм, для легких нефтепродуктов $\lambda^{f,c} = 400$ нм, Ал.=60 нм и для тяжелых нефтепродуктов $\lambda^{f,c} = 550$ нм, Ал.=180–200 нм [33, 34]. Изучение особенностей затухания флуоресценции в дополнение к остальным спектральным характеристикам позволяет проводить идентификацию нефтепродуктов, используя зависимость времени жизни флуоресценции τ от их удельного веса (табл. 1) [33]. Однако следует иметь в виду, что τ

Таблица 1. Время жизни флуоресценции τ нефтепродуктов при $\lambda_{exc} = 337$ нм

Образец	Удельный вес, API*		τ , с при λ^{TM} «
Бензин	60,2	400	7,7
Бензин	55,6	400	7,5
Печное топливо	42,3	382	9,4
Дизельное топливо	37,0	393	14,1
Сырая нефть	39,8	464	6,5
Сырая нефть	36,0	454	3,9
Сырая нефть	30,2	470	3,9
Сырая нефть	26,0	477	2,1
Сырая нефть	16,7	525	2,4
Тяжелая очищенная нефть	14,1	550	0,23**

* "API — градусы Американского нефтяного института.

** τ измерено при $\lambda_{fl} = 436$ нм.

зависит от A_{reg} [33], и поэтому этот подход требует дополнительных исследований.

Одной из причин, затрудняющих идентификацию и количественную оценку загрязнений в природной водной среде, является деградация нефтепродуктов при воздействии химических, фотохимических и биологических процессов [33, 35, 36]. Многочисленные исследования воздействия внешних условий на промытые нефти показали, что наибольшим изменениям нефть подвергается в первые 24–28 ч [37]. Дальнейшие изменения протекают с меньшей скоростью, причем спектры флуоресценции не претерпевают заметных изменений по форме, происходит только уменьшение интенсивности в 1,5–2 раза и времени жизни на 1–2 не в зависимости от сорта нефти; легкие фракции изменяются сильнее, чем тяжелые [33].

Увеличение селективности метода флуоресцентного анализа многокомпонентных смесей может быть достигнуто при использовании метода синхронного сканирования возбуждения и регистрации [38–40]. Этот метод успешно применяется для идентификации технических масел и обнаружения ароматических углеводородов, входящих в их состав [30, 41].

В связи с тем что методы активного лазерного дистанционного зондирования водных экваторий базируются в основном на анализе флуоресценции различных компонентов в воде, остановимся подробнее на методических вопросах.

В качестве источников возбуждения наиболее часто используются ИАГ-лазер (2-я гармоника, 532 нм) [42], лазер на рубине (2-я гармоника, 347 нм) [43], азотный лазер (337 нм) [44], эксимерный лазер [45, 46] и лазер на красителях с перестройкой частоты [47]. Обычно применяется схема зондирования, в которой оптические оси излучательного

и приемного трактов совмещены друг с другом [48]. Обратный оптический сигнал собирается с помощью телескопической системы и направляется на регистрирующие устройства, в качестве которых в настоящее время используются ФЭУ, светочувствительные полупроводниковые матрицы и линейки. Причем последние обеспечивают многоканальное детектирование спектра, что в ряде случаев позволяет получать одновременно сигнал на разных участках спектра от одного импульса возбуждения [49]. Использование импульсного лазерного возбуждения в свою очередь дает возможность осуществить стробирование приемной системы, что устраняет солнечную засветку в дневное время, а также повышает общую чувствительность лидарной системы за счет накопления сигнала флуоресценции за несколько импульсов [50, 51]. Следует отметить, что сигнал КР от воды служит в качестве опорного сигнала и позволяет проводить количественные измерения примесей в воде.

В отличие от традиционных приемов измерения спектров флуоресценции, когда $\lambda_{\text{возб}}$ является величиной постоянной и происходит разложение по спектру сигнала излучения, в случае регистрации синхронного спектра флуоресценции производится одновременное (синхронное) изменение длин волн возбуждения и регистрации излучения с постоянным, заранее выбранным интервалом Δ между ними ($\Delta = \lambda_{\text{изл}} - \lambda_{\text{возб}}$, где $\lambda_{\text{изл}}$ и $\lambda_{\text{возб}}$ — длины волн излучения и возбуждения). Для каждого вещества многокомпонентной смеси характерен интервал Δ , величина которого определяется правилом Стокса для данного компонента. В работе [16] установлено, что оптимальным для идентификации целого класса нефтяных загрязнителей на фоне растворенного органического вещества (РОВ) является $\Delta = 55$ нм. При этом относительное уменьшение интенсивности излучения РОВ достигает 80%. В данной работе в качестве источника возбуждения применен лазер на органических красителях на основе эксимерного лазера с областью перестройки 360–760 нм. Использование удвоителя частоты позволило расширить диапазон перестройки до 260 нм. Регистрирующая часть включала полихроматор и многоканальный анализатор с видеоконсом.

