

УДК 504.064:543.43

**АПРОБАЦИЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДИК
ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

В.В. Морозова, Е.В. Ларионова

Томский политехнический университет

E-mail: evl@tpu.ru

Морозова Виктория Викторовна, магистрант кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.
E-mail: evl@tpu.ru
Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды.

Ларионова Екатерина Владимировна, канд. хим. наук, доцент кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Института неразрушающего контроля ТПУ.
E-mail: evl@tpu.ru
Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, хемометрическая обработка аналитических сигналов, электрохимия.

В данной работе освещены актуальные вопросы совершенствования приборного оснащения фотометрических методов анализа для контроля качества объектов окружающей среды в учебных, научных и производственных целях. Целью данной работы является апробация методик фотометрического определения загрязнителей окружающей среды для модуля «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2», а также их реализация для контроля качества объектов окружающей среды. В данной работе проведена апробация фотометрического определения некоторых загрязнителей окружающей среды (железо (III), марганец (II), хром (VI), медь (II), фосфат-ионы) для модуля «Фотоколориметр» учебно-лабораторного комплекса «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2»: длина волны, толщина кюветы, концентрационный диапазон. Построены градуировочные характеристики и проведен их линейный регрессионный анализ. Показано, что для всех исследуемых методик закон светопоглощения выполняется, значимая систематическая погрешность отсутствует. Оценены метрологические характеристики:

правильность, повторяемость результатов, внутрилабораторная прецизионность и точность. Найдено, что для всех исследуемых приборов метрологические характеристики соответствуют значениям, полученным для аттестованного фотометра КФК-2. В данной работе также показана возможность использования модуля «Фотоколориметр» учебно-лабораторного комплекса «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2» при контроле содержания железа, марганца и фосфат-ионов в объектах окружающей среды.

Ключевые слова:

Фотометрический анализ, фотоколориметр, методика определения, железо, марганец, хром, медь, фосфаты.

Введение

Фотометрические методы анализа ввиду их большой чувствительности и избирательности, экспрессности и точности широко применяются при анализе различных природных сред. Простота, универсальность и доступность фотометрических методов обусловили их широкое применение в промышленно-санитарной аналитической химии для контроля загрязнений воздуха, воды и почвы [1, 2]. В связи с этим в учебном процессе изучению фотометрических методов анализа отводится довольно большая часть учебного времени в рамках дисциплин аналитической химии и экологического мониторинга.

Развитие фотометрических методов анализа и их изучение не может быть эффективным без соответствующего технического обеспечения.

Необходимость модернизации приборного оснащения лабораторий экологического и производственного мониторинга, а также учебно-лабораторной базы при проведении лабораторных работ по химии и экологии в настоящий момент не вызывает сомнений.

В последние годы совершенствование оснащения научных и производственных лабораторий контроля качества окружающей среды направлено на автоматизацию регистрации и об-

работки аналитического сигнала, миниатюризацию приборного оснащения с возможностью проведения анализа в полевых условиях.

Анализ оборудования и реальной практики проведения лабораторных работ в вузах РФ показал, что отдельные лабораторные работы проводятся с использованием различных приборов, самостоятельно объединенных в лабораторные установки, что снижает качество обучения. В связи с устойчивой тенденцией развития вузов стран СНГ в сторону современных образовательных технологий, максимально приближенных к международным образовательным стандартам, чрезвычайно актуально создание современных учебно-лабораторных комплексов, позволяющих перевести проведение практикумов по различным разделам естественных наук на качественно новый современный уровень и существенно интенсифицировать процесс обучения.

В последнее время среди научных групп Томского политехнического университета ведутся разработки универсальных учебно-лабораторных комплексов (УЛК), позволяющих проводить большой спектр лабораторных работ по химии и экологии, а также современных аналитических комплексов для научных и производственных целей [3–5]. Примерами подобных комплексов могут служить УЛК «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2». В состав данных комплексов входят модули для фотометрического анализа.

