

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТРАНСПОРТА РУТ (МИИТ)»

Кафедра «Химия и инженерная экология»

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ»

Учебно-методическое пособие к практическим занятиям

Москва - 2026

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТРАНСПОРТА РУТ (МИИТ)»

Кафедра «Химия и инженерная экология»

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ»

*Учебно-методическое пособие
для обучающихся по направлениям 20.03.01 «Техносферная
безопасность»,
профиль «Экологическая и промышленная безопасность»
(бакалавриат)*

Москва - 2026

Сборник примеров и задач по дисциплине «Методы и приборы контроля окружающей среды. Экологический мониторинг»: учебно-методическое пособие к практическим занятиям / С.В. Чурюкина, Ф.И. Сухов, В.А. Пашинин, С.М. Ануфриева - М.: ФГАОУВО РУТ (МИИТ), 2026. – 327 с.

Данные методические указания предназначены для решения примеров и задач по дисциплине «Экологический мониторинг» студентами небиологических специальностей по профилю «Инженерная защита окружающей среды».

Рецензент: к.т.н., доц. каф. «Управление безопасностью в техносфере» РУТ (МИИТ) Грибков Олег Игоревич

© МГУПС (МИИТ), 2026

Содержание

Введение	8
I. Идентификация источников загрязнения ОС	9
1.1. Загрязнения природной среды	9
1.2. Физическое загрязнение. Источники физического загрязнения	10
1.3. Химическое загрязнение. Источники химического загрязнения	15
1.4. Радиоактивное загрязнение. Источники радиоактивного загрязнения	16
1.5. Биологическое загрязнение. Источники биологического загрязнения	17
1.6. Виды деятельности предприятий ОАО «РЖД» и загрязнения ОС, вызванные деятельностью этих предприятий	18
1.7. Выбор мест контроля загрязнений и поиск их источников (рекогносцировка)	21
1.8. Алгоритм идентификации источников загрязнения с применением процессного подхода	25
1.9. Типы производственных процессов	27
1.10. Процессный подход	30
1.10.1. Общие положения	30
1.10.2. Основной алгоритм управления процессом	31
1.10.3. Идентификация процессов предприятия (организации)	32
1.10.4. Описание процесса с помощью схемы «черепаха»	35
1.11. Выявление экологических аспектов, возникающих в результате деятельности предприятия	37
1.11.1. Общие сведения	37

1.11.2. Оценка значимости воздействия экологических аспектов на окружающую среду	38
1.11.3. Идентификация законодательных актов	39
1.11.4. Планирование	41
1.11.5. Идентификация экологических аспектов	42
1.12. Оценка значимости воздействия экологических аспектов на окружающую среду	45
Примеры решения типовых задач	50
Задачи	82
II. Выбор метода анализа	95
2.1. Учет основных факторов при выборе метода анализа	95
Примеры решения типовых задач	100
Задачи	102
III. Основные характеристики методов, применяемых в экоаналитическом контроле и мониторинге	105
3.1. Объемный анализ. Титриметрические методы анализа	105
3.1.1 Эквивалент. Фактор эквивалентности	105
Примеры решения типовых задач	106
Задачи	107
3.1.2. Основные расчетные формулы в титриметрических методах анализа	109
3.1.3. Переходные формулы для расчетов концентраций	114
Примеры решения типовых задач	116
3.1.4. Применение основных формул для пересчета концентраций на практике	122
Примеры решения типовых задач	129
Задачи	134
3.1.5. Расчет содержания вещества методом обратного титрования	135

Примеры решения типовых задач	136
Задачи	142
3.2. Оптические методы анализа	143
3.2.1. Теоретические основы оптических методов анализа	143
3.2.2. Законы поглощения/излучения	145
3.2.3. Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера	146
3.2.4. Метод градуировочного графика	148
Примеры решения типовых задач	149
3.2.5. Метод стандартов (Метод сравнения)	149
Примеры решения типовых задач	149
3.2.6. Метод добавок	150
Примеры решения типовых задач	150
3.2.7. Метод ограничивающих растворов	151
Примеры решения типовых задач	151
3.2.8. Количественные определения с использованием основного закона поглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера	152
Примеры решения типовых задач	153
3.2.9. Дифференциальная фотометрия	155
Примеры решения типовых задач	156
Задачи	159
3.2.10. Люминесцентный анализ	165
Примеры решения типовых задач	170
Задачи	174
3.2.11. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия	177
Примеры решения типовых задач	180
Задачи	183
3.3. Электрохимические методы анализа	185
3.3.1. Теоретические основы электрохимических методов анализа	185

3.3.2. Кондуктометрический метод анализа	191
Примеры решения типовых задач	193
Задачи	198
3.3.3. Потенциометрия	201
Примеры решения типовых задач	203
Задачи	207
3.3.5. Ионметрия	208
Примеры решения типовых задач	209
3.3.6. Кулонометрия	212
Примеры решения типовых задач	213
Задачи	215
3.4. Хроматографические методы анализа	216
3.4.1. Основные понятия и формулы, используемые в хроматографии	217
3.4.2. Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)	219
Примеры решения типовых задач	221
Задачи	224
IV. Представление результатов измерений	228
4.1. Оценка результатов измерения	228
4.2. Ошибки при количественном анализе	229
4.3. Классификация погрешностей в химическом анализе	231
4.3.1. Систематические погрешности	231
4.3.2. Случайные погрешности	232
4.4. Математическая обработка результатов анализа	233
Примеры решения типовых задач	235
4.5. Обработка результатов измерений	236
4.6. Оформление результатов измерений	238
4.7. Контроль погрешности методики	238
Задачи	240
V. Плата за негативное воздействие предприятий на объекты окружающей среды	243

5.1. Плата за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками	243
Примеры решения типовых задач	246
5.2. Расчет платы за выброс в атмосферу загрязняющих веществ передвижными источниками загрязнений	247
Примеры решения типовых задач	249
5.3. Плата за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водоемы	252
Примеры решения типовых задач	255
5.4. Плата за размещение отходов	258
Задачи	262
Список литературы	272
Приложения	278
Приложение 1	278
Приложение 2	279
Приложение 3	280
Приложение 4	283
Приложение 5	285
Приложение 6	291
Приложение 7	295
Приложение 8	318
Приложение 9	325

Введение

Проведение экологического контроля на предприятии является неотъемлемой частью концепции устойчивого развития. В настоящее время все передовые предприятия внедряют у себя «зеленые технологии», а в таком случае без экологического контроля просто не обойтись.

Для проведения производственного экологического контроля необходимы не только теоретические знания и практические навыки проведения анализов воздуха, воды, почв, отходов, но и навыки решения многих практических задач.

Так, например, необходимо владеть навыками рекогносцировки, планирования эксперимента, знаниями и навыками выявления основных источников приоритетных загрязнений, уметь выбрать оптимальный метод анализа. При выборе методов и средств проведения экологического мониторинга на предприятии необходимы также знания теоретических основ основных методов химического анализа, лежащих в основе экологического мониторинга.

Эти и многие другие задачи предлагаются к рассмотрению в данном пособии, приводятся примеры их решения.

Данные методические указания могут быть полезны студентам-бакалаврам, специалистам, практикующим инженерам-экологам. Также данное пособие может быть использовано и для курсов повышения квалификации персонала.

1. Идентификация источников загрязнения ОС

1.1. Загрязнения природной среды

Загрязнением в узком смысле считается привнесение в какую-либо среду новых, не характерных для нее, физических, химических, биологических агентов или превышение естественного уровня этих агентов в среде [42].

Загрязнения делятся на природные и антропогенные.

Природные загрязнения - это те загрязнения, которые произошли в результате воздействия на окружающую среду природных факторов, всевозможных природных явлений и природных катаклизмов (тайфунов, наводнений, смерчей, извержения вулканов и т.п.).

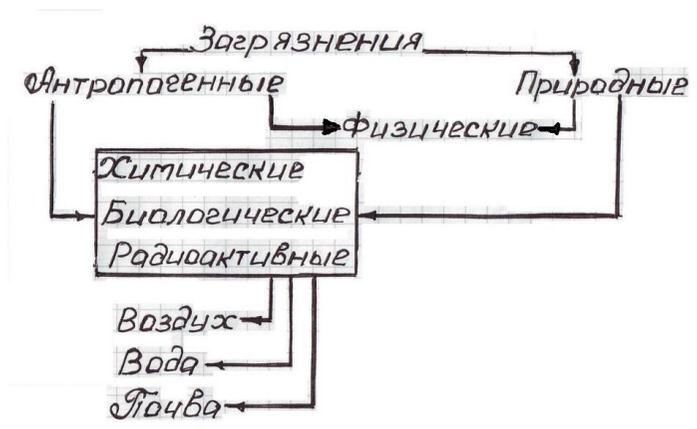


Рис. 1.1. Классификация загрязнений.

Антропогенные загрязнения - загрязнения, которые произошли в результате воздействия на окружающую среду деятельности человека (производственной деятельности).

Основными объектами загрязнения окружающей среды являются атмосфера, вода, почвы (см. рис. 1.1).

1.2. Физическое загрязнение. Источники физического загрязнения

Физическим загрязнением называют загрязнение, которое связано с изменением физических параметров среды: шумовых, световых, температурных, электромагнитных и т.п. [42]

Акустическое (шумовое) загрязнение

Поскольку повышенный уровень шума сопровождает любое производство, а предприятия промышленной индустрии не умеют «работать тихо», целесообразно рассмотреть, как будет влиять этот физический фактор на ОС.

Воздействие повышенного уровня шума на живые организмы

Повышенный уровень шума отрицательно влияет на живые организмы [42]. Птицы и животные не переносят повышенных уровней шума и меняют места своего обитания (могут даже погибнуть). Этот факт необходимо принимать во внимание при планировании каких-либо производственных мероприятий.

Влияние повышенного уровня шума на человека

На человека повышенный уровень шума также оказывает отрицательное воздействие. Шумовое загрязнение вызывает повышенную утомляемость, снижение умственной активности, понижение производительности труда, развитие сердечно-сосудистых, нервных заболеваний, также повышенный уровень шума может привести к глухоте.

Влияние повышенного уровня шума на аппаратуру

Шумовое загрязнение оказывает неблагоприятное воздействие не только на живые организмы, но и на особо точную аппаратуру, приводя к ошибкам измерений.

Электромагнитное загрязнение

Возникает при изменении электромагнитного состояния среды. Электромагнитное излучение зависит от совокупности электромагнитных волн. Воздействие электромагнитных полей на человеческий организм приводит к ряду заболеваний.

Ионизирующее излучение

Ионизирующими называются излучения, которые, проходя через среду, вызывают ее ионизацию [42].

К наиболее распространенным ионизирующим излучениям относятся:

- рентгеновское излучение;
- α -, β -, γ -излучения.

α -излучение представляет собой поток ядер атомов гелия.

Проникающая способность α -частиц:

- в воздухе – 7 – 10 см;
- в воде – 20 – 60 см;
- в биологической ткани 0,03 – 0,04 мм.

Поэтому внешнее облучение человека α -частицами менее опасно. Опасность возникает при их проникновении внутрь организма при дыхании или с пищей.

β - излучение представляет собой поток электронов.

Проникающая способность β -частиц:

- в воздухе – 8 – 14 м;
- в алюминии и пластмассе – 5 – 7 мм;
- в биологической ткани 2,5 см.

γ - излучение представляет собой поток γ -квантов, т.е. – это электромагнитное излучение с очень короткой длиной

волны. γ -лучи глубоко проникают в организм человека и представляют большую радиационную опасность.

Рентгеновское излучение имеет более низкую частоту колебаний и большую длину волны, чем γ – излучение. Оно также вредно для организма человека.

К ионизирующим излучениям относятся также нейтронное и протонное излучения, которые также обладают большой проникающей способностью.

Ионизирующее излучение очень негативно воздействует на живые организмы.

Превышение уровня ионизирующего излучения может привести к выходу из строя техники, к погрешностям и ошибкам измерений.

Световое загрязнение

Создается при нарушении естественного режима освещенности в результате воздействия искусственных источников света. Приводит к аномалиям в жизни животных и растений. На человеческий организм также оказывает негативное воздействие (особенно опасен яркий свет от движущихся источников ночью) – приводя к нервным расстройствам, также очень большое превышение (или недостаток) освещенности может привести к нарушению зрения.

Тепловое загрязнение

Является результатом повышения температуры среды, возникающее при отводе воды от систем охлаждения в водные объекты, при выбросе потоков дымовых газов или воздуха.

Тепловое загрязнение водоемов приводит к нарушению биогеоценоза водоема. Известны факты, когда сброс теплых вод создавал тепловой барьер для рыб на путях к нерестилищам.

Тепловое излучение, которым может сопровождаться ионизирующее или радиоактивное излучение, также относится к тепловому загрязнению и является наиболее опасным для живых организмов. Оно вызывает ожоги кожи и слизистых оболочек, провоцирует онкологические заболевания различной этиологии.

Повышение температуры воздуха на планете Земля привело к глобальному потеплению, возникновению смога и т.д.

Горячие выбросы в атмосферу являются более реакционноспособными и вещества, содержащиеся в таких выбросах, будут более активно вступать в химические реакции, скорость многих нежелательных химических процессов возрастет при повышенной температуре, что резко усугубит экологическую обстановку.

Источники акустического загрязнения

Источниками акустического (шумового) загрязнения являются средства городского железнодорожного, авиационного и морского транспорта, промышленные предприятия и строительные организации [42].

Источники электромагнитного излучения

Природные источники электромагнитного излучения:

- электромагнитное поле Земли;
- космические источники радиоволн (Солнце и другие звезды);
- процессы, происходящие в атмосфере Земли (молнии, колебания в ионосфере).

Антропогенные источники электромагнитного излучения

Системы телекоммуникаций, различные технические комплексы и оборудование, использующие в процессе своего функционирования электрическую энергию, создают в окружающей среде электромагнитные поля (ЭМП).

Источниками интенсивных полей радиочастотного, коротковолнового, ультракоротковолнового и сверхвысокочастотного диапазонов являются радио- и телепередающие центры (системы телекоммуникаций).

Источники ионизирующего излучения

Природные источники ионизирующего излучения:

- ультрафиолетовое излучение Солнца;
- космическое излучение.

Антропогенные источники ионизирующего излучения:

- атомные электростанции;
- полигоны испытания ядерного оружия;
- урановые и обогатительные шахты;
- измерительные приборы и установки и др.

Источники светового загрязнения

Природные источники светового загрязнения:

Вспышки на Солнце и другие природные источники светового загрязнения.

Антропогенные источники светового загрязнения:

Все источники искусственного освещения.

Источники теплового загрязнения

Природные источники теплового загрязнения:

Природные источники тепла

Антропогенные источники теплового загрязнения

Топливо-энергетический комплекс (особенно теплоэлектростанции (ТЭС). Все предприятия (промышленные, коммунально-бытовые), все виды транспорта и т.д.

1.3. Химическое загрязнение. Источники химического загрязнения

Химическое загрязнение вызывается воздействием на ОС выбросами, сбросами, отходами вредных веществ,

образующихся в результате производственной деятельности, хозяйственно-бытовой деятельности, любой другой деятельности человека[42].