Необходимо учитывать, что флуоресценция нефтепродуктов в морской воде всегда находится на фоне свечения РОВ, которое возбуждается в полосах поглощения нефтепродуктов. Таким образом, в общем случае регистрируемый сигнал представляет собой наложение сигнала спонтанного КР, полосы флуоресценции РОВ и полосы флуоресценции загрязнителя. Разделение флуоресценции РОВ и нефтяных загрязнителей успешно достигается путем использования селективного возбуждения и, как уже указывалось выше, метода синхронного возбуждения [16, 52]. Причем, как показано в [16], применение метода синхронного возбуждения позволяет детектировать наличие нефтепродуктов в мгновенных пробах морской воды на уровне концентраций 1–100 мкл/л. Использование вычислительной техники позволяет повысить чувствительность и селективность метода флуоресцентного анализа и в лабораторных условиях [53, 54]. Так, применение производных четвертого порядка от синхронного спектра люминесценции смеси органических веществ повышает предел обнаружения (ПО) до 10^{-6} – 10^{-7} М/л [54].

Обнаружение пленок на поверхности воды может производиться дистанционно при помощи аппаратуры, основанной на локационном принципе. В основе этого метода лежит отличие коэффициентов отражения поверхности чистой воды и воды с пленкой нефтепродуктов [55–57]. Отличие коэффициентов отражения в видимой и ИК областях спектра обуславливается главным образом двумя факторами: увеличением френелевского коэффициента отражения поверхности воды с пленкой неф-

тепродуктов и сглаживанием ветровых волн. Представляет интерес и возможность использования CO₂-лазера в качестве источника излучения лидара [56]. Целесообразно использовать локационный и флуоресцентный методы дистанционного обнаружения нефтяных загрязнений одновременно, что позволяет значительно расширить возможности лазерных комплексов и повышает достоверность и информативность неконтактных исследований в целом.

Определенный практический интерес представляет использование лазерного КР для дистанционного измерения температуры и солености воды [58–60]. Точность определения этим методом температуры оценивается в 0,5 °С на глубине до 10 м с аппаратурой, находящейся на высоте 100 м над уровнем воды [59].

Развитие лазерной техники и когерентной лазерной спектроскопии открывает перспективу использования четырехфотонной спектроскопии КР в природных условиях [15, 61]. Увеличение регистрируемых сигналов когерентного антистоксового рассеяния света (КАРС) и оптического эффекта Керра, индуцированного КР (ОККР), по сравнению с сигналом спонтанного КР оценивается приблизительно как величина 10⁴. Это позволяет определять методом ОККР температуру воды с точностью 0,1–0,2 °С и концентрацию соли 5–10⁻³ мг/л [15].

Таким образом, современные методы дистанционного мониторинга морских и пресных водоемов на основе активной лазерной спектроскопии позволяют обнаружить и идентифицировать органические вещества естественного (РОВ, водоросли, планктон) и искусственного (нефтепродукты, масла, топливо и т. д.) происхождения. Дополнительную информацию и идентификацию отдельных компонент загрязнений с количественными оценками можно получить, используя комплекс спектроскопических методов в лабораторных условиях.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОДЫ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

Точное количественное содержание отдельных элементов и веществ в воде на уровне ПДК и ниже возможно в лабораторных условиях при комплексном исследовании различными физико-химическими методами. Следует отметить, что отбор, хранение и подготовка к анализу проб из водных систем сами по себе представляют отдельную задачу. Не останавливаясь на этих вопросах, а также методах экстрагирования, концентрирования и разделения отдельных компонент в водных средах, подробно описанных в ряде монографий [1, 3–5], рассмотрим основные спектроскопические и электрохимические методы анализа примесей в воде, которые не требуют сложных операций по подготовке проб.

В лабораторных условиях одними из методов определения микроколичеств элементов в воде, достаточно универсальными и экспрессными являются атомно-абсорбционный (АА), атомно-эмиссионный (АЭ) и атомно-флуоресцентный (АФ) анализы. Преимуществом этих методов является возможность одновременного определения большого числа элементов с достаточно высокой чувствительностью и точностью, общее для них — необходимость перевода элементов, находящихся в пробе, в атомарное и ионное состояние. Это может достигаться различными способами: использованием дугового разряда постоянного тока, дугового плазмотрона, высокочастотного плазменного факела, а также электрохимической атомизацией [4]. В последнее время с развитием лазерной техники возник ряд методов, основанных на анализе атомных спектров при помощи лазерной аналитической спектроскопии [11].

Для всех этих методов существенным является способ введения водных растворов и порошкообразных осадков в зону разряда [4]. Следует отметить, что для повышения чувствительности этих методов предварительно применяют концентрирование и экстракцию определяемых элементов [62–64]. Эмиссионные линии различных металлов находятся в УФ и видимой областях спектра, для определения неметаллов может быть использована вакуумная УФ область 120–190 нм, в которой зарегистрированы сильные эмиссионные линии кислорода, азота, хлора, брома, серы и углерода [4]. Аналитические линии элементов в АА анализе в основном расположены в УФ области (190–450 нм).