Несомненно, на рынке присутствуют аналоги разрабатываемых аналитических и учебных комплексов, решающие сложнейшие задачи анализа и контроля состояния объектов окружающей среды. Однако в полной мере вопросы оснащения подобными комплексами учебных и производственных лабораторий не могут быть решены в связи с их высокой стоимостью, а также дорогостоящим техническим и материальным обеспечением.

Одной из ключевых составляющих комплекса является методическое обеспечение. Однако отсутствие должного методического обеспечения разрабатываемых в ТПУ комплексов сдерживает их широкое распространение на рынке аналитического приборостроения и учебно-лабораторного оборудования. Кроме того, для обеспечения коммерческой привлекательности учебных и аналитических комплексов необходимо наличие широкого спектра реализуемых методик. При этом необходимо, чтобы для учебного комплекса работы охватывали различные темы и предусматривали различные по сложности выполнения уровни постановки работ, а для аналитического комплекса работы имели соответствующее метрологическое подтверждение.

Таким образом, целью данной работы является апробация методик фотометрического определения загрязнителей окружающей среды для модуля «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2», а также их реализация для контроля качества объектов окружающей среды.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- определить оптимальные условия фотометрического определения некоторых загрязнителей окружающей среды (железа общего, марганца (II), хрома (VI), меди (II) и фосфатов) на модуле «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2»;
- оценить метрологические характеристики фотометрического определения железа общего, марганца (II), хрома (VI), меди (II) и фосфатов;
- сравнить результаты измерений на модуле «Фотоколориметр» и «ТА Эколаб-2» с аттестованным фотометром;
- провести апробацию методик для контроля качества воздуха рабочей зоны и природных вод.

Экспериментальная часть

В качестве прибора сравнения выбран аттестованный фотоколориметр российского производства КФК-2. Однолучевой фотоколориметр КФК-2 предназначен для измерения пропускания, оптической плотности и концентрации окрашенных растворов, рассеивающих взвесей, эмульсий и коллоидных растворов в области спектра 315–980 нм.

Объектами исследования являются приборы «ТА Эколаб-2» и модуль «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг».

Комплекс «ТА Эколаб-2» предназначен для анализа вод (поверхностных, подземных, питьевых, сточных) и других экологических объектов и может быть использован, в частности,

при проведении работ по экологическому мониторингу и водоподготовке, включая изыскания, проектирование и эксплуатацию очистных установок. Внешний вид комплекса представлен на рис. 1. Комплекс включает в себя фотоколориметрическую кювету 1, сменную электрохимическую ячейку 2, кронштейн 3 для крепления потенциометрических 4 и кондуктометрических 5 электродов (датчиков). Измерения проводятся фотоколориметрическим, потенциометрическим и кондуктометрическим методами. Комплекс оснащен программным обеспечением. Программой калибруются все блоки комплекса, обрабатываются результаты измерений, рассчитывается концентрация и выдаются результаты с метрологическими характеристиками в виде протокола.

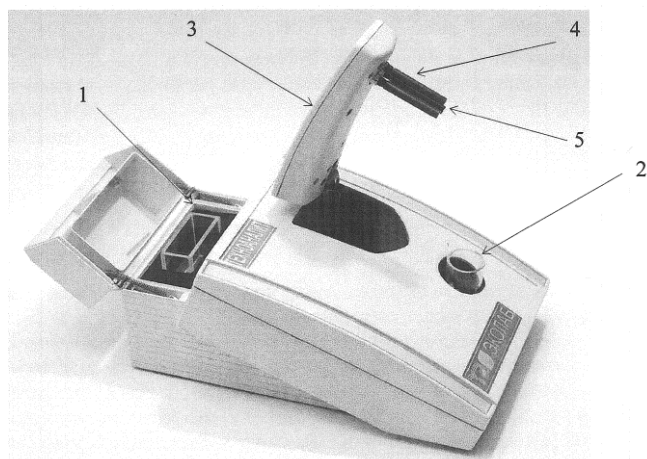


Рис. 1. Внешний вид комплекса «ТА Эколаб-2»

Модуль «Фотоколориметр» предназначен для измерения светопоглощения окрашенных растворов в полихроматическом пучке света в видимой области спектра (400–660 нм). Важнейшими частями фотоколориметра являются: источник излучения, монохроматор, кюветы с исследуемым раствором и раствором сравнения, приемник излучения, измерительное или регистрирующее устройство. Работой модуля можно управлять через компьютер либо автономно с помощью контроллера. Внешний вид модуля «Фотоколориметр» представлен на рис. 2.