К химическому загрязнению относятся такие вещества, как:

а) тяжелые металлы и их соединения, например тетраэтилсвинец (образующийся в результате транспортных выбросов), оксиды металлов (марганца, алюминия, железа, образующиеся при сварке);

б) газы (оксиды, летучие углеводороды);

в) аэрозоли;

г) пыль;

д) сажа;

е) мышьяк и его соединения;

ж) тяжелые металлы;

з) органические загрязнители (хлорорганика, фенолы, формальдегид, бенз(а)пирен, ароматические углеводороды);

и) нефть и нефтепродукты;

к) диоксины и др.

Источниками химического загрязнения служат выбросы в атмосферу, сбросы в гидросферу, химическое загрязнение почв, в т.ч. и отходы.

К источникам химического загрязнения относятся объекты народного хозяйства, различные промышленные предприятия (химические предприятия, строительные предприятия и объекты, пищевые предприятия, фармацевтические предприятия, жилищно-коммунальные предприятия и объекты) транспортные предприятия и транспортные средства [42].

1.4. Радиоактивное загрязнение. Источники радиоактивного загрязнения

Радиоактивное загрязнение – это количество радиоактивных веществ (радионуклидов) в объектах внешней среды (их радиоактивная загрязненность): в воде, воздухе, почве, растительности и пищевых продуктах, т.к. радиоактивно-загрязненные вода, воздух, пищевые продукты растительного и животного происхождения, попадая в организм человека, становятся там источниками внутреннего облучения [42].

Природные источники радиационного загрязнения:

внешнее облучение:

- космическое излучение;
- солнечная радиация;
- природный радон (если он не попадает внутрь организма);

внутреннее облучение:

- радионуклиды, содержащиеся в воде и продуктах питания;
- радионуклиды, содержащиеся в воздухе;
- природный радон.

Антропогенные источники радиационного загрязнения:

- испытание ядерного оружия;
- ядерная энергетика (АЭС);
- тепловая энергетика;
- промышленное производство (сжигание угля);
- авиация, светящиеся циферблаты;
- добывающая промышленность (добыча угля, добыча радиоактивной руды).

1.5. Биологическое загрязнение. Источники биологического загрязнения

К биологическим загрязнителям относятся:

- продукты жизнедеятельности любых живых организмов;
- вирусы;
- бактерии;
- грибки;
- патогенные и условно-патогенные микроорганизмы;
- паразитирующие организмы;
- лекарственные загрязнения;
- антибиотики (стоит выделить в особую группу);
- модифицированные продукты генной инженерии (трансгенные продукты);
- нетрадиционные продукты питания.

Из всего перечисленного требуют пояснения продукты жизнедеятельности любых живых организмов и патогенные и условно-патогенные микроорганизмы [42].

Продукты жизнедеятельности любых живых организмов – здесь следует рассматривать все процессы, которые происходят в результате жизнедеятельности любого живого организма:

- дыхание, которое сопровождается поглощением кислорода и выделением углекислого газа (стоит отметить, что у растений происходит обратный процесс: они поглощают углекислый газ и выделяют кислород);
- пищеварение – выделение отработанных продуктов жизнедеятельности организма.

1.6. Виды деятельности предприятий ОАО «РЖД» и загрязнения ОС, вызванные деятельностью этих предприятий

В связи с тем, что следует рассматривать не отдельное влияние ЗВ на какую-либо среду, а их совокупность, или синергизм факторов, важно иметь представление о

воздействии на ОС всех предприятий ж.д.т., чтобы еще на стадии планирования можно было учесть все возможные экологические аспекты и учесть синергизм факторов [42].

Рассмотрим все виды деятельности подразделений, входящих в состав структуры ОАО РЖД, это[40]:

а) локомотивное хозяйство (локомотивные депо, пункты оборота локомотивов, пункты смены локомотивных бригад, экипировки и технического обслуживания локомотивов).

В свою очередь депо(типы депо в зависимости от вида тяги: электровозные, тепловозные, мотор-вагонные, смешанного типа) имеют: парк локомотивов, мастерские, здания, котельные, компрессорные, склады - песка, топлива, смазки, экипировочные позиции для выполнения ТО, экипировки и текущего ремонта локомотивов;

б) вагонное хозяйство: вагоноремонтные заводы, вагонные депо делятся на грузовые, пассажирские, рефрижераторные, а при небольшом объеме ремонтных работ - смешанного типа; пункты подготовки вагонов к перевозкам; пункты технического и контрольно-технического обслуживания вагонов; механизированные пункты текущего отцепочного ремонта вагонов; пункты ремонта контейнеров, экипировки и технического обслуживания рефрижераторных вагонов; промывочно-пропарочные станции (ППС) и т.д.

в) пассажирские перевозки;

г) перевозки грузов;

д) рефрижераторный подвижной состав;

е) путь и путевое хозяйство;

К предприятиям путевого хозяйства относятся: дистанции пути (входят: путевые дорожные мастерские, рельсосварочные поезда, шпалопропиточные и щебеночные заводы, защитные лесонасаждения; путевые машинные

станции (ПМС) производят средний и капитальный ремонт путей, оснащены целым рядом мощных путевых машин с электрическим и дизельным приводом) [40].

Шпалопропиточные заводы производят просушку и пропитку деревянных шпал, мостовых и переводных брусьев.

На щебеночных заводах производят щебень путем дробления естественного природного камня, гальки и валунов.

ж) службы электрификации и связи;

К предприятиям сигнализации и связи относятся: электротехнические заводы ОАО РЖД; дорожные электротехнические мастерские; дорожные лаборатории и строительно-монтажные поезда; дистанции сигнализации и связи.

К предприятиям электрификации и электроснабжения относятся: участки энергоснабжения (дистанции энергоснабжения). В их состав входят: тяговые подстанции, контактная сеть, мастерские и т.д.

з) предприятия железнодорожного транспорта (ППС);

и) стационарная теплоэнергетика.

К тяговой теплоэнергетике относят (условно): энергетические установки локомотивов и вагонов.

К стационарной теплоэнергетике относят энергетические хозяйства: узлов, станций, различных заводов, различных депо, строительных предприятий и коммунальных комплексов, дизельные электростанции, компрессоры и системы воздухоснабжения, системы кондиционирования воздуха, путейскую энергетику, источники тепловой энергии в виде паровых и водогрейных котлов, тепловые сети, системы подачи и хранения различных видов топлива, системы отопления и горячего водоснабжения, различные топливоиспользующие установки, системы кондиционирования воздуха [40].

Все эти предприятия оказывают неблагоприятное воздействие на окружающую среду.

Рассмотрим это воздействие.

Выбросы вредных веществ в атмосферу воздуха дают следующие производства: локомотивное хозяйство (при использовании дизельных топлив в тепловозах); вагонное хозяйство (при эксплуатации различных типов грузовых вагонов, изотермические вагоны, рефрижераторы); оксиды азота, оксиды углерода, сажа, углеводороды, оксиды серы.

ППС - выбросы бензола, ксилола, углеводородов [40].

При эксплуатации всех видов вагонов, перевозке грузов, строительстве и ремонте пути - выбросы пыли.

Все ремонтные мастерские дают загрязнение почв маслом, металлической стружкой.

При строительстве и ремонте пути - шум.

Мы рассмотрели воздействие неблагоприятных факторов на окружающую среду, происходящее в результате деятельности предприятий железнодорожного транспорта.

1.7. Выбор мест контроля загрязнений и поиск их источников (рекогносцировка)

Место для первичной оценки или отбора пробы выбирается в соответствии с целями анализа и на основании внимательного изучения всей имеющейся предварительной информации (документации), а также натурного исследования местности или контролируемого объекта, причем должны учитываться все обстоятельства, которые могли бы оказать влияние на состав взятой пробы или результат первичной оценки наличия и уровня загрязнения (воздействия).

Поиск и выбор места отбора, а также первичной оценки *проб воздуха* (как и в отношении других сред) проводят в предполагаемых зонах максимального загрязнения окружающей природной среды (например, в «факеле» выброса и в зонах его возможного прохождения на расстоянии до объекта от сотен метров до нескольких километров [44], обычно на высоте 1,5 метра от земли) или непосредственно вблизи нахождения (скопления) людей и других биообъектов, для которых данный выброс может оказаться вредным или опасным.

В *рабочей зоне* пробы воздуха следует отбирать в местах постоянного или максимально длительного пребывания людей, при характерных производственных условиях с учетом особенностей технологического процесса (непрерывный, периодический), количества (уровня) и физико-химических свойств, а также класса опасности и биологического действия выделяющихся химических загрязняющих веществ (ЗВ) или физических факторов воздействия, температуры и влажности окружающей среды [44]. Выбор места отбора проб воздуха в рабочей зоне обычно более сложен, чем проб атмосферы в населенных местах или в окружающей природной среде в связи с насыщенностью рабочего помещения и пром-площадки потенциальными источниками вредного воздействия (загрязнения).

Экоаналитический и санитарный контроль загрязнений воздушной среды в рабочей зоне осуществляют выборочно на отдельных рабочих местах, стадиях или операциях, если на обследуемом участке (характеризующемся постоянством технологического процесса) достаточно идентичное оборудование или одинаковые рабочие места, на которых выполняются одни и те же операции. При этом отбор проб следует проводить на

рабочих местах, расположенных в центре и по периферии помещения (открытой промплощадки с оборудованием). При выборе точек пробоотбора основное внимание следует уделять рабочим местам по основным (массовым) профессиям [44].

Места для отбора пробы воздуха в рабочей зоне выбирают с учетом технологических операций, при которых возможно наибольшее выделение в воздух рабочей зоны вредных веществ, например:

- у аппаратуры и агрегатов в период наиболее активных химических, термических и иных процессов в них;
- на участках загрузки и выгрузки веществ, затаривания готовой продукции;
- на участках «внутренней» транспортировки сырья, полуфабрикатов и продукции;
- на участках размола и сушки сыпучих, пылящих материалов и веществ; у наиболее вероятных источников выделений при перекачке жидкостей и газов (насосные, компрессорные) и др.;
- в местах отбора технологических проб, необходимых для целей технического анализа.

На участках, плохо вентилируемых, необходимо проводить экоаналитический и санитарный контроль воздуха рабочей зоны на основных местах пребывания работающих в период проведения планового ремонта оборудования, если эти операции могут сопровождаться выделением вредных веществ (факторов), а также в период реконструкции, если часть оборудования продолжает эксплуатироваться.

Периодичность отбора проб воздуха для каждого вещества в каждой выбранной точке устанавливают индивидуально в зависимости от времени пребывания персонала на рабочем месте, от характера контролируемого технологического процесса. Часто учитывают свойства

веществ (факторов) и их опасности, устанавливая при производственном контроле следующую периодичность отбора и анализа проб: для 1-го класса – не реже одного раза в 10 дней, для 2-го – не реже, чем ежемесячно, а для 3-го и 4-го – не реже, чем один раз в квартал [44].

Место отбора пробсточных вод оценивается и выбирается только после подробного ознакомления с технологией производства, потреблением и сбросом воды, местоположением цехов объекта, системой его канализации, назначением и работой отдельных элементов систем очистки и т.д. [44].

При выборе *мест отбора проб почвы* и их первичной оценки обычно учитывают два главных параметра: 1) размер (площадь) «элементарного» участка, с которого отбирают смешанный почвенный образец, отражающий средний уровень загрязнения почвы, и 2) «ключевой» участок, являющийся наименьшей геоморфологической единицей ландшафта, в достаточной мере отражающей генезис (тип, подтип) свойств почв [44].

В пределах ключевого участка выделяют «элементарные участки», размеры которых зависят от расстояния до источника загрязнения почвы. Обычно руководствуются правилом: «чем дальше от источника, тем больше должна быть площадь элементарного участка». Кроме того, в пределах определенного элементарного участка выбирают также «рабочую площадку», с которой и отбирают пробы почв для составления смешанного почвенного образца. Если размер элементарного участка сравнительно велик, а почвенный покров сложен, то в пределах этого участка выделяют несколько пробных рабочих площадок (обычно 2–3).

Данные параметры места пробоотбора выбирают индивидуально в зависимости от контурности почвенного

покрова, рельефа местности, характера растительности и т.д. Ключевые участки ориентировочно намечают по карте (с учетом розы ветров), а затем уточняют их в поле. В пределах ключевого участка (как уже было указано) выделяют элементарный участок и намечают пробные рабочие площадки [44]. За рациональный размер такой площадки обычно принимают площадь около 1 га (100·100 м). Вокруг предприятия площадки намечают следующим образом: в радиусе 1,5–2,5 км (зона наибольшей загрязненности) по 8 направлениям-румбам (хотя и не обязательно строго по азимуту); в радиусе 2,5–5 км (зона значительного влияния) – по 10–12 румбам, а в радиусе 5–10 км (зона обычно фиксируемого влияния объекта) – по 16–24 румбам. В таком случае пробные площадки оказываются друг от друга (по периметру) на равномерном расстоянии 1,5–2 км.

При сильном загрязнении вокруг мощных предприятий в направлении господствующих ветров территорию обследуют на расстоянии до 20–30 км, а в направлении наименьшей повторяемости и силы ветров – примерно в 2 раза меньше [44].

1.8. Алгоритм идентификации источников загрязнения с применением процессного подхода

Многие организации управляют своей работой, применяя систему процессов и их взаимодействий, что можно называть «процессным подходом». Стандарт ИСО 9001 стимулирует использование процессного подхода. Поскольку цикл PDCA применим ко всем процессам, это дает возможность считать эти две методики совместимыми.

Для выявления (идентификации) источников загрязнений необходимо[43]:

а) провести изучение и анализ всей имеющейся предварительной информации (документации);

б) на основании полученных данных (см. п.п. (а)) осуществить изучение и анализ натурного исследования местности или контролируемого объекта;

в) произвести первичную оценку наличия и уровня загрязнения (воздействия)

г) и на основании полученных результатов (см. п.п. (в)) по-возможности учесть все обстоятельства, которые могли бы оказать влияние на состав взятой пробы.

Поскольку в данном учебном пособии речь идет о производственном мониторинге, то и объектами изучения будут производственные процессы, в том числе и процессы на предприятиях железнодорожного транспорта.

При рассмотрении производственной деятельности любого предприятия можно отметить, что любое производство (производственная деятельность), будь то создание космических кораблей, строительство, выпечка хлебо-булочных изделий, работа информационного центра, - абсолютно любое производство всегда начинается с планирования.

Далее, предприятие разрабатывает стратегию своей деятельности, создает документацию, описывает, согласно международному стандарту ИСО 9001 все виды своей деятельности, каждый производственный процесс, каждую операцию. Согласно вышеуказанному стандарту (ИСО 9001), описанию подлежат все процессы, влияющие на выполнение требований потребителя.

Так что же такое процесс с точки зрения вышеупомянутого стандарта?

Процесс представляет собой ***обобщение последовательности и взаимосвязи видов деятельности.***

Без выполнения предыдущего шага не может быть выполнен последующий [42].

Процесс всегда **имеет цель**. Например, строительство железной дороги. Цель данного процесса (имеется в виду собственно строительство), построить конкретную железную дорогу, здание, сооружение. На входе этого процесса находятся материалы, из которых должен быть построен объект, а на выходе мы будем иметь собственно железную дорогу.

Но мы рассмотрели (причем, очень упрощенно) лишь сам процесс собственно строительства, но этот объемный процесс поддерживается массой вспомогательных процессов, включает в себя ряд подпроцессов и различных технологических операций, которые очень важны для осуществления основного производственного процесса.