В обзоре [64] приведены данные по ПО для 46 элементов таблицы Менделеева в природных водах и водных растворах методом экстракционного атомного АА с использованием различных органических экстрагентов. Следует отметить, что для большинства металлов ПО намного меньше ПДК. Исключение составляют элементы, являющиеся сильными канцерогенами, такие, как Pb , Hg , As , Te . Использование групповой экстракции позволяет определять микропримеси металлов в водах, содержащих комплексоны, оксикислоты и полифосфаты. Применение лазерных флуоресцентных спектрометров позволяет существенно повысить ПО ряда элементов путем подбора оптимальных условий возбуждения флуоресценции. В качестве источников резонансного возбуждения чаще всего используются лазеры на красителях с накачкой твердотельным Nd : ИАГ-лазером, а также азотным и эксимерным лазерами. В настоящее время большинство элементов таблицы Менделеева доступны анализу методом лазерной атомной флуоресценции (ЛАФ). В работе [11] приведены данные по способам возбуждения и флуоресценции 61 химического элемента. Причем ПО этим методом такого сильного канцерогена, как таллий, достигает 0,5 пг/мл, что ниже ПДК [65]. Сравнительные данные по определению элементов в воде с использованием АА и АЭ методик, включая ЛАФ анализ, приведены в табл. 2. Недостатками указанных методов являются высокая стоимость спектрального оборудования, габариты, усложняющие его применение в передвижных лабораториях, в ряде случаев – трудоемкость подготовки проб и эксплуатации приборов.

Спектрофотометрия в УФ и видимой областях широко используется для определения и идентификации загрязняющих компонент в водных средах. Этот метод основан на измерении коэффициента экстинкции ϵ на длине волны, которая обуславливается структурой молекулы (точнее, ее хромофорной части). Существенным является то, что исследуемое вещество не разрушается и его можно параллельно определять другими методами, за исключением тех случаев, когда измеряют поглощение не самого определяемого соединения, а продукта его химического превращения. Для спектрофотометрии в УФ и видимой областях пригодны довольно разбавленные растворы (10^{-5} М/л). Анализ не мешают любые вещества, не поглощающие в той же области длин волн, что и определяемое соединение. Достоинством метода является и то, что он не требует сложной спектральной аппаратуры: спектрофотометры для УФ и видимой областей относительно недороги, просты в эксплуатации и могут применяться в полевых условиях [66]. Использование цветных светофильтров позволяет определять наличие микропримесей катионов таких металлов, как Fe , Ni , Zn , Cu , Pb , As , Cr , Si , анионов сульфатов, нитратов, хлоридов, фторидов, фосфатов, а также формальдегида, фенолов, метанола.

Для спектров поглощения вод в видимой и УФ областях характерны широкие полосы поглощения. Причем длинноволновая граница погло-

щения существенно зависит от степени загрязненности воды различными органическими комплексами. Так, неочищенная сточная вода Москва-реки, бесцветная на вид, поглощает в интервале 200—400 нм с максимумами при 200 и 320 нм, очищенная — в области 200—350 нм с максимумом при 200 нм. Это поглощение обусловлено примесями органических веществ: в случае «чистой» воды — природными гуминовыми и фульвокислотами, сточной воды — техногенными загрязнениями (нефтепродукты, углеводороды ароматического и ациклического рядов, соеди-

Таблица 2. ПО (мг/л) химических элементов в пробах воды методами АЭ, АА и ЛАФ анализов

Химический элемент	Обозначение	АЭ [4]	АА [64]	ЛАФ ¹ [11]	ПДК [2]
Серебро	Ag	0,003	0,0006	0,000003	0,05
Алюминий	Al	0,025	0,3	0,0003	—
Мышьяк	As	0,05	0,1	—	0,03
Золото	Au	0,004	0,001	—	—
Бор	B	0,004	—	0,004	0,5
Барий	Ba	0,001	—	—	0,1
Бернлий	Be	0,001	0,0001	—	0,0002
Висмут	Bi	0,03	1,0	—	0,1
Кальций	Ca	0,001	1,0	0,000002	180
Кадмий	Cd	0,002	0,0001	—	0,001
Кобальт	Co	0,003	0,0015	—	0,1
Хром	Cr	0,005	0,0005	—	0,1
Медь	Сi	0,002	0,0001	0,000002	1,0
Железо	Fe	0,005	0,0001	0,000001	0,5
Галлий	Ga	0,02	0,1	—	—
Германий	Ge	0,01	5,0	—	100
Ртуть	Hg	0,01	0,002	—	0,0005
Индий	In	0,04	0,07	—	—
Иридий	Ir	0,02	0,1	0,0002	—
Лантан	La	0,002	0,006	—	—
Лития	Li	0,004	—	—	0,03
Магний	Mg	0,001	0,005	—	40
Марганец	Mn	0,001	0,0002	—	10
Молибден	Mo	0,005	0,001	—	0,25
Ниобий	Nb	0,02	1,0	—	0,01
Неодим	Nd	0,01	0,006	—	—
Никель	Ni	0,01	0,002	—	0,1
Осмий	Os	0,05	0,01	—	0,01
Фосфор	P	0,06	—	—	0,0001
Свинец	Pb	0,025	0,0025	0,0000025	0,03
Паладий	Pd	0,04	0,0015	—	—
Платина	Pt	0,03	—	—	—
Родий	Rh	0,01	0,28	—	—
Рутений	Ru	0,05	0,01	—	—
Сурьма	Sb	0,03	0,0004	—	0,05
Скандий	Sc	0,001	0,06	—	—
Селен	Se	0,05	0,0002	—	0,001
Кремний	Si	0,005	0,1	0,001	10,0
Олово	Sn	0,03	1,0	—	2,0
Стронций	Sr	0,001	—	—	2,0
Тантал	Ta	0,02	0,5	—	—
Теллур	Te	0,06	0,025	—	0,01
Титан	Ti	0,002	1,0	—	0,1
Таллий	Tl	0,05	0,01	0,0000005	0,0001
Ванадий	V	0,01	0,6	—	0,1
Иттербий	Yb	0,001	0,006	—	—
Цинк	Zn	0,004	0,0006	—	1,0
Цирконий	Zr	0,003	—	0,003	—
Вольфрам	w	0,05	0,1	—	0,05