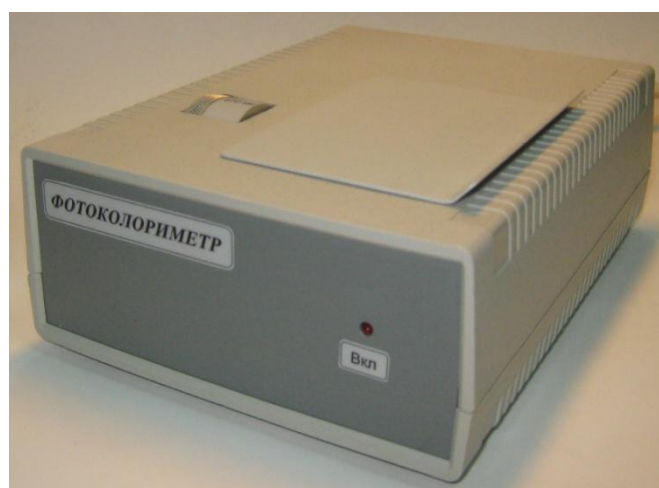


Рис. 2. Внешний вид модуля «Фотоколориметр»

В случае использования для управления модулем компьютера в комплект поставки входит программное обеспечение. Данное программное обеспечение позволяет управлять работой фотометра (задавать длину волны, концентрацию и т. п.), а также проводить обработку полученных зависимостей, формировать отчеты по лабораторной работе.

При выборе фотометрической методики руководствовались следующими критериями: соответствие стандартам выполнения химического анализа объектов окружающей среды (ПНД

или ГОСТ) [6–8], стоимость и доступность реактивов, трудоемкость и время выполнения анализа, возможность самостоятельной работы студента. В данной работе были апробированы следующие методики:

1. Определение железа Fe (III) сульфосалициловой кислотой в щелочной среде.
2. Определение марганца Mn (II) с персульфатом аммония.
3. Определение хрома Cr (VI) дифенилкарбазидом.
4. Определение меди Cu (II) в виде аммиачного комплекса.
5. Определения содержания фосфат-ионов с молибдатом аммония.

Проведена апробация данных методик как на модельных растворах, так и на реальных объектах окружающей среды (природные воды, воздух рабочей зоны). Реальные образцы проб были отобраны в водоемах города Томска и Томской области. Пробоподготовка была проведена обработкой проб: для определения железа (III) и хрома (VI) в пробу объемом 250 мл добавляют 5 см³ концентрированной азотной кислоты; для определения фосфатов на 1 дм³ пробы добавляют 4 см³ хлороформа. Для фотометрического определения железа и марганца в данной работе отбор проб воздуха проводится с концентрированием на фильтры на рабочем месте сварщика в лаборатории Томского политехнического университета. Воздух с объемным расходом 20 л/мин аспирировали через фильтр АФА в течение 15 мин. Далее пробоподготовку проводили обработкой фильтр-пробы смесью кислот (HCl, H₂SO₄, HNO₃) с последующим упариванием до мокрых солей.

Результаты и их обсуждение

Исходя из закона Бугера–Ламберта–Бера, основными оптимизируемыми параметрами фотометрического определения являются концентрационный диапазон, длина волны и толщина кюветы. Длину волны выбирали исходя из известного значения максимума поглощения окрашенного соединения и его близости к длине волны имеющегося светодиода на модуле «Фотокolorиметр». Для оптимизации концентрационного диапазона определения загрязняющих веществ, соответствующего нормам ПДК, была выбрана кювета с $l = 3$ см. При необходимости снижения или увеличения диапазона определяемых концентраций можно использовать кюветы толщиной 1 и 5 см.