1.9. Типы производственных процессов

Согласно определениям процессов все предприятие может рассматриваться как один единый процесс.

Сырье, оказание услуг, полуфабрикаты, производственные средства используются по определенным правилам с целью создания продукции или услуг.

Однако, требуется и более точный анализ общего процесса предприятия, поскольку представление всех различных процессов предприятия в один не дает ясную картину критических факторов успеха, т.к. из-за своей объемности трудно обзриваем. И уж тем более, сложно выявить все имеющиеся воздействия на ОС без проведения более тщательного рассмотрения производственных процессов по отдельности [42].

При детальном изучении выделяются отдельные процессы, которые могут быть четко разграничены друг от друга. В таком случае целесообразно и необходимо разделение всего процесса предприятия на отдельные виды процессов.

Такое разделение:

повышает наглядность;

служит пояснению взаимодействия процессов;

помогает представить вклад отдельного процесса в создание стоимости и тем самым установить ценность каждого процесса;

помогает увидеть экологические аспекты, возникающие в результате процесса, оценить степень их воздействия на окружающую среду, сделать соответствующие выводы и принять соответствующие меры.

Разделение процессов служит основой для:

их планирования,

управления,

проверки,

оптимизации.

Рабочие процессы

Рабочие процессы (все процессы, протекающие на предприятии или в отдельных его организационных единицах) включают разные виды деятельности и могут относиться ко всему предприятию, к одному или нескольким цехам или лицам [42].

Разделение рабочих процессов помогает в принятии решений по структуризации их описания и соответствующему распределению документации на предприятии.

Рабочие процессы делятся на:

процессы менеджмента;

основные;

вспомогательные.

Основные процессы

Основные процессы вытекают из основных видов работ, которые выполняет предприятие [42].

Отличительные аспекты основных процессов - создание продукции и стоимости. Они в значительной мере определяют успех предприятия и удовлетворенность потребителя, имеют непосредственное отношение к клиенту или оказывают на него непосредственное влияние.

Примеры основных процессов:

Разработка

Закупки

Производство

Изготовление

Монтаж

Поставка

Сервисное обслуживание потребителя

Установка оборудования

Утилизация отходов.

Основные процессы для каждого предприятия обязательно нужно определять заново, т.к. каждое предприятие имеет свое основное дело.

Вспомогательные процессы

Поддерживающие или вспомогательные процессы сопровождают основные и поставляют данные, информацию или регулируют организационно-технические процессы [42].

Они могут отражать задачи финансирования, бухгалтерского учета, управления поставщиками, управления технологией, надзора за соблюдением установленных законодательными предписаниями предельно-допустимых значений, охраны труда и т.д.

Хотя вспомогательные процессы по определению не связаны с созданием ценностей, тем не менее, их также важно поддерживать, как и основные.

Пример. Действующая компьютерная система (для обработки банковских данных, для управления техникой по надзору за аварийно-опасными установками) имеет громадное значение для многих отраслей и сфер производства (т.к., выход из строя одного из компьютеров повлечет за собой огромные проблемы: сбой в банковской системе, выход из строя оборудования и т.д.). Поэтому, обслуживание и поддержание специалистами компьютерной сервисной службы или внутривозводской группой обслуживания, хотя и является "лишь" вспомогательным процессом, но в любом случае он обладает высоким приоритетом.

Процессы менеджмента

Управляющие процессы отличаются своим указующим или предписывающим характером.

К ним относятся:

процессы кадрового планирования;

процессы планирования деятельности;

процессы согласования цели;

процесс по контрольным обходам и аудитам.

Идентификация типов процессов

Идентификация типов процессов – это выявление всех процессов, протекающих на производстве.

Итак, процессы бывают следующие:

Внутрифирменные процессы - полностью протекают внутри одного функционального подразделения организации с четко определенной областью ответственности [42].

Например, доставка стройматериалов или оборудования со склада – будет являться внутрифирменным процессом.

Межфункциональные процессы - процессы, в которых участвуют более одного функционального подразделения с разными областями ответственности.

Например, доставка стройматериалов или оборудования от какого-либо внешнего поставщика будет уже межфункциональным процессом.

1.10. Процессный подход

1.10.1. Общие положения

Для того чтобы определить, каким образом организация воздействует на окружающую среду, а также выявить, какие именно процессы и операции оказывают наиболее существенное воздействие на природу, необходимо рассмотреть все без исключения виды деятельности организации [42].

Многие организации проводят менеджмент своих операций посредством применения системы процессов и их взаимодействий, что может называться "процессным подходом". ИСО 9001:2000 направлен на применение "процессного подхода".

Процесс	Совокупность взаимосвязанных и взаимодействующих видов деятельности, преобразующих входы и выходы.
Процессный подход к управлению	Подход к управлению, основывающийся на концепции, согласно которой управление есть

непрерывная серия взаимосвязанных действий или функций.

1.10.2. Основной алгоритм управления процессом

планирование,
предупреждающие действия,
исполнение,
проверка,
корректирующие действия.

При процессном подходе предприятие (Организация) должно рассмотреть различные варианты технологических операций и осуществляемых предприятием (организацией) видов деятельности, аспектов в части окружающей среды и соответствующих существенных воздействий на окружающую среду, связанных с функционированием предприятия (организации), включающих:

проектирование;
закупки;
подряды;
обращение с сырьевыми материалами и их хранение;
производственные и ремонтные процессы;
лаборатории;
хранение продукции;
транспорт;
маркетинг, рекламу;
услуги;
приобретение и конструирование оборудования.

Все виды деятельности предприятия с позиций воздействия на окружающую среду подразделяются на три категории:

деятельность по предотвращению загрязнения окружающей среды и сохранению ресурсов (например, в

новых проектах), при изменениях процессов и управления ресурсами и имуществом (приобретение, лишение и управление имуществом), а также в новой продукции и ее упаковке;

деятельность по ежедневному управлению подтверждением соответствия внутренним и внешним требованиям и по обеспечению действенности и эффективности этих требований;

деятельность по стратегическому управлению в части предвидения и реагирования на изменения требований, связанных с окружающей средой [42].

1.10.3. Идентификация процессов предприятия (организации)

Для идентификации производственных процессов (выявлению процессов основных, вспомогательных, административных и т.д.) необходимо:

1. Выявить (идентифицировать) все процессы и операции предприятия (организации).

2. Идентифицировать операции и виды деятельности, связанные с экологическими аспектами [42, 43].

Они включают следующие виды деятельности:

а) Обучение персонала и подтверждение его осведомленности и компетентности в области ООС и СЭМ.

б) Управление документацией, связанной с СЭМ.

в) Собственно технологические процессы (подразделяются на операции).

г) Выбросы в атмосферу (загрязнение атмосферного воздуха, в каких именно операциях и процессах производится - идентификация).

д) Идентификацию процессов и операций очистки газов (т.е. производится ли, и в каких именно процессах и

операциях, очистка и какие установки очистки газов имеются на предприятии).

е) Идентификацию процессов и операций очистки воздуха от пыли (т.е. производится ли, и в каких именно процессах и операциях, очистка воздуха от пыли и какие пылеулавливающие установка или мероприятия по снижению запыленности воздуха применяются на данном предприятии).

ж) Идентификацию сбросов в воду (загрязнение вод суши) (т.е. производятся ли и в каких именно процессах и операциях сбросы в воду загрязняющих веществ).

з) Идентификацию процессов по очистке воды (т.е. производится ли и в каких именно процессах и операциях очистка воды).

и) Идентификацию процессов образования отходов (т.е. производится ли и в каких именно процессах и операциях образование отходов).

к) Идентификацию процессов вывоза и утилизации отходов.

л) Также необходимо выявить следующие моменты (экологические аспекты):

Как осуществляется энергопотребление и водопотребление.

Имеется ли экономия ресурсов (электроэнергии, воды).

Как и каким видом транспорта осуществляется транспортировка сырья, материалов, оборудования, готовой продукции и т.д.

Как осуществляется потребление ресурсов (топлива, природных ресурсов, например, щебня, песка и пр.).

Имеется ли экономия ресурсов (топлива и пр.).

м) Здесь же необходимо рассмотреть и:

Административную деятельность (в результате которой также происходит образование отходов).

н) Экономия ресурсов (электроэнергии, воды).

о) Работу столовой (которая приводит к образованию отходов, сбросам в воду, выбросам в воздух, биологическому загрязнению ОС).

п) Работу котельной (выявить экологические аспекты – сбросы, выбросы, отходы и т.д.).

Выявленные экологические аспекты заносятся в таблицу или оформляются в виде списка, на основании которых затем будет составлен Реестр существенных экологических аспектов.

По результатам анализа производственной деятельности и на основании полученных данных об экологических аспектах (таблицы или списка) проводятся соответствующие измерения количественных характеристик всевозможных загрязнений, а также анализ других экологических аспектов, т.е. мониторинг процессов предприятия (организации), связанных с ООС (подробно о мониторинге и измерениях см. далее) [42, 43].

На основании полученных данных проводится внутренний аудит предприятия (организации), в результате которого также дается оценка деятельности СЭМ на предприятии (организации).

1.10.4. Описание процесса с помощью схемы «черепашка»

Любой процесс можно описать при помощи схемы «черепашка». Так можно наглядно показать, что происходит, из чего что в конечном результате получается, и какие ресурсы в данном технологическом процессе используются.

Итак, по определению стандарта Р ИСО 9001, каждый процесс имеет цель и в результате преобразования входа в

выход мы получаем либо конечный продукт деятельности, либо какую-либо услугу. Также в результате производственной деятельности используются какие-либо материалы, финансы, программное обеспечение, приборы, инструменты, используются здания, сооружения – это все **материальные ресурсы**. Далее, процесс (производственную деятельность, технологическую операцию, технологический процесс и т.д.) осуществляет персонал. Любой персонал (а именно – весь задействованный в процессе персонал) – это **человеческие ресурсы**. Чтобы провести процесс, необходимы инструкции: **ГОСТы, СНиПы, СанПиНы**, инструкции по эксплуатации оборудования, технологические процессы, должностные инструкции, методики проведения каких-либо испытаний – это **методики**. При проведении процесса необходимо контролировать какие-либо параметры в целях обеспечения качества – это **индикаторы**.

Материальные ресурсы, человеческие ресурсы, методики, индикаторы – в схеме «черепаха» представлены в виде лапок, тело «черепахи» - это сам процесс, вход и выход – это голова и хвост «черепахи».

С помощью схемы можем описать любой процесс, например, строительство железнодорожной магистрали для ВСНТ.

Строительство – основной процесс, который можно разбить на операции (мы в общем виде рассмотрим сам процесс). На входе (по схеме «черепаха») находятся строительные материалы, из которых в результате преобразования входа в выход, получаем возведенный строительный объект (выход).

В качестве **материальных ресурсов** имеем технику, инструменты, финансы и пр.

Человеческие ресурсы – это весь персонал, задействованный в процессе строительства, - рабочие

(подсобные), строители, мастера, прорабы, начальник производства и пр.

Методики – должностные инструкции, рабочие инструкции, методики проведения испытаний, паспорта оборудования с датой последней поверки, сертификаты соответствия на используемые материалы, ГОСТы, СНИПы.

Индикаторы – то, что необходимо контролировать с целью возведения объекта, отвечающего требованиям заказчика.

Тело процесса – строительство, цель – возведение объекта.

Используя «черепаху» можно без труда выявить все необходимые экологические аспекты и занести их в соответствующую таблицу (см. далее).

Итак, на рис. 1.2 представлена схема «черепаха».

Диаграмма Черепахи

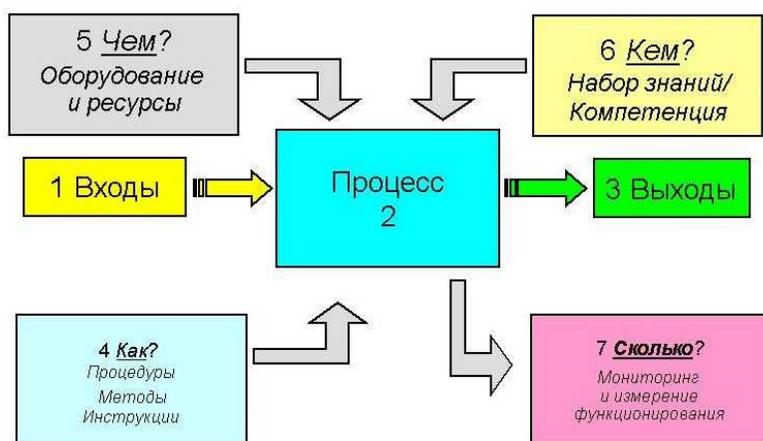


Рис. 1.2. Диаграмма «черепахи».

1.11. Выявление экологических аспектов, возникающих в результате деятельности предприятия

1.11.1. Общие сведения

В соответствии с ИСО 14001 **экологический аспект** - элемент деятельности **организации**, ее продукции или услуг, который может взаимодействовать с **окружающей средой**.

Для выявления всех экологических аспектов процесса необходимо иметь следующие сведения о загрязнителях, присущих данному производству.

Необходимо идентифицировать (выявить) на каких именно стадиях процесса те или иные воздействия возникают и задокументировать полученные результаты. Для этого можно использовать либо схему «черепеха», либо сводные таблицы экологических аспектов, либо и то и другое.

После идентификации экологических аспектов, необходимо выявить (идентифицировать) *значимые экологические аспекты*. Об определении значимых экологических аспектов речь пойдет в следующем пункте.

1.11.2. Оценка значимости воздействия экологических аспектов на окружающую среду

После идентификации процессов необходимо дать основной перечень экологических аспектов и способы их определения (см. предыдущую главу). Затем необходимо выявить и учесть при идентификации значимых экологических аспектов (см. Приложение 1, Таблица П 1) следующие факторы [42, 43]:

- масштаб воздействия;
- серьезность воздействия;

вероятность события;
продолжительность воздействия;
близость жилой зоны;
потенциальное влияние требований законодательных актов и регламентных требований;
сложность изменения воздействия;
участие заинтересованных сторон;
влияние на общественный имидж организации.

Выявление значимых экологических аспектов можно произвести по простой методике, присвоив необходимое количество баллов тому или иному аспекту. Для этого необходимо определить, какое количество баллов будет минимальным, а какое - максимальным. Подсчитав сумму баллов, получим наиболее значимые аспекты, а подтвердить свои предположения сможем, сравнив наши данные с данными, полученными при соответствующих измерениях.

После идентификации значимых экологических аспектов составляется заключение на основании полученных данных.

Если нужна более точная оценка воздействия экологических аспектов на окружающую среду, то можно разработать более сложную методику определения значимости воздействия

Необходимо также составить и затем постоянно вести Реестр экологических аспектов.

1.11.3. Идентификация законодательных актов

В соответствии с ГОСТ Р ИСО 14001 на предприятии необходимо провести идентификацию законодательных актов, составить Реестр, куда будут занесены эти акты (см. Приложения 2, 3). Большинство из них можно будет

применить в каком-либо конкретном рассматриваемом процессе, как того требует схема «черепаха».

В настоящее время в России в состав экологической нормативно-правовой базы входит более 600 документов.