нения азота, серы, фосфора). ПО суммы органических веществ по данным УФ спектроскопии составляет $2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^3$ г/л, что выше ПДК большого числа нормируемых органических соединений [67].

Наиболее часто спектрофотометрия применяется в аналитической химии водных растворов в сочетании с экстракцией и жидкостной хроматографией [3]. Так, для определения большого числа анионов, таких, как нитраты, нитриты, фосфаты, сульфаты, а также ряда металлов (Si, Pb, Cr, Cu и др.) используются методики, основанные на образовании в ходе химических реакций соединений с хромофорными группами, содержащими данные анионы, а в случае металлов — комплексных соединений, обладающих также характерным поглощением в видимой или УФ области. В дальнейшем проводится количественный анализ конечного продукта путем измерения коэффициента экстинкции на соответствующей длине волны и определяется по калибровочному графику концентрация в растворе данного аниона или металла. Эти реакции достаточно хорошо изучены, имеются стандартные методики, учитывающие влияние различных примесей в пробе воды на ход реакции и точность определения концентраций определяемых веществ [8, 68—76].

„В настоящее время при анализе вод широкое применение находят методы твердофазной спектрофотометрии, основанные на прямом поглощении фазы модифицированного токообменника после сорбции им элементов из раствора. Этот метод основан на существовании линейной зависимости между светопоглощением твердой фазы и концентрацией элемента в исходном растворе. В обзорной работе [77] приведены данные по практическому применению этого метода с использованием различных способов концентрирования для 20 элементов. Следует отметить, что метод позволяет понизить ПО для ряда металлов по сравнению со спектрометрией в растворах до $10^{-2} - 10^{-3}$ мг/л, что для большинства элементов ниже ПДК [78—80]. Этот метод еще не нашел широкого применения у нас в стране, что связано как с недостатками отечественной спектрофотометрической аппаратуры, так и со сложностью приготовления соответствующих токообменников и сорбентов.

Как в случае спектрофотометрии в растворах, так и в твердофазной спектрофотометрии определению концентрации элементов в исходном водном растворе предшествует проведение достаточно сложных химических реакций, требующих определенной квалификации химика-аналитика. Их можно отнести к химическим методам анализа, так как спектрофотометрия в данном случае служит методом определения концентрации конечного продукта химической реакции.

Одним из надежных экспрессных методов систематического контроля за состоянием гидросферы является люминесцентный; дистанционные люминесцентные методы определения загрязнения водных экваторий, описанные в предыдущем разделе настоящего обзора, могут успешно применяться и в лабораторных условиях при анализе проб [67]. Кроме уже описанных, в лабораторных условиях наибольшее применение находят флуоресцентный и экстракционно-флуоресцентный анализы, основанные на образовании комплексных соединений элементов с органическими реагентами [4, 81]. Этот метод применяется для определения Al, Ga, Nb, Mg, Zn, Be и др. [82]. В качестве реагентов используются оксазо- и оксиазо-метиновые соединения, оксиантрахиноны, родаминовые красители и др. [82]. ПО этими методами достаточно низки: $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3}$, $2 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-3}$ мг/л для Al, Mg, Sn и Se соответственно. Охлаждение анализируемых растворов до -196 °C позволяет в большинстве случаев увеличить интенсивность флуоресценции.

Из органических веществ, кроме уже описанных выше нефтепродук-

тов и ПАУ, люминесцентным методом успешно определяются пестициды в воде. Большинство используемых пестицидов представляют собой хлорсодержащие органические соединения. Имеющиеся спектрофотохимические методы определения пестицидов многостадийны и, следовательно, не отличаются экспрессностью и точностью определения [6]. Большинство методов определения наличия пестицидов включают предварительное отщепление иона хлора, в частности его фотохимическое отщепление под действием УФ облучения ($\lambda = 204$ нм) в течение 60–90 с [83]. В дальнейшем ион хлора определяется по свечению хлорида висмута при температуре жидкого азота в области 445 нм. ПО составляет 10^{-3} – $10^{-6}\%$ ($1 \cdot 10^{-4}$ – $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л), что ниже ПДК для большинства пестицидов. Описанный метод не может служить для идентификации отдельных хлорорганических соединений, однако для практических целей часто требуется общее содержание в воде известных (применяемых в данном районе) веществ. Этот метод позволяет определить наличие ряда фосфорорганических инсектицидов, так как в их молекулы также входят атомы хлора.