Качество выполнения фотометрического анализа характеризуется показателями повторяемости, точности, внутрилабораторной прецизионности. Указанные метрологические характеристики методик были рассчитаны по ГОСТ Р ИСО 5725 [9]. Правильность определения неизвестной концентрации оценивали методом «введено-найдено». Для оценки стабильности и воспроизводимости градуировочных характеристик и метрологических характеристик методик апробация включала в себя проведение трех экспериментов в разные дни и трех экспериментов в один день.

Для оптимизации концентрационного диапазона и проверки выполнения закона поглощения Бугера–Ламберта–Бера для всех методик были построены градуировочные характеристики и проведен их линейный регрессионный анализ. На примере фотометрического определения фосфат-ионов на рис. 3 приведены градуировочные характеристики, полученные на фотокolorиметре КФК-2, модуле «Фотокolorиметр» и комплексе «ТА Эколаб-2». В табл. 1 представлены результаты линейного регрессионного анализа для данных зависимостей.

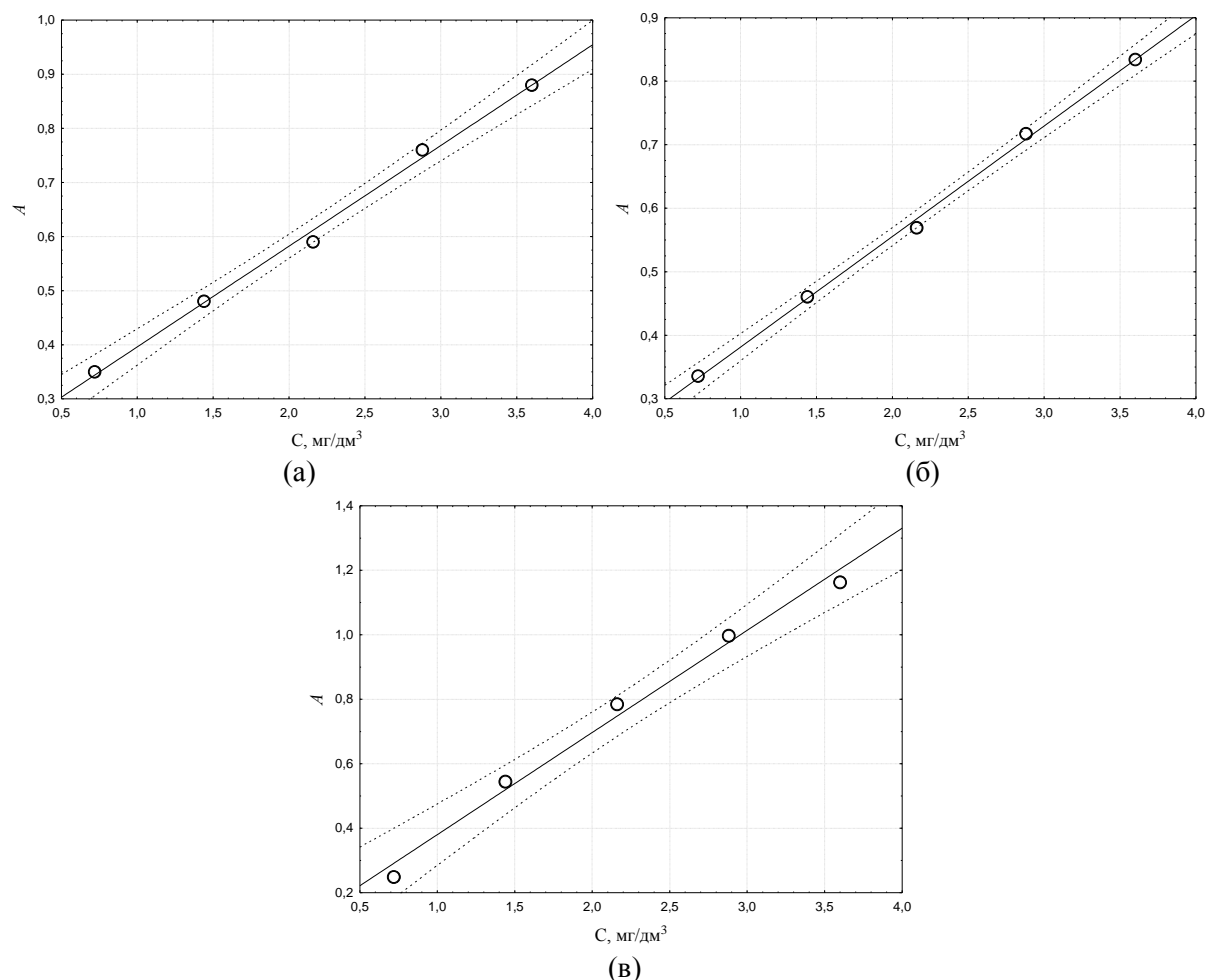


Рис. 3. Градуировочный график определения фосфат-ионов на (а) фотоколориметре КФК-2, (б) модуле «Фотоколориметр» и (в) комплексе «ТА Эколаб-2»

Таблица 1. Результаты линейного регрессионного анализа градуировочных характеристик, полученных для фосфат-ионов на фотоколориметре КФК-2, модуле «Фотоколориметр» и комплексе «ТА Эколаб-2»

КФК-2, $R = 0,99352345$; $p < 0,00001$; $S_r: 0,065603$; $\alpha = 0,05$			