Приведем перечень основных законов Российской Федерации:

Конституция РФ от 12 декабря 1993 года.

Закон РФ «Об охране окружающей среды» от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ.

Закон РФ «Об информации, информатизации и защите информации» от 20 февраля 1995 г.

Закон РФ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 30 марта 1999 г. № 52-ФЗ.

Закон РФ «Об особо охраняемых территориях» от 14 марта 1995 г. (в ред. от 30 декабря 2001 г.) № 170-ФЗ.

Закон РФ «Об использовании атомной энергии» от 20 ноября 1995 г. (в ред. от 30 декабря 2001 г.).

Закон РФ «О безопасности» от 5 марта 1992 г. (в ред. от 24 декабря 1993 г.) № 2446-1.

Закон РФ «О радиационной безопасности населения» от 9 января 1996 г. № 3-ФЗ.

Закон РФ «О недрах» от 24 февраля 1992 г. (в ред. от 8 августа 2001 г.) № 126-ФЗ.

Закон РФ «Об охране атмосферного воздуха» от 4 мая 1999 г. № 96-ФЗ.

Земельный кодекс РФ от 25 октября 2001 г. № 136-ФЗ.

Водный кодекс РФ от 16 ноября 1995 г. № 167-ФЗ.

Необходимо учитывать тот факт, что законы пересматриваются, в них вносятся изменения. В связи с этим, необходимо актуализировать Реестр, составленный для конкретного предприятия (см. Приложения 2, 3) [42, 43].

Кроме законодательных требований при планировании и функционировании на предприятии системы

экологического менеджмента, необходимо учитывать обязательные для выполнения требования ГОСТов, санитарных правил и норм (СанПиН), строительных норм и правил (СНиП), ведомственных нормативных актов [42, 43].

Таким образом, процедура идентификации требований законодательных актов сводится к следующему:

а) идентификации (выявлении) необходимых законодательных актов и других требований;

б) обеспечить хранение этих документов и доступ к ним всего персонала;

в) актуализировать (обновлять) существующие законодательные акты и пр. требования (см. также Приложение 4).

1.11.4. Планирование

Любую производственную деятельность необходимо начинать с планирования. На стадии планирования необходимо учитывать все ресурсы, которые могут потребоваться для каждого конкретного производственного процесса, необходимо разработать технологический процесс, составить необходимые инструкции, создать матрицу ответственности персонала за те или иные операции (стадии) процесса, наметить необходимые ключевые моменты, которые необходимо контролировать. Отсюда очень четко видно, что схема «черепашка» пригодится и на стадии планирования. Более того, с ее помощью мы сможем выделить экологические аспекты, которые могут возникнуть в результате нашей хозяйственной деятельности. Следовательно, на стадии планирования, выявив все негативные воздействия на окружающую среду, необходимо:

- провести исследования имеющихся в данном регионе загрязнителей (фоновый мониторинг);

- произвести предварительный расчет суммарного загрязнения от уже имеющихся источников загрязнения и тех, которые возникнут в результате производственной деятельности нового (планируемого нами) объекта;

- составить план мероприятий по снижению или полному прекращению (где это возможно) негативного воздействия планируемой деятельности на окружающую среду;

- составить график проведения замеров выбросов, сбросов, шумового загрязнения, электромагнитного загрязнения и прочих негативных воздействий, которые будут возникать в результате производственной деятельности планируемого объекта.

- разработать инструкции по проведению нештатных ситуаций, по ликвидации и предупреждению аварий и пр.

Для проведения всех вышеупомянутых мероприятий необходимо хорошо представлять себе, какие негативные последствия для окружающей среды (ОС) могут возникнуть в результате той, или иной производственной деятельности.

1.11.5. Идентификация экологических аспектов

Согласно стандарту ИСО 14001 элемент деятельности предприятия (организации), ее продукции или услуг, который может взаимодействовать с окружающей средой, полностью или частично являющийся результатом экологических аспектов организации, называется *экологическим аспектом*.

Воздействие на окружающую среду - любое положительное или отрицательное изменение в окружающей среде, называется *экологическим аспектом*.

Любая антропогенная деятельность оказывает влияние на окружающую среду. Даже такой процесс, как

проведение занятий в аудитории, далеко не «безобиден» для окружающей среды. При проведении занятий мы используем электроэнергию для освещения помещений (аспект – потребление электроэнергии); при использовании воды для проведения лабораторных работ возникает следующий аспект – водопотребление; после нас остаются отходы – ТБО (твердые бытовые отходы), которые требуют вывоза, - пластиковые бутылки (при сжигании таких бутылок выделяются диоксины), бумажные отходы, люминесцентные лампы, освещающие помещение, - это уже опасные отходы, потому что лампы содержат ртуть, такие отходы требуют особых условий утилизации.

Для того, чтобы определить все имеющиеся экологические аспекты, как того требует стандарт Р ИСО 14001 и другие законодательные документы, необходимо идентифицировать все процессы и операции и экологические аспекты, которые в результате проведения этих процессов и операций будут возникать. В этом может также помочь схема «черепашка». Идентифицированные процессы и «сопровождающие» их экологические аспекты заносятся в таблицу.

Сводная таблица экологических аспектов приведена ниже (см. таблицу 1.1) [43].

Таблица 1.1

Сводная таблица экологических аспектов от различных видов деятельности предприятия

Вид деятельности	Экологический аспект

На основании сводной таблицы 1.1 определяется воздействие этих экологических аспектов на окружающую

среду (результат удобно представить также в виде таблицы. См. таблицу 1.2).

Таблица 1.2

Воздействие экологических аспектов на окружающую среду

Вид деятельности	Экологический аспект	Влияние на основные среды (воздух, воду, почвы, ОС)

Не все экологические аспекты оказывают одинаковое воздействие на ОС: некоторые воздействия будут практически незаметны, а другие, наоборот, вызовут весьма существенный отклик (изменение) системы. Такие экологические аспекты называются *значимыми экологическими аспектами* (значимые экологические аспекты – это экологические аспекты, которые вызывают значимое воздействие на окружающую среду).

Для того, чтобы разобраться, как именно проводить идентификацию экологических аспектов, рассмотрим собственно процесс строительства железных дорог для ВСНТ.

Итак, каждый процесс должен иметь название. В данном случае это «Строительство железной дороги».

Каждый процесс имеет цель. Цель рассматриваемого нами процесса – построить объект.

Процесс – это преобразование входа в выход. Значит каждый процесс имеет вход и выход. На входе мы имеем строительные материалы (песок, щебень природный, цемент, краску, растворители), электроэнергию, воду. Процесс строительства – основной процесс. В результате

преобразования входа в выход мы будем иметь вместо природных ресурсов (природного щебня, песка) воды, электроэнергии, материалов (цемента, краски, растворителей) готовый строительный объект. Также на выходе мы будем иметь: расход природных ресурсов (песка, щебня), расход электроэнергии, расход воды; выбросы в атмосферу (пыль, ксилолы, толуол, углеводороды, растворители), а также пары бензина и нефтепродуктов, оксиды углерода, азота, серы при использовании автомобильного транспорта (вспомогательный процесс, воздействие на ОС которого тоже нужно учитывать); сбросы в воду – взвешенных веществ (от осевшей пыли, которая соединится с водой), если в качестве транспорта для доставки материалов и оборудования использовался автотранспорт, вода может быть загрязнена нефтепродуктами. Загрязнение почвы – нефтепродуктами (вспомогательный процесс – транспортировка), растворителями, краской; тарой от краски и растворителей, твердыми бытовыми отходами; щебнем, песком; металлической арматурой. В результате строительных работ повреждается верхний плодородный слой почвы вокруг объекта строительства, возникает механическая эрозия почвы, что в свою очередь приводит к дополнительному образованию пыли. При строительстве мостов может быть изменено русло рек и повреждена береговая линия, которая при весеннем таянии снегов может привести к оползням и прочим бедствиям. Физические загрязнения – шум от работающей техники, вибрация. Биологическое загрязнение – продукты человеческой деятельности, ТБО. Необходимо обязательно учитывать близость жилых построек, а также детских и лечебных учреждений.

1.12. Оценка значимости воздействия экологических аспектов на окружающую среду

Для того чтобы идентифицировать значимые экологические аспекты необходимо:

Идентифицировать все процессы.

Идентифицировать экологические аспекты, которые возникают или могут возникнуть в результате проведения идентифицированных процессов.

Выявить взаимосвязь между процессами [43]

При определении значимых экологических аспектов необходимо выработать методику определения таких воздействий. Чем более простой и доступной будет такая методика, тем быстрее будет выявлена опасность от различных видов деятельности. При составлении такой методики необходимо учесть:

- масштаб воздействия;
- серьезность воздействия;
- вероятность события;
- продолжительность воздействия;
- близость жилой зоны;
- потенциальное влияние требований законодательных актов и регламентных требований;
- сложность изменения воздействия;
- участие заинтересованных сторон;
- влияние на общественный имидж организации.

Выявление значимых экологических аспектов можно произвести по простой методике, присвоив необходимое количество баллов тому или иному аспекту. Примем за критерий 1 балл по 5-ти балльной шкале. 1 балл соответствует min, 5 баллов – max. Порог значимости – 12 баллов. Для присуждения баллов необходимо учитывать вышеперечисленные факторы (масштаб близость жилой

зоны и т.д.). Необходимо также учитывать и нормальное состояние производства возникновение чрезвычайных и нештатных ситуаций, которое может повлечь за собой чрезвычайно опасные (значимые) воздействия на ОС. Полученные данные – занести в таблицу (Таблица 1.3).

Подсчитав сумму баллов, получим наиболее значимые аспекты (пример шкалы значимости см. в Приложении 1 таблице П 1.1), а подтвердить свои предположения сможем, сравнив наши данные с данными, полученными при соответствующих измерениях.

Таблица 1.3

Определение значимости экологических аспектов

Воздействие	Масштаб	Серьезность	Близость жилой зоны	Продолжительность	Сумма баллов

После идентификации значимых экологических аспектов составляется заключение на основании полученных данных.

Если нужна более точная оценка воздействия экологических аспектов на окружающую среду, то можно разработать более сложную методику определения значимости воздействия, например таким образом [43]:

а) выполнить пошаговую процедуру анализа воздействия. Данные занести в таблицу (см. Таблицу 1.4).

Таблица 1.4

Пошаговая процедура анализа воздействия

	Воздушная среда	Поверхностные воды	Почвы и подземные
--	-----------------	--------------------	-------------------

			Воды
Определение возможных воздействий	Определение типов и количества выбросов в атмосферу и их воздействий	Определены объёмы водозабора, сбросов в водную среду, включая диффузные источники	Изъятие плодородного слоя Складирование отходов Водозабор из подземных источников
Описание существующих условий	Определение региона воздействия Описание существующих метеоусловий и уровня загрязнений воздушной среды	Оценка существующего стока, качества воды, типов водопользования	Определение типов почв, характера землепользования Гидрология грунтовых и подземных вод, их использование
Ознакомление с существующими требованиями	ПДК по воздуху, инструкции по расчету рассеивания загрязнений	ПДК по воде, ограничение водопользования	Ограничение землепользования и использование подземных вод
Предсказание величины	Применение моделей массового баланса и	Метод массового баланса, модели	Качественные методы (сходные проекты)

воздействий	моделей рассеивания	разбавления, модели водных экосистем	
Модели межсредового распределения и трансформации загрязнения			
Оценка значимости воздействий	Сравнение воздействий со стандартами Определение возможного влияния на критические группы населения и уязвимые рецепторы экосистем культурного наследия	Сравнение воздействий со стандартами Влияние на критические водные экосистемы и типы водопользования	Сравнение с требованиями по землепользованию и водопользованию из подземных источников Экспертная оценка критичности утраты почвы/площади
Определение и включение в проект мер по смягчению воздействия	Уменьшение неорганизованных выбросов Ограничение практики сжигания отходов Очистка выбросов из организованных источников ограничения типов	Схемы более эффективно водопотребления Сокращение неорганизованных стоков Предотвращение эрозии	Контроль эрозии, обратное землепользования, рекультивация почв Эффективность водопотребления Гидроизоляция и другие меры для ограничении поступления загрязняющих

автомобили/ двигателей/ применяемого топлива на дорогах,	Очистные сооружения Организаци я сбора и очистки поверхностн ых стоков	веществ подземные воды	В
--	--	---------------------------	---

б) Определить значимость каждого воздействия (см. Таблицу 1.5).

Таблица 1.5

Определение значимости каждого воздействия

Юридический порог Превышение стандартов, установленных законом	Наивысшая значимость
Функциональный порог Неизбежные воздействия, приводящие к необратимому разрушению экосистем	Очень высокая значимость
Порог приемлемости Воздействия, нарушающие сложившиеся местные нормы (социальные нормы и устои)	Высокая значимость
Порог конфликта Воздействия, вызывающие конфликт между группами общества по поводу ресурса	Умеренная значимость
Порог предпочтений Воздействия, касающиеся предпочтений тех или иных групп	Низкая значимость

Примеры решения типовых задач

Пример

1.1.

Идентифицировать экологические аспекты процесса мойки Сапсана. Данный процесс полностью автоматизирован. Грязь снаружи отмывает специальная машина, которая работает без участия людей. На мойку одного состава уходят 4 тонны воды и около часа времени. В сутки в депо успевают обслужить 24 Сапсана¹.

Решение

Процесс мойки Сапсана: название уже есть – мойка Сапсана, цель – внешняя очистка состава. На входе: загрязненный состав, на выходе: чистый состав. Процесс полностью автоматизирован, следовательно, при использовании машин будет потребляться электроэнергия. В условиях задачи сказано, что потребление чистой воды составит 4 т/час. Столько же будет образовываться и загрязненных сточных вод. Из вышеперечисленного можно идентифицировать следующие экологические аспекты:

- а) потребление электроэнергии;
- б) потребление чистой воды;
- в) образование загрязненных сточных вод.

Полученные данные необходимо занести в таблицу (используем таблицу 1.1, обозначим ее Таблица 1.1.1):

Таблица 1.1.1.

Сводная таблица экологических аспектов

Вид деятельности	Экологический аспект
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии

¹ Условия данной задачи будут нами использованы для иллюстрации примеров решения нескольких типов задач.

Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод

Экологические аспекты выявляют для того, чтобы оценить воздействие их (или процесса) на окружающую среду. Для этого составим еще одну таблицу (используем таблицу 1.2, обозначим ее Таблица 1.1.2):

Таблица 1.1.2.

Воздействие экологических аспектов на окружающую среду

Вид деятельности	Экологический аспект	Воздействие
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды	Потребление природных ресурсов – потребление воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование сточных вод

Пример 1.2. Используя схему «Черепеха» идентифицировать экологические аспекты процесса мойки Сапсана. Данный процесс полностью автоматизирован. Грязь снаружи отмывает специальная машина, которая работает

без участия людей. На мойку одного состава уходят 4 тонны воды и около часа времени. В сутки депо успевают обслужить 24 Сапсана.

Решение

Схема «Черепашка» представлена на рисунке 1.2. Процесс, представленный на данной схеме включает в себя: название, цель, вход, выход, материальные ресурсы, человеческие ресурсы, методики, индикаторы.

Процесс мойки Сапсана: название – мойка Сапсана, цель – внешняя очистка состава. На входе: загрязненный состав, на выходе: чистый состав.