Одним из методов, нашедших широкое применение в аналитической химии водных растворов, является хемилюминесцентный. Он основан на использовании каталитических хемилюминесцентных реакций, в которых катализаторами являются ионы переходных металлов, а также окислительно-восстановительных реакций, реагенты в которых органические и неорганические компоненты [9]. Для измерения интенсивности свечения применяют приборы с фотоэлектрической регистрацией. Сумму света определяют графическим, интегрированием кривых изменения интенсивности свечения во времени. Ввод проб может быть как дискретный [84], так и проточно-инжекционный [85]. Следует отметить, что эти методы позволяют определять микроколичества элементов и анионов в водных растворах намного ниже уровня ПДК. Так, предел обнаружения кремния в деионизированной воде этим методом составляет $2,5 \cdot 10^{-3}$ мг/л [86], а нитрат-анионов — $5 \cdot 10^{-5}$ мг/л [87]. Хемилюминесцентное определение нитратов после их фотохимического активирования (раствор нитрата предварительно облучают светом ртутной лампы) позволило понизить ПО NO₃ до $1 \cdot 10^{-8}$ М/л ($6,2 \cdot 10^{-8}$ мг/л) [88].

В лабораторных условиях для количественного определения и идентификации органических загрязнений сточных и природных вод целесообразно использовать комплекс спектроскопических методов, включающих в себя УФ и ИК спектроскопию, спектрофотометрию в видимой области, спектроскопию КР и люминесцентную с лазерным возбуждением, АЭ спектроскопию [67]. Такой подход позволил авторам работы [67] разработать метод определения суммарного содержания органических веществ с учетом влияния неорганических примесей в водах Москва-реки и сточных водах, а также произвести идентификацию органических примесей методом ИК спектроскопии, используя данные, заложенные в информационно-поисковую систему.

Применение в лабораторных условиях низкотемпературной техники и использование эффекта Шпольского позволяют повысить чувствительность определения индивидуальных ПАУ в чистых растворителях до 10^{-7} мг/л [89]. Применение лазеров в условиях низких температур (азотных и гелиевых) дает возможность осуществить селективное возбуждение флуоресценции отдельных компонент без предварительного разделения и повысить ПО до 10^{-8} мг/л [90]. В табл. 3 приведены пределы чувствительности различных методов лабораторного анализа органических загрязнителей воды [16].

Широкое применение для анализа природных и сточных вод нашли

методы электрохимического анализа [13], к которым относятся полярографические [96], вольт-амперные, в том числе инверсно-вольтамперометрические [97], потенциометрические, включая ионометрию [98, 99]. К преимуществам электрохимических методов анализа можно отнести: во-первых, большое количество определяемых элементов и органических веществ и широкие интервалы определяемых содержаний — от десятков до 10^{-3} %; во-вторых, для практического применения этих методов существенными являются простота и доступность аппаратуры, возможность ее применения в системах автоматического контроля жидких сред. В обзоре [100] приведены данные по использованию различных методов электрохимического анализа для 35 элементов таблицы Менделеева, 20 различных анионов, а также более 50 органических веществ, включая фенолы, пестициды и другие канцерогены в атмосферных, морских и речных водах.

Таблица 3. Лабораторные методы анализа органических примесей в воде

Метод	Тип органических загрязнителей	по	Литература
ИК спектроскопия	Нефти, нефтепродукты группы и отдельные ПАУ	10^{-7} – 10^{-8}	[5, 67, 91]
Флуоресцентная спектроскопия	Нефти, нефтепродукты группы и отдельные ПАУ	10^{-9} – 10^{-10}	[53, 54, 38]
Спектроскопия в условиях эффекта Шпольского	Отдельные ПАУ в чистых растворителях	ш-11	39, 30, 92], [89]
Применение лазерного возбуждения в условиях низких температур	ПАУ без предварительного выделения фракций из смеси	10-12	[90]
Газовая хроматография	Различные органические загрязнители	ю-в	[93]
Жидкостная хроматография	То же	ю-10	[94]
Масс-спектрометрия	>	10-11	[95]

Анализ приведенных данных показывает, что для определения отдельных элементов наиболее широкое применение получила инверсная вольтамперометрия. ПО лежат в интервале от 10^{-9} – 10^{-5} мг/мл для висмута, сурьмы и кадмия до 10^{-5} – 10^{-1} мг/мл для хрома, рубидия, цезия. При определении анионов используются потенциометрические, кондуктометрические и амперометрические методы. Органические вещества в основном определяют инверсионно-вольтамперометрическими методами.

Для определения анионов широко используются ионно-селективные электроды (ИСЭ) [99, 101, 102]. Следует отметить, что аналитические методы, базирующиеся на использовании ИСЭ, позволяют проводить непосредственное определение и катионов, и анионов. К числу наиболее распространенных ионов, определяемых при помощи ИСЭ, относятся ионы натрия, калия, кальция, фторид-, хлорид-, нитрат- и сульфид-ионы. ИСЭ позволяют также определять концентрацию растворенных газов, например аммиака, оксидов азота, диоксида углерода. Преимуществом ионометрии является простота методики измерений, позволяющая проводить их не только в лаборатории, но и в полевых условиях. Подготовка к определению занимает 5 мин, а измерение — 1–2 мин. Современные электроды характеризуются хорошей чувствительностью и могут применяться для определения таких низких концентраций, как 1 нг/мл. Прямые измерения можно проводить в любом объеме анализируемой жидкости, причем она может быть окрашенной, вязкой, непрозрачной, содержать взвешенные частицы.