Коэффициенты модели	Оценка коэффициента	S_r	Достигнутый уровень значимости p
A	0,03	0,02	0,235974
B	0,38	0,03	0,000625
Модуль «Фотоколориметр», $R = 0,99683222$; $p < 0,00001$; $S_r: 0,045919$; $\alpha = 0,05$			
Коэффициенты модели	Оценка коэффициента	S_r	Достигнутый уровень значимости p
A	-0,01	0,01	0,539337
B	0,29	0,01	0,000214
Комплекс «ТА Эколаб-2», $R = 0,99592338$; $p < 0,00001$; $S_r: 0,052089$; $\alpha = 0,05$			
Коэффициенты модели	Оценка коэффициента	S_r	Достигнутый уровень значимости p
A	-0,05	0,03	0,155993
B	0,65	0,03	0,000312

Из табл. 1 видно, что гипотеза о линейности принимается для всех зависимостей, поскольку $p < \alpha$. Рассчитанный коэффициент корреляции $R = 0,997$, что подтверждает адекватность линейной модели. Таким образом, выполнение закона светопоглощения

подтверждается. Значимая систематическая погрешность отсутствует, т. к. для свободного коэффициента $p > \alpha$. Аналогичные выводы получены для остальных апробируемых методик.

Для оценки правильности используемой методики параллельно эксперименту с градуировочными растворами измерялись оптические плотности модельных растворов и рассчитывались их концентрации. Усредненные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Оценка правильности методики фотометрического определения железа (III), марганца (II), хрома (VI), меди (II), фосфат-ионов методом «введено-найдено» $P = 0.95$, $n = 3$, $L = 3$, $t_{\text{табл.}} = 4,303$ на модуле «Фотоколориметр» и комплексе «ТА Эколаб-2»