Материальные ресурсы: здание депо; освещение депо – люминесцентные лампы; отопление депо в зимнее время – электроэнергия + вода; моющая электрическая машина для чистки Сапсана; электрическая машина для уборки зала; моющие средства для уборки зала (см. рис. 1.3).

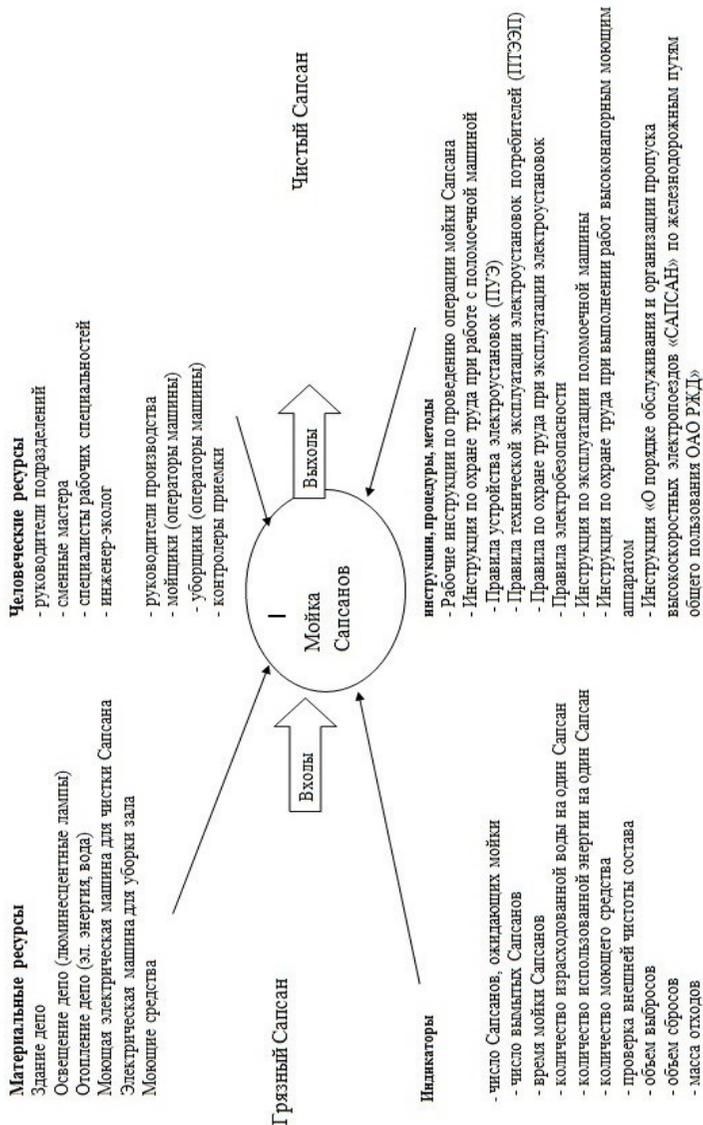


Рисунок 1.3. Схема «Черепашка» для технологического процесса мойки Сапсана.

Человеческие ресурсы: операторы моющих машин; контролеры приемки.

Методики: Инструкция по охране труда при работе с поломоечной машиной; Правила устройства электроустановок (ПУЭ); Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей (ПТЭЭП); Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; Правила электробезопасности; Инструкция по эксплуатации поломоечной машины; Инструкция по охране труда при выполнении работ высоконапорным моющим аппаратом; Инструкция «О порядке обслуживания и организации пропуска высокоскоростных электропоездов «САПСАН» по железнодорожным путям общего пользования ОАО РЖД».

Индикаторы: в данном случае это будет проверка внешней чистоты состава и т.д. (см. рис. 1.3).

На основании выявленных данных необходимо составить таблицу экологических аспектов используем таблицу 1.1, обозначим ее Таблица 1.2.1):

Таблица 1.2.1.

Сводная таблица экологических аспектов

Вид деятельности	Экологический аспект
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Электромагнитное излучение

Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Опасность возникновения ЧС при неправильной эксплуатации высоконапорного оборудования
Освещение депо	Образование опасных отходов – отработанных люминесцентных ламп
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Электромагнитное излучение
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды

Для оценки воздействия процесса на окружающую среду составим еще одну таблицу (используем таблицу 1.2, обозначим ее Таблица 1.2.2):

Таблица 1.2.2.

Воздействие экологических аспектов на окружающую среду

Вид деятельности	Экологический аспект	Воздействие
Отмывка грязи снаружи	Потребление электроэнергии	Потребление электроэнергии

специальной машиной		
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды	Потребление природных ресурсов – потребление воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Электромагнитное излучение	Негативное воздействие на атмосферу
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Опасность возникновения ЧС при неправильной эксплуатации высоконапорного оборудования	Загрязнение водных объектов при ЧС
Освещение депо	Образование опасных отходов – отработанных люминесцентных ламп	Захламление почв опасными отходами
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Потребление электроэнергии. Потребление природных

		ресурсов потребление воды –
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Электромагнитное излучение	Негативное воздействие на атмосферу
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Потребление электроэнергии. Потребление природных ресурсов – потребление воды

Пример 1.3. Идентифицировать значимые экологические аспекты процесса мойки Сапсана. Данный процесс полностью автоматизирован. Грязь снаружи отмывает специальная машина, которая работает без участия людей. На мойку одного состава уходят 4 тонны воды и около часа времени. В сутки в депо успевают обслужить 24 Сапсана.

Решение

Процесс мойки Сапсана: название уже есть – мойка Сапсана, цель – внешняя очистка состава. На входе: загрязненный состав, на выходе: чистый состав. Процесс полностью автоматизирован, следовательно, при

использовании машин будет потребляться электроэнергия. В условиях задачи сказано, что потребление чистой воды составит 4 т/час. Столько же будет образовываться и загрязненных сточных вод. Из вышеперечисленного можно идентифицировать следующие экологические аспекты:

- а) потребление электроэнергии;
- б) потребление чистой воды;
- в) образование загрязненных сточных вод.

Полученные данные необходимо занести в таблицу (используем таблицу 1.1, обозначим ее Таблица 1.3.1):

Таблица 1.3.1.

Сводная таблица экологических аспектов

Вид деятельности	Экологический аспект
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод

Экологические аспекты выявляют для того, чтобы оценить воздействие их (или процесса) на окружающую среду. Для этого составим еще одну таблицу (используем таблицу 1.2, обозначим ее Таблица 1.3.2):

Таблица 1.3.2.

Воздействие экологических аспектов на окружающую среду

Вид деятельности	Экологический аспект	Воздействие

Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды	Потребление природных ресурсов – потребление воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование сточных вод

Для определения значимости экологических аспектов введем следующие обозначения:

++ очень значимый

+ значимый

+/- малозначимый

- незначительный.

Составим таблицу значимости экологических аспектов (используем таблицу 1.3, обозначим ее Таблица 1.3.3):

Таблица 1.3.3.

Определение значимости экологических аспектов

Вид деятельности	Воздействие	Масштаб	Серьезность	Близость жилой зоны	Продолжительность	Обозначение значимости
------------------	-------------	---------	-------------	---------------------	-------------------	------------------------

Отмывка грязи снаружи и специальной машиной	Потребление электроэнергии	Большое энергопотребление	да	-	24 часа	++
Отмывка грязи снаружи и специальной машиной	Потребление чистой воды	4 т/час	да (большой объем)	-	24 часа	++
Отмывка грязи снаружи и специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод	4 т/час	да (большой объем)	-	24 часа	++

Пример 1.4. Используя схему «Черепаша» идентифицировать **значимые** экологические аспекты процесса мойки Сапсана. Данный процесс полностью автоматизирован. Грязь снаружи отмывает специальная машина, которая работает без участия людей. На мойку

одного состава уходят 4 тонны воды и около часа времени. В сутки депо успевают обслужить 24 Сапсана.

Решение

Схема «Черепашка» представлена на рисунках 1.2, 1.3. Процесс, представленный на данной схеме включает в себя: название, цель, вход, выход, материальные ресурсы, человеческие ресурсы, методики, индикаторы.

Процесс мойки Сапсана: название – мойка Сапсана, цель – внешняя очистка состава. На входе: загрязненный состав, на выходе: чистый состав.

Материальные ресурсы: здание депо; освещение депо – люминесцентные лампы; отопление депо в зимнее время – электроэнергия + вода; моющая электрическая машина для чистки Сапсана; электрическая машина для уборки зала; моющие средства для уборки зала.

Человеческие ресурсы: операторы моющих машин; контролеры приемки.

Методики: Инструкция по охране труда при работе с поломоечной машиной; Правила устройства электроустановок (ПУЭ); Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей (ПТЭЭП); Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; Правила электробезопасности; Инструкция по эксплуатации поломоечной машины; Инструкция по охране труда при выполнении работ высоконапорным моющим аппаратом; Инструкция «О порядке обслуживания и организации пропуска высокоскоростных электропоездов «САПСАН» по железнодорожным путям общего пользования ОАО РЖД».

Индикаторы: в данном случае это будет проверка внешней чистоты состава (см. рис. 1.3).

На основании выявленных данных необходимо составить таблицу экологических аспектов используем таблицу 1.1, обозначим ее Таблица 1.4.1):

Таблица 1.4.1.

Сводная таблица экологических аспектов

Вид деятельности	Экологический аспект
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Электромагнитное излучение
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Опасность возникновения ЧС при неправильной эксплуатации высоконапорного оборудования
Освещение депо	Образование опасных отходов – отработанных люминесцентных ламп
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод
Эксплуатация	Электромагнитное

электрической машины для уборки зала	излучение
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды

Для оценки воздействия процесса на окружающую среду составим еще одну таблицу (используем таблицу 1.2, обозначим ее Таблица 1.4.2):

Таблица 1.4.2.

Воздействие экологических аспектов на окружающую среду

Вид деятельности	Экологический аспект	Воздействие
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды	Потребление природных ресурсов – потребление воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация моющей электрической машины для	Электромагнитное излучение	Негативное воздействие на атмосферу

чистки САПСАНА		
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Опасность возникновения ЧС при неправильной эксплуатации высоконапорного оборудования	Загрязнение водных объектов при ЧС
Освещение депо	Образование опасных отходов – отработанных люминесцентных ламп	Захламление почв опасными отходами
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Потребление электроэнергии. Потребление природных ресурсов – потребление воды
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Электромагнитное излучение	Негативное воздействие на атмосферу
Эксплуатация электрической машины для	Потребление электроэнергии. Потребление	Потребление электроэнергии.

уборки зала	чистой воды	Потребление природных ресурсов потребление воды	–
-------------	-------------	--	---

Для определения значимости экологических аспектов введем следующие обозначения:

++ очень значимый

+ значимый

+ - малозначимый

- незначительный.

Составим таблицу значимости экологических аспектов (используем таблицу 1.3, обозначим ее Таблица 1.4.3):

Таблица 1.4.3.

Определение значимости экологических аспектов

Вид деятельности	Воздействия	Масштаб	Серьезность	Близость жилой зоны	Продолжительность	Обозначение значимости
Отмывка грязи снаружи и специальной	Потребление электроэнергии	Большое энергопотребление	да	-	24 часа	++

	омагни тное излуче ние	Пот ребл ение элек троэ нерг ии				
Эксплу атация моюще й электр ическо й машин ы для чистки САПС АНА	Опасн ость возник новени я ЧС при неправ ильной эксплу атации высоко напорн ого оборуд ования	4 т/ча с	да (боль шой объем)	-	24 часа	++
Освещ ение депо	Образо вание опасны х отхода в – отрабо таных люмин есцент ных	Из- за боль шого объе ма пом еще ния и	да (боль шой объем)	-	24 часа	++

	ламп	круглосуточной работы – частая смена ламп				
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Большой расход в связи с большим объемом помещения	да	-	24 часа	+
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфат	Значительное загрязнение из-за	да	-	3 - 4 раза/сутки	+

	ами, измене ние рН сточны х вод	боль шог о объе ма пом еще ния и круг лосу точн ой рабо ты				
Эксплу атация электр ическо й машин ы для уборки зала	Электр омагни тное излуче ние	-	-	-	3 - 4 раза/ сутк и	+
Эксплу атация электр ическо й машин ы для уборки зала	Потреб ление электр оэнерг ии. Потреб ление чистой воды	-	-	-	3 - 4 раза/ сутк и	+

Таким образом, значимыми экологическими аспектами при мойке САПСАНА будут являться:

1. Потребление электроэнергии; Потребление чистой воды; Образование загрязненных сточных вод при Эксплуатации моющей электрической машины для чистки САПСАНА в процессе Отмывки грязи снаружи.

2. Образование опасных отходов при освещении депо люминесцентными лампами.

Пример 1.5. Идентифицировать источники загрязнения окружающей среды процесса мойки Сапсана. Данный процесс полностью автоматизирован. Грязь снаружи отмывает специальная машина, которая работает без участия людей. На мойку одного состава уходят 4 тонны воды и около часа времени. В сутки депо успевают обслужить 24 Сапсана.

Решение

Данную задачу также необходимо решать, последовательно используя алгоритмы идентификации экологических аспектов, значимых экологических аспектов, а затем, на основании полученных данных, идентифицировать источники загрязнения ОС. Источниками загрязнения может быть как сам основной процесс, вспомогательные процессы и операции, оборудование. Начать необходимо с построения схемы «Черепеха», т.к. данная схема позволяет более подробно идентифицировать экологические аспекты.

Схема «Черепеха» представлена на рисунках 1.2, 1.3. Процесс, представленный на данной схеме включает в себя: название, цель, вход, выход, материальные ресурсы, человеческие ресурсы, методики, индикаторы.

Процесс мойки Сапсана: название – мойка Сапсана, цель – внешняя очистка состава. На входе: загрязненный состав, на выходе: чистый состав.

Материальные ресурсы: здание депо; освещение депо – люминесцентные лампы; отопление депо в зимнее время – электроэнергия + вода; моющая электрическая машина для чистки Сапсана; электрическая машина для уборки зала; моющие средства для уборки зала.

Человеческие ресурсы: операторы моющих машин; контролеры приемки.

Методики: Инструкция по охране труда при работе с поломоечной машиной; Правила устройства электроустановок (ПУЭ); Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей (ПТЭЭП); Правила по охране труда при эксплуатации электроустановок; Правила электробезопасности; Инструкция по эксплуатации поломоечной машины; Инструкция по охране труда при выполнении работ высоконапорным моющим аппаратом; Инструкция «О порядке обслуживания и организации пропуска высокоскоростных электропоездов «САПСАН» по железнодорожным путям общего пользования ОАО РЖД».

Индикаторы: в данном случае это будет проверка внешней чистоты состава (см. рис. 1.3).

На основании выявленных данных необходимо составить таблицу экологических аспектов используем таблицу 1.1, обозначим ее Таблица 1.5.1):

Таблица 1.5.1.

Сводная таблица экологических аспектов

Вид деятельности	Экологический аспект
Отмывка грязи снаружи	Потребление

специальной машиной	электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Электромагнитное излучение
Эксплуатация моющей электрической машины для чистки САПСАНА	Опасность возникновения ЧС при неправильной эксплуатации высоконапорного оборудования
Освещение депо	Образование опасных отходов – отработанных люминесцентных ламп
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Электромагнитное излучение
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды

Для оценки воздействия процесса на окружающую среду составим еще одну таблицу (используем таблицу 1.2, обозначим ее Таблица 1.5.2):

Таблица 1.5.2.