Таблица 4. ПО (мг/л) ионов и органических веществ электрохимическими методами

Определяемое вещество	по	ПДК	Метод	Литература
Серебро	0,00001	0,05	ИВ	[100]
Мышьяк	0,0005	0,03	и в	[13]
Ртуть	0,000005	0,0005	и в	[100]
Свинец	0,00005	0,03	к в п	[13]
Олово	0,00002	2,0	и в	[100]
Таллий	0,00001	0,0001	и в	[100]
Уран	0,003	0,05	и в	[100]
Бромиды	0,003	—	Пот. ИСЭ	[13]
Хлориды	0,005	300	Пот. ИСЭ	[13]
Фториды	0,2	1,5	Пот. ИСЭ	[13]
Сульфиды	0,001	—	к и в	[13]
Сульфаты	1,00	500	КТ	[13]
Нитраты	0,62	10	ИСЭ	[102]
Цианиды	0,1	0,05	Пот. ИСЭ	[13]
Фосфаты	0,22	—	Пот. ИСЭ	[103]
Окситетрациклин	1,5	—	ДИП	[13]
Сайфос	0,061	0,1	Пот.	[13]
Фенолы	0,03	0,001	ИВ	[100]
Полихлорпинел	0,03	—	и в	[13]
Сумма органических веществ	0,001	0,3	и в	[100]
Азотсодержащие пестициды	0,05	0,1	и в	[100]

Примечание. ИВ — инверсная вольтамперометрия; КВП — квадратно-волновая полярография; Пот — потенциометрия; ДИП — дифференциально-импульсная полярография; КТ — кондуктометрическое титрование; КИВ — катодная инверсная вольтамперометрия.

В табл. 4 приведены ПО для ряда анионов и органических веществ в водных растворах электрохимическими методами, включая использование ИСЭ.

Таким образом, современные методы анализа водных растворов позволяют не только определять загрязнения на уровне ниже ПДК, но и точно идентифицировать их состав. Однако для надежной идентификации в случае не отдельных элементов, а сложных веществ необходимо использовать комплексный подход с привлечением различных методов и информационно-поисковых систем.

Summary

A review of the experimental results obtained by the remote and laboratory quantitative determinations of natural and technological water pollution is presented. A comparison is made of the detection limits of elements and organic compounds in water by different methods of the spectral and physical-chemical analysis.

Литература

1. Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М., 1974.
2. Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУД) вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М., 1983.
3. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М., 1984.
4. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе сточных вод. М., 1987.
5. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. М., 1987.
6. Лейте В. Определение органических загрязнений питьевых природных и сточных вод. М., 1975.