Модуль «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг»			Комплекс «ТА Эколаб-2»		
Железо (III)					
Введено C , мг/дм ³	Найдено C , мг/дм ³	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$	Введено C , мг/дм ³	Найдено C , мг/дм ³	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$
0,3	0,298±0,008	2,7	0,3	0,28±0,02	4,9
0,5	0,490±0,010	4,2	0,5	0,45±0,04	8,0
0,7	0,697±0,007	2,5	0,7	0,69±0,01	4,3
Марганец (II)					
Введено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^5$, моль/л	Найдено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^5$, моль/л	$t_{\text{расч}} \cdot 10^5$	Введено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^5$, моль/л	Найдено $C_{\text{Mn}} \cdot 10^5$, моль/л	$t_{\text{расч}} \cdot 10^5$
3,6	3,4±0,1	14	3,6	2,70±1,60	17
5,0	4,8±0,4	13	5,0	1,10±0,60	17
6,4	5,0±2,0	71	6,4	1,27±1,05	71
Хром (VI)					
Модуль «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг»			Прибор КФК-2		
Введено C , мг/дм ³	Найдено C , мг/дм ³	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$	Введено C , мг/дм ³	Найдено C , мг/дм ³	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$
0,03	0,030±0,010	4,1	0,03	0,030±0,009	3,9
0,05	0,050±0,006	2,8	0,05	0,050±0,010	4,6
0,08	0,079±0,007	3,3	0,08	0,080±0,010	4,3
Медь (II)					
Введено $C \cdot 10^3$, моль/л	Найдено $C \cdot 10^3$, моль/л	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$	Введено $C \cdot 10^3$, моль/л	Найдено $C \cdot 10^3$, моль/л	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$
1	1,1±0,2	3,2	1	1,0±0,1	2,9
4	3,9±0,2	4,2	4	3,6±0,6	6,1
7	7,2±0,2	4,3	7	6,8±0,2	3,1
Фосфат-ионы					
Модуль «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг»			Комплекс «ТА Эколаб-2»		
Введено C , мг/дм ³	Найдено C , мг/дм ³	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$	Введено C , мг/дм ³	Найдено C , мг/дм ³	$t_{\text{расч}} \cdot 10^4$
0,4	0,39±0,06	2,9	0,4	0,410±0,090	3,5
0,8	0,79±0,06	2,9	0,8	0,810±0,080	3,3
1,2	1,22±0,07	3,1	1,2	1,189±0,060	3,0

Исходя из полученных данных, было установлено, что расчетный коэффициент Стьюдента $t_{\text{расч}}$ не превышает табличного $t_{\text{табл.}}$. Это свидетельствует об отсутствии значимой систематической погрешности на фоне случайного разброса данных.

Разработанные методики для модуля «Фотоколориметр» и комплекса «ТА Эколаб-2» оценены на правильность, повторяемость результатов, внутрилабораторную прецизионность и точность. Найдено, что показатели повторяемости, прецизионности и точности соответствуют значениям, полученным для аттестованного фотометра КФК-2.

В данной работе была проведена апробация фотометрического определения железа, хрома и фосфатов для контроля качества природных вод г. Томска и Томской области на модуле «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» и «ТА Эколаб-2».

В табл. 3–5 представлены результаты измерения концентрации железа (III), фосфат-ионов и марганца (II).

Таблица 3. Концентрация железа общего в водоемах города Томска и Томской области, определенная на модуле «Фотоколориметр» и комплексе «ТА Эколаб-2»

Место отбора пробы	Модуль «Фотоколориметр» С, мг/л	Комплекс «ТА Эколаб-2» С, мг/л
р. Ушайка, п. Степановка, г. Томск	1,27±0,05	1,33±0,05
р. Большая Киргизка, г. Томск	1,45±0,05	1,42±0,05
Университетское озеро, г. Томск	1,40±0,05	1,42±0,05
Мавлюкеевское озеро, г. Томск	0,20±0,05	0,23±0,05
Огневое озеро, Парабельский р-н, Томская обл.	0,83±0,05	0,82±0,05
р. Сенная Курья, г. Томск	0,27±0,05	0,28±0,05
р. Ушайка, 300 м ниже коллектора, г. Томск	0,25±0,05	0,28±0,05
р. Ушайка, п. Заварзино, Томская обл.	0,32±0,05	0,35±0,05

Таблица 4. Концентрация фосфат-ионов в Университетском озере г. Томска

Модуль «Фотоколориметр» С, мг/л	Комплекс «ТА Эколаб-2» С, мг/л
1,8±0,1	1,9±0,1

Как видно из табл. 3, содержание железа (III) в р. Ушайка в районе коллектора п. Степановка, р. Большая Киргизка в районе автомобильного моста, Университетском озере, Огневом озере Парабельского района и в р. Ушайка в районе п. Заварзино превышает значение ПДК (0,3 мг/дм³). Превышения содержания ПДК фосфат-ионов (3,5 мг/дм³) в исследуемых объектах не наблюдается (табл. 4).