Воздействие экологических аспектов на окружающую среду

Вид деятельности	Экологический аспект	Воздействие
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление электроэнергии	Потребление электроэнергии
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Потребление чистой воды	Потребление природных ресурсов – потребление воды
Отмывка грязи снаружи специальной машиной	Образование загрязненных сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация мощней электрической машины для чистки САПСАНА	Электромагнитное излучение	Негативное воздействие на атмосферу
Эксплуатация мощней электрической машины для чистки САПСАНА	Опасность возникновения ЧС при неправильной эксплуатации высоконапорного оборудования	Загрязнение водных объектов при ЧС

Освещение депо	Образование опасных отходов – отработанных люминесцентных ламп	Захламление почв опасными отходами
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Потребление электроэнергии. Потребление природных ресурсов – потребление воды
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод	Загрязнение водных объектов, образование загрязненных сточных вод
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Электромагнитное излучение	Негативное воздействие на атмосферу
Эксплуатация электрической машины для уборки зала	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Потребление электроэнергии. Потребление природных ресурсов – потребление воды

Для определения значимости экологических аспектов введем следующие обозначения:

++ очень значимый

- + значимый
- + - мало значимый
- незначительный.

Составим таблицу значимости экологических аспектов (используем таблицу 1.3, обозначим ее Таблица 1.5.3):

Таблица 1.5.3.

Определение значимости экологических аспектов

Вид деятельности	Воздействие	Масштаб	Серьезность	Близость жилой зоны	Продолжительность	Обозначение значимости
Отмывка грязи снаружи и специальной машиной	Потребление электроэнергии	Большое	да	-	24 часа	++
Отмывка грязи снаружи и специальной	Потребление чистой воды	4 т/час	да (большой объем)	-	24 часа	++

машин ой						
Отмыв ка грязи снаруж и специа льной машин ой	Образо вание загрязн енных сточны х вод	4 т/ча с	да (боль шой объем)	-	24 часа	++
Эксплу атация моюще й электр ическо й машин ы для чистки САПС АНА	Потреб ление чистой воды Образо вание загрязн енных сточны х вод Электр омагни тное излуче ние	4 т/ча с Пот ребл ение элек троэ нерг ии	да (боль шой объем)	-	24 часа	++ ++
Эксплу атация моюще	Опасн ость возник	4 т/ча с	да (боль шой	-	24 часа	++

й электр ическо й машин ы для чистки САПС АНА	новени я ЧС при неправ ильной эксплу атации высоко напорн ого оборуд ования		объем)			
Освещ ение депо	Образо вание опасны х отходо в – отрабо таных люмин есцент ных ламп	Из- за боль шой объем о объе ма пом еще ния и круг лосу точн ой рабо ты – част ая смен а	да (боль шой объем , опасн ые отход ы – I класс опасн ости)	-	24 часа	++

		лам п				
Отопление депо в зимнее время	Потребление электроэнергии. Потребление чистой воды	Большой расход в связи с большим объемом помещения	да	-	24 часа	++
Уборка депо	Загрязнение сточных вод ПАВ, АПАВ, СМС, фосфатами, изменение рН сточных вод	Значительное загрязнение из-за большого количества помещения и круг	да	-	3 – 4 раза/сутки	+

		лосу точн ой рабо ты				
Эксплу атация электр ическо й машин ы для уборки зала	Электр омагни тное излуче ние	-	-	-	3 – 4 раза/ сутк и	+
Эксплу атация электр ическо й машин ы для уборки зала	Потреб ление электр оэнерг ии. Потреб ление чистой воды	-	-	-	3 – 4 раза/ сутк и	+

Проанализировав таблицу 1.5.3, можно сделать вывод, что источником загрязнения окружающей среды будет являться процесс внешней очистки (смывания грязи с внешней поверхности) САПСАНА, более точно - моющая электрическая машина для чистки САПСАНА (см. таблицу 1.5.4), а также вспомогательный процесс освещения депо, в частности замена отработанных люминесцентных ламп.

Таблица 1.5.4.

Источники загрязнения окружающей среды

№ п/п	Процесс/операция	Классификация процесса: Основной, вспомогательный	Оборудование – источник воздействия	Вид деятельности	Воздействие	Объект Воздействия
1	процес с внешн ей очистк и (смыва ния грязи с внешн ей поверх ности) САПС АНА	основ ной	моюща я электри ческая машина для чистки САПСА НА	Отмыв ка грязи снаруж и специа льной машин ой	Потр еблен ие элект роэнер гии	Потреб ление электр оэнерг ии
2					Потр еблен ие чисто й воды	Потреб ление чистой воды
3					Обра зован ие загряз ненн	Зарязн ение гидрос феры

					ЫХ сточн ЫХ вод	
4	процес с освещ ения депо	вспо могат ельн ый	Люмин исцентн ые лампы	замена отрабо таннх люмин есцент ных ламп	Обра зован ие опасн ых отход ов	Загряз нение земель и почв

ЗАДАЧИ

Задача 1.1.

Идентифицировать *существенные экологические аспекты* локомотивного депо. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.
2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.
3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт электровозов.

Ремонт электровозов производится при внешнем осмотре корпуса электровозов, зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте токоподводящих участков, замене аккумуляторных батарей (аккумуляторы кислотные). После ремонта проводится испытание электровозов.

4. Поблизости от локомотивного депо (на расстоянии 300 м) находится спортивная школа, жилой массив (на расстоянии 200 м).

Задача 1.2.

Идентифицировать (определить) *экологические аспекты* локомотивного депо, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепашка». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт электровозов.

Ремонт электровозов производится при внешнем осмотре корпуса электровозов, зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте токоподводящих участков, замене аккумуляторных батарей (аккумуляторы кислотные). После ремонта проводится испытание электровозов.

Задача 1.3.

Идентифицировать *источники загрязнения ОС* в локомотивном депо. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт тепловозов.

Ремонт тепловозов производится при внешнем осмотре корпуса локомотивов тепловозов, зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте топочного агрегата. После ремонта проводится испытание тепловозов.

4. Поблизости от локомотивного депо (на расстоянии 600 м) находится детский сад, жилой массив (на расстоянии 400 м).

Задача 1.4.

Идентифицировать (определить) *экологические аспекты* промывочно-пропарочных предприятий. Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Пропарка котлов.

Пропарка котлов производится паром, подаваемым под давлением 0,5 – 0,6 МПа. При пропарке в котле образуется вакуум из-за конденсации пара. В связи с этим запрещается закрывать крышку колпака цистерны до полного остывания котла.

Задача 1.5.

1. Идентифицировать *существенные экологические аспекты* промывочно-пропарочного предприятия. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Поблизости от ППП (на расстоянии 600 м) находится музыкальная школа.

4. Технологические операции, выполняемые на ППП:

4.1. Пропарка котлов.

Пропарка котлов производится паром, подаваемым под давлением 0,5 – 0,6 МПа. При пропарке в котле образуется вакуум из-за конденсации пара. В связи с этим запрещается закрывать крышку колпака цистерны до полного остывания котла.

Задача 1.6.

Идентифицировать (определить) *источники ЗВ* промывочно-пропарочных предприятий. Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Дегазация котлов.

Дегазация котлов осуществляется приточным воздухом через сеть стационарных воздухопроводов и гибких вентиляционных рукавов.

Задача 1.7.

Идентифицировать источники ЗВ промывочно-пропарочного предприятия. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

Дегазация котлов.

Дегазация котлов осуществляется приточным воздухом через сеть стационарных воздухопроводов и гибких вентиляционных рукавов.

Задача 1.8.

Идентифицировать (определить) *экологические аспекты* промывочно-пропарочных предприятий. Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Сушка и протирка цистерн.

Просушку цистерн проводят таким образом, чтобы обеспечить полную дегазацию (в цистерне при лабораторном исследовании не должны присутствовать влага, взрывоопасные газы, ядовитые пары).

Задача 1.9.

Идентифицировать *существенные экологические аспекты* промывочно-пропарочного предприятия. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Поблизости от ППП (на расстоянии 500 м) поликлиника.

4. Технологические операции, выполняемые на ППП:

4.1. Сушка и протирка цистерн.

Просушку цистерн проводят таким образом, чтобы обеспечить полную дегазацию (в цистерне при лабораторном исследовании не должны присутствовать влага, взрывоопасные газы, ядовитые пары).

Задача 1.10.

Идентифицировать (определить) *источники ЗВ* с учетом нештатных и чрезвычайных ситуаций на

промывочно-пропарочных предприятиях, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепаха». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Слив остатков продукта без подогрева.

Сливаются темные и светлые нефтепродукты.

3.2. Слив остатков продукта с паровым предварительным подогревом.

Сливаются вязкие и густеющие нефтепродукты (особенно в холодное время года).

Задача 1.11.

Используя схему «Черепашка» Идентифицировать существенные экологические аспекты локомотивного депо. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт электровозов.

Ремонт электровозов производится при внешнем осмотре корпуса электровозов, зачистке, обработке и

покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте токоподводящих участков, замене аккумуляторных батарей (аккумуляторы кислотные). После ремонта проводится испытание электровозов.

4. Поблизости от локомотивного депо (на расстоянии 500 м) находится детская поликлиника, жилой массив (на расстоянии 300 м).

Задача 1.12.

Идентифицировать (определить) экологические аспекты локомотивного депо, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепашка». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт электровозов.

Ремонт электровозов производится при внешнем осмотре корпуса электровозов, зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте токоподводящих участков, замене аккумуляторных батарей (аккумуляторы кислотные). После ремонта проводится испытание электровозов.

Задача 1.13.

Идентифицировать (определить) экологические аспекты локомотивного депо, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепашка». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт тепловозов.

Ремонт тепловозов производится при внешнем осмотре корпуса локомотивов тепловозов, зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте топочного агрегата. После ремонта проводится испытание тепловозов.

Задача 1.14.

Идентифицировать существенные экологические аспекты локомотивного депо. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт локомотивов.

Ремонт локомотивов производится при внешнем осмотре корпуса локомотивов (тепловозов и электровозов), зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар.

4. Поблизости от локомотивного депо (на расстоянии 300 м) находится детская площадка.

Задача 1.15.

Идентифицировать (определить) экологические аспекты локомотивного депо, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепеха». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт локомотивов.

Ремонт локомотивов производится при внешнем осмотре корпуса локомотивов (тепловозов и электровозов), зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар.

Задача 1.16.

Идентифицировать (определить) экологические аспекты промывочно-пропарочных предприятий, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепеха». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Мойка наружной поверхности цистерн.

При мойке наружной поверхности цистерн применяются:

- горячая вода (с температурой 80 – 90 °С, давлением 0,3 – 0,4 МПа);
 - 2 - 3 % раствор каустической соды (яд);
 - раствор каустической соды, подогретый до температуры 0 – 60 °С и давлением 0,5 – 0,6 МПа;
 - Вода с температурой 50 – 60 °С, давлением 0,2 – 0,3 МПа (на данном этапе смывается каустическая сода);
- Слабый раствор ортофосфорной кислоты, подогретой до 30 – 40 °С.

Задача 1.17.

Идентифицировать существенные экологические аспекты промывочно-пропарочного предприятия. Занести полученные данные в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Поблизости от ППП (на расстоянии 600 м) находится Дом детского творчества, с другой стороны – больница (на расстоянии 700 м).

4. Технологические операции, выполняемые на ППП:

4.1. Промывка котлов.

В качестве промывной жидкости используются:

- Вода, нагретая до 90°С;
- Водокеросиновая эмульсия, также нагретая до 90°С;

Водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Задача 1.18.

Идентифицировать (определить) экологические аспекты промывочно-пропарочных предприятий, представив основной технологический процесс в виде схемы «черепеха». Занести полученные результаты в таблицу.

Исходные данные

1. Промывочно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Промывка котлов.

В качестве промывной жидкости используются:

- Вода, нагретая до 90°С;
- Водокеросиновая эмульсия, также нагретая до 90°С;

Водные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Задача 1.19.

Выявить источники загрязнения ОС от деятельности локомотивного депо.

Исходные данные

1. Локомотивные депо предназначены для ремонта, испытания и обслуживания локомотивов.

2. Локомотивные депо размещены на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые в локомотивных депо:

3.1. Ремонт тепловозов.

Ремонт тепловозов производится при внешнем осмотре корпуса локомотивов тепловозов, зачистке, обработке и покраске поврежденных участков, заточке и смазке колесных пар, ремонте топочного агрегата. После ремонта проводится испытание тепловозов.

Задача 1.20.

Выявить источники загрязнения ОС, используя следующие данные.

Исходные данные

1. Промывночно-пропарочные предприятия (ППП) предназначены для очистки и мойки нефтебензиновых цистерн.

2. ППП размещены в зонах массовой погрузки и выгрузки нефтепродуктов на специально отведенных территориях, имеющих соответствующее путевое развитие.

3. Технологические операции, выполняемые на ППП:

3.1. Мойка наружной поверхности цистерн.

При мойке наружной поверхности цистерн применяются:

- горячая вода (с температурой 80 – 90 °С, давлением 0,3 – 0,4 МПа);

- 2 - 3 % раствор каустической соды (яд);

- раствор каустической соды, подогретый до температуры 0 – 60 °С и давлением 0,5 – 0,6 МПа;

- Вода с температурой 50 – 60 °С, давлением 0,2 – 0,3 МПа (на данном этапе смывается каустическая сода);

Слабый раствор ортофосфорной кислоты, подогретой до 30 – 40 °С.

II. Выбор метода анализа

2.1. Учет основных факторов при выборе метода анализа

При выборе метода анализа необходимо учитывать основные факторы, такие как *содержание компонента, чувствительность метода, избирательность метода, точность метода, экспрессность метода, стоимость метода, возможность автоматизации метода* и др.

Содержание компонента

При выборе метода анализа необходимо учитывать ожидаемое содержание обнаруживаемого или определяемого компонента. В этом случае важно оценить не только содержание компонента в пробе или растворе, но и количество пробы, которое можно будет отобрать на анализ. Выбор метода анализа обуславливается абсолютным содержанием компонента. Концентрация определяемого компонента и количество образца могут меняться в широких пределах [50].

Еще один немаловажный фактор, который следует учитывать при выборе метода анализа – это *чувствительность метода, т.е. минимальное количество вещества, которое можно обнаружить или определять выбранным методом.*

Чувствительность стоит на втором месте.

Чувствительность должна быть достаточной для достижения цели анализа, но при этом не чрезмерной. Чрезмерная чувствительность метода при анализе, например, сточных вод – ошибка, часто совершаемая при выборе подходящего метода анализа. Большая чувствительность необходима лишь тогда, когда вынужденно приходится брать для анализа очень малые навески (или объемы)

анализируемого вещества, или при проведении следового анализа.

В связи с понятием чувствительности необходимо сказать о пределах определения, т.е. о верхней и нижней границах определяемого содержания искомого компонента. Особенно важна нижняя граница определяемых содержаний.