7. Методы анализа природных и сточных вод / Под ред. М. М. Сенявина. М., 1977.
8. Терлецкая А. В. // Хим. и техн. воды. 1989. Т. 11, № 12. С. 1075—1109; 1991. Т. 13, № 1. С. 24—62.
9. Филипенко А. Т., Зуй О. В., Терлецкая А. В. // Хим. и техн. воды. 1990. Т. 12, № 1. С. 29—42.
10. Аналитическая лазерная спектроскопия / Под ред. Н. Оменетто. М., 1982.
11. Лазерная оптическая спектроскопия / Под ред. В. С. Летохова. М., 1986.
12. Грассели Дж., Снейвили М., Балкин Б. Применение спектроскопии КР в химии. М., 1984.
13. Захаров М. С., Захарчук Н. Ф. Электрохимические методы анализа природных и сточных вод. Новосибирск, 1985.
14. Межерис Р. Лазерное дистанционное зондирование. М., 1987.
15. Бункин А. Ф. // Оптика атмосферы. 1988. Т. 1, № 1. С. 27—35.
16. Порывкина Л. В.: Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Таллинн, 1989.
17. Svanberg S. // Contemp. Phys. 1980. V. 21, N 6. P. 541—576.
18. Кондратьев К. Я., Поздняков Д. В. Дистанционные методы слежения за качеством природных вод. Л., 1985.
19. Иванов А. П., Калинин И. И., Колесник А. И. // ЖПС. 1982. Т. 37, № 4. С. 533—540.
20. Minte H. H. // Proc. of the Int. Colloquium Remote Sensing of Pollution of the Sea. Oldenburg, FRG, 1987. P. 506.
21. Нельсон-Смит А. Загрязнение моря нефтью. Л., 1973.
22. Hurford N. // Proc. of the Int. Colloquium Remote Sensing of Pollution of Sea. Oldenburg, FRG, 1987. P. 327—343.
23. Noville R. A., Gower J. P. R. // J. of Geophys. Res. 1977. V. 82, N 24. P. 3487—3493.
24. Hoge P. E. // Appl. Opt. 1983. V. 22, N 21. P. 3316—3318.
25. Гуревич И. Я., Шифрин К. С. // Физика атмосферы и океана. 1976. Т. 12, № 8. С. 863—867.
26. Hoge P. E., Swift R. N. // Appl. Opt. 1980. V. 19. P. 3269—3281.
27. Seto T., Susuki Y., Kashiwadi H., Nenjo M., Kakui Y. // Appl. Opt. 1978. V. 7, N 23. P. 3798—3803.
28. Гольдберг В. М., Газда С. Гидрогеологические основы охраны подземных вод от загрязнений. М., 1984.
29. Редькин Ю. Р., Войтеко А. М., Тепляков П. А. // Океанология. 1973. Т. 13, № 5. С. 813—815.
30. Романовская Г. И., Чибисов А. К. // УЖАХ. 1987. Т. 42, № 9. С. 1708—1711.
31. Шабад Л. М. О циркуляции канцерогенов в окружающей среде. М., 1973.
32. Карабашев Г. С. // Оптические методы изучения океанов и внутренних водоемов. Новосибирск, 1979. С. 68—80.
33. Houston W. R., Stephenson D. G., Measures R. M. // The Use of Laser for Hydrographic Studies. NASA, Sp-375, 1975. P. 153—170.
34. Rayner D. M., Srabo A. G. // Appl. Opt. 1978. V. 17. P. 1625—1630.
35. Hase A., Hites R. A. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40, N 6. P. 1141—1143.
36. Werner W. // J. Remote Sensing. 1984. V. 5, N 3. P. 545—551.
37. Bents Alen P. // Anal. Chem. 1976. V. 48. P. 455A—472A.
38. Tuan Vo-Dinh. // Anal. Chem. 1978. V. 50, N 3. P. 396—397.
39. Романовская Г. И., Пивоваров В. М., Чибисов А. К. // УЖАХ. 1987. Т. 42, № 8. С. 1401—1406.
40. Порывкина Л. В., Саар К. Ю. // ЖПС. 1988. Т. 49, № 4. С. 648—653.
41. John R., Souter I. // Anal. Chem. 1976. V. 48, N 3. P. 520—524.
42. Dence B. // News Laser and Optics. 1987. N 34. P. 55—58.
43. Абрамов О. И., Еремин В. И., Карлсен Г. Г. и др. // Оптика моря. М., 1983. С. 178—182.
44. Карабашев Г. С., Якубович В. В., Тимошевский А. А. // Оптические методы изучения океанов и внутренних водоемов. Таллинн, 1980. С. 32—35.
45. Diebel-Langoir D., Hengestermann T., Reuter R. Proc. of the 3rd Int. Colloquium Spectral Signatures of Objects in Remote Sensing. Les Arcs. France, 1985. P. 267—272.
46. Бабиченко С. М., Вейгель М. О., Дудельзак А. Э. и др. // Научная аппаратура. 1989. Т. 4, № 1. С. 95—99.
47. Babitchenko S., Dubelsak A., Poryvkina L. // Proc. of XIV Int. Laser Radar Conf. Inichen—San Candido. Italy, 1988. P. 89—91.
48. Gehlhear U., Guther K. P., Luther J. // Appl. Opt. 1981. V. 20, N 19. P. 3318—3320.
49. Иванов В. В., Айварян Ю. М., Коваленко С. А. // ЖПС. 1985. Т. 43, № 3. С. 516—519.