В данной работе была показана возможность фотометрического определения железа и марганца в производственной атмосфере на модуле «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» и комплексе «ТА Эколаб-2» (табл. 5).

Таблица 5. Концентрация железа и марганца в воздухе рабочей зоны сварщика

С, мг/м ³	УЛК	ТА Эколаб-2
Fe	4,3±0,3	4,9±0,3
Mn	7,8±0,2	7,9±0,2

Как видно из табл. 5, концентрация марганца в воздухе рабочей зоны превышает ПДК_{Mn} = 0,6 мг/м³, а концентрация железа в воздухе рабочей зоны соответствует нормативу ПДК_{Fe} = 6 мг/м³.

Заключение

В данной работе найдены оптимальные условия фотометрического определения железа (III), марганца (II), хрома (VI), меди (II) и фосфатов на модуле «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» и комплексе «ТА Эколаб-2»: концентрационный диапазон, длина волны и толщина кюветы ($l = 30$ мм). Результаты сведены в табл. 6.

Таблица 6. Оптимальные условия фотометрического определения загрязнителей на модуле «Фотоколориметр» и комплексе «ТА Эколаб-2»

Загрязнитель	λ , нм	Концентрационный диапазон, мг/дм ³
Железо (III)	400	0,10–1,00
Марганец (II)	525	0,50–4,00
Хром (VI)	525	0,01–0,10
	565	0,50–10,00
Медь (II)	620	0,03–0,70
Фосфат-ионы	660	0,30–1,00

Таким образом, модуль «Фотоколориметр» УЛК «Экологический мониторинг» может использоваться для анализа природных сред с целью промышленного экологического контроля, а также при выполнении лабораторных и выпускных квалификационных работ. Комплекс «ТА Эколаб-2» может использоваться для экологического мониторинга, промышленного экологического контроля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии: учеб. пособие для университетов / Под ред. И.П. Алимарина. – М.: Высшая школа, 1976. – 280 с.
2. Другов Ю.С., Родин А.А. Экологическая аналитическая химия: учеб. пособие. – 2-е изд., доп. – СПб.: Анатолия, 2002. – 464 с.
3. Пат. 38072 Учебно-демонстрационный прибор для практических занятий по химии / Тартынова М.И., Яговкин А.Ю. и др; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет – № 2004102417/20(22); приоритет 2004.01.28.
4. Пат. 37223 Многофункциональный электрохимический комплекс / Бакибаев А.А.; Мержа А.Н. и др.; заявитель и патентообладатель Томский политехнический университет – № 2003136535/20(22); приоритет 2003.12.17.
5. Пат. 89704 Многофункциональный модельно-измерительный комплекс / заявитель и патентообладатель ООО «Универсальные образовательные технологии». – № 2009124970; приоритет 29.06.09.
6. Анализ воды: справочник: пер. с англ. / Под ред. Л. Ноллета; Л. Де Гелдера. – СПб.: Профессия, 2012. – 920 с.
7. Методы анализа загрязнений воздуха / Ю.С. Другов, А.Б. Беликов, Г.А. Дьякова и др. – М.: Химия, 1984. – 384 с.
8. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей природной среды. – М.: Искусство, 1991. – 370 с.
9. ГОСТ Р ИСО 5725-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений: в 6 ч. – Введ. 23.04.02. – М.: Госстандарт России, 2002.

Поступила 21.12.2014 г.