Предел обнаружения $c_{min,P}$ – наименьшее содержание, при котором по данному методу (методике) можно обнаружить присутствие компонента с заданной доверительной вероятностью². Понятие *предела обнаружения* относится к качественному анализу и определяет минимальное количество m_{min} (или минимальную концентрацию c_{min}) компонента, которое может быть обнаружено с достаточно высокой ($P = 0,95$ или $P = 0,99$) заданной вероятностью. Но, тем не менее, определение предела обнаружения очень важно (несмотря на свою принадлежность к качественному анализу), т.к. при подборе метода анализа необходимо будет быстро оценить приблизительно (прикинуть): подойдет ли данный анализ для определения заданного компонента или нет. А вот потом уже смотреть, насколько данный метод подходит для количественного определения [50].

Для количественного анализа (последующей оценки количественного определения) используют такое понятие как **диапазон определяемых содержаний** – область значений определяемых содержаний, предусмотренная данной методикой и ограниченная нижней и верхней границами определяемых содержаний.

²Доверительная вероятность – вероятность, соответствующая доверительному интервалу.

Доверительный интервал - интервал, в котором с определенной вероятностью находится значение случайной величины.

Верхняя граница (t_v, c_v) – наибольшее значение количества или концентрации компонента, определяемое по данной методике. Это количество вещества ограничено обычно изучаемым интервалом или возможностью измерения сигнала с достаточной точностью[50].

Но для нас наиболее важна *нижняя граница определяемых содержаний (t_n, c_n) – наименьшее содержание компонента, определяемого по данной методике*. За нижнюю границу определяемых содержаний принимают то минимальное количество или концентрацию, которую можно определить с точностью до 0,33 ($s_r \geq 0,33$) [50].

Следующим важным фактором, который необходимо учитывать при выборе метода (методики) анализа является

Избирательность метода

В экологическом мониторинге проводят анализ воздуха, воды и почвы. В таких случаях обычно выбор метода анализа определяется не только задачами анализа, но и физическими свойствами и особенностями отобранной пробы. Помимо этого необходимо хорошо знать и понимать также и химические свойства основы образца пробы (ее еще часто называют *матрицей* анализируемого объекта), качественный химический состав образца, химические свойства определяемого компонента и сопутствующих ему примесей [50].

Зная все вышеперечисленное, оценив возможные помехи, выбирают как можно более *избирательный метод, т.е. такой метод, с помощью которого в данных условиях можно обнаружить или определить нужные компоненты без помех со стороны других присутствующих компонентов*. Если же методика или используемые для определения компонента реакции позволяют определить только одно вещество (или один компонент), то такие реакции называют

специфичными. К специфичным реакциям можно отнести, например, реакцию взаимодействия йода с крахмалом.

Можно говорить об избирательности метода, методики, отдельной реакции, положенной в основу обнаружения или определения какого-либо компонента. Для примера отметим, что высокой избирательностью (способностью определять нужные компоненты без помех в определенных условиях) обладают такие методы как ионометрия, атомно-абсорбционный и ферментативный анализы. Следует отметить также и высокую избирательность некоторых отдельных реакций, лежащих в основе методик. Высокой избирательностью обладают электрохимические и ферментативные реакции, некоторые реакции комплексообразования.

Методику определения можно сделать более избирательной, изменив условия проведения анализа (рН среды, концентрации реагентов и т.д.), убрав мешающие влияния (переводом их в нерастворимые формы – маскированием, или отделив их осаждением, экстракцией, хроматографией).

На избирательность (или селективность) должно быть обращено особое внимание. Малая селективность метода анализа может привести к очень большим, и притом систематическим ошибкам в результатах, совершенно недопустимым.

Нужно отметить еще и такое свойство методов и методик как **универсальность** – возможность обнаруживать или определять не один, а много компонентов одновременно из одной пробы, т.е. проводить анализ многокомпонентных систем.

Высокая избирательность метода и его универсальность не противоречат друг другу. Многие универсальные методы анализа обладают высокой

избирательностью определения отдельных компонентов (хроматография, атомно-эмиссионная спектрометрия, методам которой можно одновременно из одной пробы определять 25 – 30 различных элементов) [50].

Следующий фактор

Точность анализа

Точность анализа – собирательная характеристика, включающая правильность и воспроизводимость. Точность часто характеризуется относительной погрешностью (ошибкой) определения в процентах [50].

Требования к точности обычно определяются целью и задачами анализа, природой объекта. Иногда высокая точность мешает проведению определения, как правило, высокая точность удлинняет время анализа и удорожает его. Поэтому точность не является основным требованием при выборе метода анализа, особенно при проведении массовых анализов.

При оценке необходимой точности определения следует учитывать непостоянство состава проб, отобранных в разных средах. Так называемые «случайные» пробы, взятые в течение дня, могут очень сильно различаться по составу, но и «среднесуточные» и «среднепропорциональные» пробы настолько различаются изо дня в день по своему количественному составу, что добиваться большой точности в определении того или иного компонента не имеет никакого смысла. Вполне допустимы результаты анализа, выраженные числами, содержащими только две значащие цифры.

Экспрессность метода

Экспрессность – это быстрота анализа. При проведении эколого-аналитического и экологического мониторинга – это важная характеристика и на нее необходимо обращать особое внимание. Естественно, что выбор должен смещаться в сторону более быстрых

(экспрессных) методов. Основное время анализа уходит на пробоподготовку, поэтому необходимо выбирать наиболее избирательные, не требующие специальной пробоподготовки, методики [50].

Стоимость анализа

Этот фактор играет важную роль, особенно при проведении серийных анализов, как в мониторинге. Следует отдавать предпочтение наиболее дешевым методам, если цели и задачи анализа не выдвигают каких-либо особых требований. Стоимость анализа складывается из стоимости реактивов, оборудования, вспомогательных материалов, квалификации операторов, компьютерного обеспечения, привлечения дополнительного оборудования при проведении пробоподготовки.

Автоматизация анализа

Имеет значение при проведении серийных анализов, характерных для мониторинга [50].

Примеры решения типовых задач

Пример 2.1. Провести сравнение методов определения нефтепродуктов в сточных водах ж.д.т., выбрать наиболее оптимальный метод анализа.

Решение

Для сравнения методов определения НП в сточных водах и выбора оптимального метода анализа необходимо исследовать имеющиеся методы по следующим параметрам:

1. Предел обнаружения - граница, при которой возможно обнаружить НП в сточных водах.
2. Избирательность метода - параметр, который позволяет при определении НП не иметь помех со стороны других компонентов, находящихся в сточных водах.

3. Точность определения - характеристика, включающая правильность анализа, относительно малую погрешность (ошибку).

4. Экспрессность - быстрота анализа, удобство, возможность проведения анализа в полевых условиях.

5. Стоимость метода – стоимость оборудования, для проведения анализа, реактивов, самой работы по проведению анализа.

6. Возможность автоматизации – необходимо для снижения трудозатрат, времени проведения анализа, а также в целях производственной безопасности.

Сравним 2 метода определения НП в сточных водах: УФ-спектрометрический и гравиметрический методы (см. Таблицу 2.1).

Таблица 2.1

Сравнительная характеристика методов определения НП в сточных водах

Характеристики Методов	Методы	
	Метод УФ-спектрометрии	Гравиметрический метод
Предел обнаружения	0,1 мг/литр	5 - 1000 мг/л
Избирательность метода	Не избирателен, происходит определение всех жиров и трудно	Избирателен

	идентифицировать именно НП	
Точность определения	Прост	Сложен, трудоемок
Экспрессность метода	4 - 20 мин.	Несколько часов
Стоимость	Стоимость УФ-спектрометра – 230 тыс. руб.	Стоимость весов – 150 тыс. руб.
Автоматизация	Возможно автоматизировать, есть подключение к ПК и т.д.	Не возможно автоматизировать

Проанализировав таблицу 2.1, можно было бы сделать вывод, что наиболее подходящим будет метод УФ-спектрометрии, но данный метод не избирателен, что будет искажать конечный результат (завышать его), точность метода, по сравнению с гравиметрическим методом, также не высока. Следовательно, для определения НП в сточных водах ж.д.т. необходимо предпочесть гравиметрический метод анализа.

ЗАДАЧИ

Задача 2.1. Для определения меди в водах и воздухе могут быть использованы фотометрический и УФ-

спектрометрический методы анализа. Выберите оптимальный метод анализа, сравнив эти методы.³

Задача 2.2. Для определения НП в почве могут быть использованы фотометрический и спектрофотометрический методы анализа. Выберите оптимальный метод анализа, сравнив эти методы.

Задача 2.3. Для определения пыли в атмосферном воздухе можно воспользоваться автоматическим анализатором пыли (например, НКВЧ(п)) и определить концентрацию пыли в атмосферном воздухе гравиметрическим методом. Выберите оптимальный вариант определения пыли в атмосферном воздухе.

Задача 2.4. Для определения ЗВ (NO_x , CO, CO_2) в промышленных выбросах можно воспользоваться автоматическим газоанализатором (например, КАСКАД) или определить концентрацию ЗВ в промышленных выбросах методами классической химии (например, фотометрическим, с использованием для пробоотбора аспиратора и поглотительных приборов). Выберите оптимальный вариант определения ЗВ в промышленных выбросах.

Задача 2.5. Для определения ЗВ (NO_x , CO, CO_2) в санитарно-защитной зоне (СЗЗ) можно воспользоваться автоматическим газоанализатором (например, КАСКАД) или определить концентрацию ЗВ при помощи индикаторных трубок (тест-методов). Выберите оптимальный вариант определения ЗВ в СЗЗ.

Задача 2.6. Для определения ЗВ (NO_x , CO, CO_2) в воздухе рабочей зоны можно воспользоваться автоматическим газоанализатором (например, Testo) или определить концентрацию ЗВ в воздухе рабочей зоны при помощи индикаторных трубок (тест-методов). Выберите

³ Данные для решения этой и следующих задач можно найти в Приложении 5 и интернете.

оптимальный вариант определения ЗВ в воздухе рабочей зоны.

Задача 2.7. Для определения ЗВ (NO_x , CO , CO_2) в воздухе рабочей зоны можно воспользоваться автоматическим газоанализатором (например, Testo) или определить концентрацию ЗВ в воздухе рабочей зоны методами классической химии (например, фотометрическим, с использованием для пробоотбора аспиратора и поглотительных приборов). Выберите оптимальный вариант определения ЗВ в воздухе рабочей зоны.

Задача 2.8. Для определения влажности образцов почвы можно использовать автоматический прибор – влажномер или определять влажность образцов почв в обычной лабораторной печи (например, СНОЛ). Выберите оптимальный метод определения влажности образцов почв.

Задача 2.9. Для определения содержания железа общего в почве могут быть использованы фотометрический метод анализа метод атомно спектрометрии (например на атомно-спектрометрическом приборе А-2). Выберите оптимальный метод анализа, сравнив эти методы.

Задача 2.10. Для определения содержания хлоридов в почве могут быть использованы фотометрический метод анализа метод ионной хроматографии. Выберите оптимальный метод анализа, сравнив эти методы.

III. Основные характеристики методов, применяемых в экоаналитическом контроле и мониторинге

3.1. Объемный анализ. Титриметрические методы анализа

3.1.1 Эквивалент. Фактор эквивалентности

Расчет результатов титриметрического анализа основан на принципе эквивалентности, в соответствии с которым вещества реагируют между собой в эквивалентных количествах [51].

Если определяемое вещество А реагирует с раствором титранта В по уравнению 3.1



то эквивалентными массами веществ будут aM_A и bM_B , где M_A и M_B – молярные массы веществ А и В, а и b – стехиометрические коэффициенты.

Уравнению (3.1) можно придать вид



где $a > b$, что означает, что одна частица вещества А

будет эквивалентна $\frac{b}{a}$ частиц вещества В.

Отношение $\frac{b}{a}$ обозначают символом $f_{\text{ЭКВ}}(B)$ и называют фактором эквивалентности вещества В. Фактор

эквивалентности вещества В для уравнения 3.1 равен (см. уравнение 3.2)

$$F_{\text{экв}}(\text{В}) = \frac{\mathbf{b}}{\mathbf{a}} \quad (3.2)$$

Фактор эквивалентности - это число, обозначающее, какая доля реальной частицы вещества X эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции или одному электрону в реакциях окисления-восстановления.

Фактор эквивалентности и эквивалент являются величинами не постоянными, а зависят от стехиометрии реакции, в которой реагенты принимают участие. Фактор эквивалентности величина безразмерная, она равна единице или меньше единицы [51].

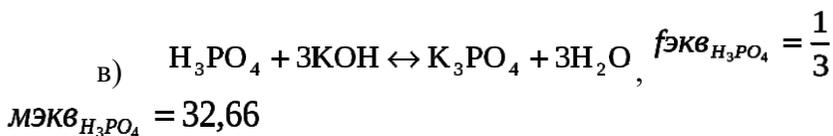
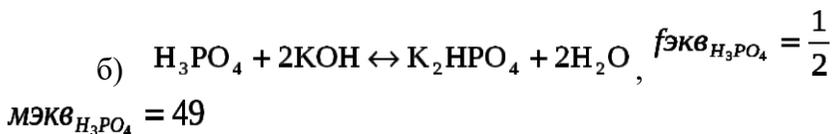
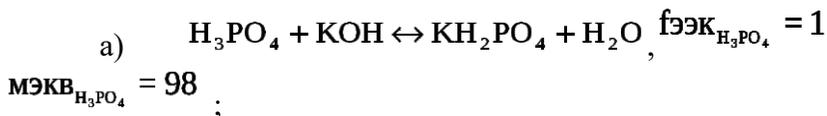
Эквивалентом называют условную или реальную частицу вещества, которая в кислотно-основной реакции эквивалентна одному иону водорода или в реакции окисления восстановления – одному электрону. Единицей количества вещества эквивалента является моль.

Молярной массой эквивалента вещества X называют массу одного моля эквивалента вещества, равную произведению фактора эквивалентности на молярную массу эквивалента.

В реакциях комплексообразования или осаждения обычно избегают применения понятия «молярная масса эквивалента» и пользуются исключительно молярными массами.

Примеры решения типовых задач[51]

Пример 3.1.1. Вычислить фактор эквивалентности и молярные массы эквивалентов ортофосфорной кислоты в реакциях



ЗАДАЧИ

Задача 3.1.1. Вычислить фактор эквивалентности и молярную массу эквивалента в реакции полной нейтрализации:

а) HNO_3 ; б) NaOH ; в) NH_3 ; г) H_2SO_4 ; д) KHSO_4 ; е) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; ж) Na_2CO_3 ; з) NaHCO_3 ; и) K_2O , к) N_2O_5 ; л) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$; м) SO_2 ; н) $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Ответы: а) $f_{\text{ЭКВ}} = 1$; $M(\text{HNO}_3) = 63,01$ г/моль; б) $f_{\text{ЭКВ}} = 1$; $M(\text{NaOH}) = 39,99$ г/моль; в) $f_{\text{ЭК}} = 1$; $M(\text{NH}_3) = 17,01$ г/моль; г) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$; $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 49,07$ г/моль; д) $f_{\text{ЭКВ}} = 1$; $M(\text{KHSO}_4) = 136,2$ г/моль; е) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$; $M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = 190,68$ г/моль; ж) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$; $M(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,99$ г/моль; з) $f_{\text{ЭКВ}} = 1$; $M(\text{NaHCO}_3) = 84,01$ г/моль; и) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$; $M(\text{K}_2\text{O}) = 47,1$ г/моль, к) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$;

$M(N_2O_5) = 54,01$ г/моль; л) $f_{\text{ЭКВ}} = 1/2$; $M(H_2C_2O_4) = 45,02$ г/моль;
м) $f_{\text{ЭКВ}} = 1$; $M(SO_2) = 40,03$ г/моль;

В задачах 3.1.2 – 3.1.11 рассчитать количество вещества:

Задача 3.1.2. Количество HCl для нейтрализации 4,33 г $Na_2C_2O_4$. Ответ: $n(HCl) = 0,06463$ моль.