50. Hoge R. E., Swift R. N. // *Appl. Opt.* 1981. V. 20, N 7. P. 1191–1202.
51. Клышко Д. Н., Фадеев В. В. // *Докл. АН СССР.* 1978. Т. 238. С. 320–322.
52. Бабиченко С. М., Дудельзак А. Э., Порывкина Л. В. // *Изв. АН ЭССР.* 1988. Т. 37, № 3. С. 336–339.
53. Поляков Я. С., Шифферс Л. А. // *ЖПС.* 1984. Т. 41, № 2. С. 181–190.
54. Романовская Г. И., Чибисов А. К. // *ЖАХ.* 1988. Т. 43, № 6. С. 1120–1124.
55. Гуревич И. Я., Шифрин К. С. // *Физика атмосферы и океана.* 1976. Т. 12, № 8. С. 863–867.
56. Богородский В. В., Кропоткин М. А. Дистанционное обнаружение нефтяных загрязнений вод ИК лазером. Л., 1975.
57. Шевелева Т. Ю., Леус Н. Б. Оптические методы изучения океанов и внутренних водоемов. Таллинн, 1980. С. 51–53.
58. Houghton W. M. // *The use of Lasers for Hydrographic Studies.* NASA, Sp-375, 1975. P. 113–118.
59. Chang C. H., Young A. I. The same book. 1975. P. 105–112.
60. Глушков С. М., Панчихин И. М., Фадеев В. В. // *Квант, электрон.* 1989. Т. 16 № 4. С. 843–853.
61. Бункин А. Ф., Галумян А. С., Жумахов Х. А. и др. // *Квант, электрон.* 1989. Т. 16, № 1. С. 7–8.
62. Шевчук А. И., Махно А. Я., Рокун А. Н. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 5. С. 453–454.
63. Павленко Л. И., Помарес Альфонсо М., Старшинова Н. П. и др. // *ЖАХ.* 1987. Т. 42, № 12. С. 2163–2167.
64. Пилипенко А. П., Самчук А. И. // *ЖАХ.* 1987. Т. 42, № 7. С. 1170–1189.
65. Nonimer J. P., Hargis P. J. // *Anal. Chim. Acta.* 1978. V. 97, N 1. P. 43.
66. Меликян А. А., Ройтман П. И., Султанов Э. Г. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 10. С. 901–902.
67. Ахманова М. В., Сафронова Н. С., Савинова Е. Н., Галузинская А. Х. // *ЖАХ.* 1987. Т. 42, № 12. С. 2151–2162.
68. Колотое С. И., Ларионова Л. В. // *Зав. лаб.* 1988. Т. 54, № 7. С. 21–23.
69. Кравченко М. С., Черная А. В., Токарь Л. В. // *Хим. и техн. воды.* 1988. Т. 10, № 2. С. 126–129.
70. Tarafder P. K., Rathere P. S. // *Analyst.* 1988. V. 113, N 7. P. 1073–1076.
71. Agrawal Y. K., Rhatt R. N. // *Anal. Lett.* 1988. V. 21, N 12. P. 2323–2332.
72. Дедкова В. Т., Саввин С. Б. // *ЖАХ.* 1987. Т. 42, № 12. С. 1280–1284.
73. Левина Т. М., Кладос Н. П., Милосердова Н. А. и др. // *ЖАХ.* 1989. Т. 44, № 4. С. 650–654.
74. Пилипенко А. Т., Куличенко С. А., Долико С. А. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 7. С. 623–627.
75. Ohzeki K., Sakuma T., Kambara T. // *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1980. V. 53, N 10. P. 2878–2880.
76. Малахова Н. М., Никепелова Е. М., Савенко Г. И. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 7. С. 627–629.
77. Брыкина Г. Д., Крысина Л. С., Иванов В. М. // *ЖАХ.* 1988. Т. 43, № 9. С. 1547–1560.
78. Ососков В. К., Железко А. М., Корнелли М. А. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 6. С. 528–530.
79. Петрова Г. В., Джероян Г. Г., Саввин С. В. // *УЖАХ.* 1990. Т. 45, № 3. С. 579–584.
80. Пилипенко А. Г., Терлецкая А. В., Богославская Т. А. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 8. С. 723–726.
81. Шевченко Т. М., Фалендыш Н. Ф., Пилипенко А. Т. // *Хим. и техн. воды.* 1990. Т. 12, № 8. С. 721–723.
82. Головина А. П., Левшин Л. В. *Химический люминесцентный анализ неорганических веществ.* М., 1978.
83. Карякин А. В. // *ЖАХ.* 1984. Т. 39, № 8. С. 1518–1520.
84. Hoyt S. D., Ingle J. D. // *Anal. Chim. Acta.* 1976. V. 87. P. 163–175.
85. Seitz W. R., Suydam W. W., Hercules D. M. // *Anal. Chem.* 1972. V. 44, N 6. P. 957–963.
86. Пилипенко А. Т., Терлецкая А. В., Богославская Т. А. // *ЖАХ.* 1990. Т. 45, № 3. С. 585–588.
87. Cox R. D. // *Anal. Chem.* 1980. V. 52, N 2. P. 332–335.
88. Калинин И. Е., Кушевская Н. Ф., Пилипенко А. Т. // *ЖАХ.* 1988. Т. 43, № 6. С. 1051–1054.
89. Теплицкая Т. А. *Квазилинейчатые спектры люминесценции как метод исследования сложных природных органических смесей.* М., 1971.
90. Richardson J. H., Ando M. E. // *Anal. Chem.* 1977. V. 49, N 7. P. 955–959.
91. *Руководство по методам химического анализа морских вод.* Л., 1977.
92. Schwarz P. P., Wasik S. P. // *Anal. Chem.* 1976. V. 48, N#3. P. 524–528.

93. Шушунова А. Ф., Шкодич П. Е., Шпакин Н. Г., Мембик Ж. П. // Гигиена санитария. 1975. № 8. С. 61—62.
94. Fox M. A., Staley S. W. // Anal. Chem. 1976. V. 48, N 7. P. 2992—2998
95. Giger W., Blumer M. // Anal. Chem. 1974. V. 46, N 12. P. 1663—1671.
96. Каплан Б. Я. Импульсная полярометрия. М., 1978.
97. Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М., 1978.
98. Захаров М. С., Баканов В. И., Пнев В. В. Хронопотенциометрия. М., 1978.
99. Справочное руководство по применению ионоселективных электродов / Под редакцией О. М. Петрухина. М., 1986.
100. Каплин А. А., Пикула Н. П., Хустенко Л. А. Методы анализа объектов окружающей среды. Новосибирск, 1988. С. 87.
101. Каплин А. А., Пикула Н. М., Нейман Е. Я. // ЖАХ. 1990. Т. 45, № 11. С. 1231.
102. Деркасова В. Г., Москаленко Л. А., Квадяева Т. И. // ЖАХ. 1990. Т. 45, С. 773—776.
103. Деркасова В. Г., Карелин В. А., Москаленко Л. А. и др. // ЖАХ. 1989. № 5. С. 873—876.

*Белорусский государственный университет,
Минск*

Поступила 20.