Задача 3.1.3. Количество HNO_3 для нейтрализации 5,3 г Na_2CO_3 . Ответ: $n(HNO_3) = 0,1000$ моль.

Задача 3.1.4. Количество $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ для нейтрализации 3,65 г HCl. Ответ: $n(0,5Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O) = 0,1001$ моль.

Задача 3.1.5. Количество HCl для нейтрализации 0,2 г CaO. Ответ: $n(HCl) = 0,007133$ моль.

Задача 3.1.6. Количество NaOH для нейтрализации 6,3 г CH_3COOH . Ответ: $n(NaOH) = 0,1049$ моль.

Задача 3.1.7. Количество HNO_3 для нейтрализации 3,1 г Na_2O . Ответ: $n(HNO_3) = 0,1000$ моль.

Задача 3.1.8. Количество HCl для нейтрализации 4,709 г K_2O . Ответ: $n(HCl) = 0,09998$ моль.

Задача 3.1.9. Количество HNO_3 для нейтрализации 22,6 г $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$. Ответ: $n(HNO_3) = 0,142$ моль.

Задача 3.1.10. Количество KOH для нейтрализации 0,49 г H_2SO_4 . Ответ: $n(KOH) = 0,01000$ моль.

Задача 3.1.11. Количество NaOH для нейтрализации 5,4 г N_2O_5 . Ответ: $n(NaOH) = 0,1000$ моль.

Задача 3.1.12. Вычислить массу моля эквивалента вещества, участвующего в окислительно-восстановительной реакции, и определить, сколько миллимолей содержится в 100 мг вещества:

а) $FeSO_4 (Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+})$. Ответ: $n(FeSO_4) = 0,659$ ммоль;

б) $HNO_3 (NO_3^- \rightarrow NO_2)$. Ответ: $n(1/3HNO_3) = 4,76$ ммоль;

в) $HNO_3 (NO_3^- \rightarrow NO)$. Ответ: $n(HNO_3) = 1,585$ ммоль;

- г) H_2O_2 (в реакции с КJ). Ответ: $n(0,5 \text{ H}_2\text{O}_2) = 5,90$ ммоль;
- д) KMnO_4 (в кислой среде). Ответ: $n(1/5\text{KMnO}_4) = 3,17$ ммоль;
- е) KMnO_4 (в щелочной среде). Ответ: $n(\text{KMnO}_4) = 1,58$ ммоль;
- ж) KMnO_4 (в нейтральной среде). Ответ: $n(1/3\text{KMnO}_4) = 1,91$ ммоль;
- з) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (в кислой среде). Ответ: $n(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2,11$ ммоль;
- и) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{S}_4\text{O}_8^{2-}$). Ответ: $n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,632$ ммоль;
- к) CuCl_2 (при йодометрическом определении). Ответ: $n(\text{CuCl}_2) = 0,745$ ммоль;
- л) J_2 ($\text{J}_2 \rightarrow 2\text{JO}^-$). Ответ: $n(0,5 \text{ J}_2) = 0,790$ ммоль;
- м) J_2 ($\text{J}_2 \rightarrow 2\text{J}^-$). Ответ: $n(1/2 \text{ J}_2) = 0,790$ ммоль;
- н) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CO}_2\uparrow$). Ответ: $n(1/2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2,23$ ммоль;
- о) SO_2 ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$). Ответ: $n(1/2 \text{ SO}_2) = 3,13$ ммоль;
- п) V_2O_5 ($\text{VO}_2^+ \rightarrow \text{V}^{3+}$). Ответ: $n(1/2\text{V}_2\text{O}_5) = 1,10$ ммоль.

3.1.2. Основные расчетные формулы в титриметрических методах анализа

3.1.2.1. *Массовая доля ω (A) вещества A* – это отношение массы $m(A)$ вещества A к общей массе $m_{\text{общ}}$ раствора или смеси веществ [51]:

$$\omega(A) = m(A)/m_{\text{общ}} \quad (3.3).$$

В количественном анализе массовую долю измеряют в процентах. Она характеризует содержание компонента в твердом веществе или растворе:

$$\omega(A) = [m(A)/m_{\text{общ}}] \cdot 100(\%) \quad (3.4).$$

При этом возможны, например, следующие варианты употребления терминов: реактив чистотой 98 % (по массе); соль, содержащая по массе 3,1 % примесей, минерал с массовой долей SiO_2 8,4 %, $(\text{SiO}_2) = 8,4\%$; раствор плотностью $1,28 \text{ г/см}^3$ с массовой долей H_2SO_4 37 % или $(\text{H}_2\text{SO}_4) = 37 \%$. Это означает, что 37 г серной кислоты содержится в 100 г раствора, плотность которого равна $1,28 \text{ г/см}^3$.

В справочных таблицах приведены для растворов кислот, оснований и некоторых солей соответствующие значения плотностей этих растворов (ρ в г/см^3) и массовые доли (ω %) веществ. Используя эти величины, можно рассчитать молярную концентрацию эквивалента или массовую концентрацию вещества в растворе.

3.1.2.2. **Нормальность (N) раствора** - число грамм-эквивалентов вещества, содержащихся в 1 л раствора [51].

$$N = \frac{n}{V} = \frac{a}{V \cdot \text{Э}}, \quad (3.5),$$

где a - навеска образца анализируемого вещества, г;

Э - грамм-эквивалент;

n - число грамм-эквивалентов;

V - объем, мл.

Если $V = 1 \text{ л}$, то $N \cdot V = a$

3.1.2.3. **Молярность (C_M)** – число моль (грамм-молекул) растворенного вещества в 1 л раствора.

$$C_M = \frac{m}{V} = \frac{a}{V \cdot M}, \quad (3.6),$$

где M - масса 1 моль растворенного вещества.

$$C_M = \frac{a}{M} \quad (3.7).$$

Если $V = 1$ л, то $a = C_M \cdot M$.

$$T = \frac{a}{V} = \frac{C_M \cdot M}{1000}, \quad (3.8),$$

где T - титр, г/см³, г/мл.

Основное расчетное уравнение химического анализа

3.9.

$$N_A V_A = N_B V_B \quad (3.9).$$

В момент эквивалентности химических реакций произведение нормальных концентраций на объемы растворов реагирующих веществ равны друг другу.

При известной нормальной концентрации раствора вещества A можно рассчитать его титр T_A , перейдя к массе q_A через эквивалент \mathcal{E}_A .

$$q_A = n \cdot \mathcal{E}_A, \quad (3.10),$$

где A - определяемое вещество;

q_A - содержание определяемого вещества, г.

$$n_A = \frac{N_A \cdot V_A}{1000} \quad (3.11);$$

$$q_A = \frac{N_A \cdot V_A \cdot \Theta_A}{1000} \quad (3.12);$$

$$T_A = \frac{q_A}{V_A} = \frac{n_A \cdot \Theta_A}{V_A} = \frac{N_A \cdot \Theta_A}{1000} \quad (3.13);$$

$$T_{B/A} = \frac{T_B \cdot \Theta_A}{\Theta_B} \quad (3.14).$$

Рассчитать количество вещества в граммах можно по формуле 3.15:

$$q_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot \Theta_A}{1000}, \quad (3.15),$$

где В – титрант.

С учетом разбавления в мерной колбе V_K и титрования аликвотной части исследуемого раствора V_a (см. уравнение 3.16)

$$q_A = \frac{N_B \cdot V_B \cdot \Theta_A}{1000} \cdot \frac{V_K}{V_a}, \quad (3.16),$$

где V_K - емкость мерной колбы, мл; V_a - объем аликвотной части раствора, мл.

Рассчитать количество вещества в процентах можно по формуле 3.17:

$$\% = \frac{q_A \cdot 100}{a} \quad (3.17).$$

Поправочный коэффициент определяют и рассчитывают следующим образом (см. уравнение 3.18)

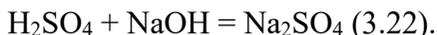
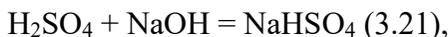
$$K = \frac{N_{\text{пр}}}{N_{\text{т}}} = \frac{T_{\text{пр}}}{T_{\text{т}}} = \frac{a_{\text{пр}}}{a_{\text{т}}} = \frac{V_{\text{пр}}}{V_{\text{т}}}, \quad (3.18),$$

где K - поправочный коэффициент; индекс пр - практическое значение; индекс т - теоретическое значение.

$$K_{\text{в}} = \frac{q_{\text{а}}}{T_{\text{в/а}} \cdot V_{\text{в}}} \quad (3.19)$$

$$K_{\text{в}} \cdot V_{\text{в}} = K_{\text{а}} \cdot V_{\text{а}} \cdot K_{\text{в}} = \frac{K_{\text{а}} \cdot V_{\text{а}}}{V_{\text{в}}} \quad (3.20).$$

Величины нормальности обозначают буквой N . Например, децинормальный раствор серной кислоты обозначают «0,1 N раствор H_2SO_4 ». Так как нормальность может быть определена только для определенной реакции, то в разных реакциях величина нормальности одного и того же раствора может оказаться неодинаковой. Так, одномолярный раствор H_2SO_4 будет однонормальным, когда он предназначается для реакции со щёлочью с образованием гидросульфата $NaHSO_4$, и двухнормальным в реакции с образованием Na_2SO_4 (см. уравнения 3.21, 3.22)



3.1.2.4. *Титр раствора*

Зная массу (m) растворенного в воде химически чистого соединения и объем (V) раствора, легко вычислить титр (T) приготовленного раствора:

$$T = m/V \text{ (г/мл)} \quad (3.23).$$

3.1.3. **Переходные формулы для расчетов концентраций**

3.1.3.1. *Формула для перехода от процентной концентрации к нормальной* (см. уравнение 3.24)

$$n = \frac{10 \cdot \rho}{\mathcal{E}}, \quad (3.24)$$

где C – процентная концентрация;

\mathcal{E} – эквивалент, грамм – эквивалент

ρ – плотность г/см³.

3.1.3.2. *Формула для перехода от нормальной концентрации к процентной* (см. уравнение 3.25)

$$C = \frac{n \cdot \mathcal{E}}{10 \cdot \rho}, \quad (3.25)$$

где n – число эквивалентов.

3.1.3.3. *Формула для перехода от процентной концентрации к молярной* (см. уравнение 3.26)

$$m = \frac{10C \cdot \rho}{M}, \quad (3.26)$$

где M – молекулярный вес.

3.1.3.4. *Формула для перехода от молярной концентрации к процентной* (см. уравнение 3.27)

$$C = \frac{m \cdot M}{10 \cdot \rho}, \quad (3.27)$$

где m – число моль.

Все основные формулы пересчета одной концентрации в другую приведены в таблице 3.1 [50].

Таблица 3.1

Формулы пересчета концентрации растворов

Определяемая концентрация	Исходная концентрация			
	$\frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}}$	$\frac{c_{\text{м}} \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{c_{\text{н}} \cdot M \cdot f_{\text{ЭКЭ}}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Массовая доля вещества ω , %	$\frac{m_{\text{вещества}}}{m_{\text{раствора}}}$	$\frac{c_{\text{м}} \cdot M}{10 \cdot \rho}$	$\frac{c_{\text{н}} \cdot M \cdot f_{\text{ЭКЭ}}}{10 \cdot \rho}$	$\frac{T \cdot 100}{\rho}$
Молярная $c_{\text{м}}$, моль/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M}$	$\frac{m \cdot 1000}{M \cdot V}$	$c_{\text{н}} \cdot f_{\text{ЭКЭ}}$	$\frac{T \cdot 1000}{M}$
Молярная концентрация эквивалента $c_{\text{н}}$, моль экв/л	$\frac{\omega \cdot 10 \cdot \rho}{M \cdot f_{\text{ЭКЭ}}}$	$\frac{c_{\text{м}}}{f_{\text{ЭКЭ}}}$	$\frac{m \cdot 1000}{M \cdot f_{\text{ЭКЭ}} \cdot V}$	$\frac{T \cdot 1000}{M \cdot f_{\text{ЭКЭ}}}$
Титр T , г/мл	$\frac{\omega \cdot \rho}{100}$	$\frac{c_{\text{м}} \cdot M}{1000}$	$\frac{c_{\text{н}} \cdot M \cdot f_{\text{ЭКЭ}}}{1000}$	$\frac{m}{V}$

Примечание	ρ - плотность раствора, г/см ³ ; $f_{\text{экв}}$ - фактор эквивалентности; M - молярная масса раствора, г/моль; m - масса, г, V - объем, мл
------------	--

Иногда в лабораторной практике приходится пересчитывать молярную концентрацию в нормальную и наоборот. Если эквивалентная масса вещества равна молярной массе (Например, для HCl, KCl, KOH), то нормальная концентрация равна молярной концентрации. Так, 1 н. раствор соляной кислоты будет одновременно 1 М раствором. Однако для большинства соединений эквивалентная масса не равна молярной и, следовательно, нормальная концентрация растворов этих веществ не равна молярной концентрации.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.1.2.

В 100 мл воды растворили 5,3000 г Na₂CO₃. Вычислить титр полученного раствора.

Решение.

Титр раствора равен

$$T = 5,3000/100 = 0,05300 \text{ г/мл.}$$

Пример 3.1.3.

В 45,0 мл воды растворили 5,0 г KOH. Вычислить массовую долю растворенного компонента.

Решение.

Воспользуемся приведенной выше формулой:

$$\omega = (5 \cdot 100)/(5 + 45) = 10 \%$$

Масса полученного раствора равна 50,0 г, т. к. плотность воды при комнатной температуре равна 1,0 г/см³.

Пример 3.1.4.

Вычислить молярную, молярную концентрацию эквивалента и титр раствора H₂SO₄ по его массовой доле (30 %) и плотности (1,22 г/см³).

Решение.

В 100/1,22 мл раствора содержится 30 г H₂SO₄, а в 1000 мл – $1000 \cdot 30 \cdot 1,22/100 = 366$ г.

Тогда

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 366/98 = 3,7 \text{ моль/л,}$$

$$ac(1/2 \text{ H}_2\text{SO}_4) = 366/49 = 7,5 \text{ моль/л;}$$

$$T(\text{H}_2\text{SO}_4) = 366/1000 = 0,3660 \text{ г/мл.}$$

Пример 3.1.5.

Сколько грамм сульфата натрия и воды нужно для приготовления 300 г 5% раствора?

Решение

в 100 г раствора содержится 5 г растворенного вещества

в 300 г раствора содержится x г растворенного вещества,отсюда по пропорции получаем:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = w(\text{Na}_2\text{SO}_4)/100 = (5 \cdot 300)/100 = 15 \text{ г}$$

где $w(\text{Na}_2\text{SO}_4)$ – массовая доля в %, m - масса раствора в г.

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 300 \text{ г} - 15 \text{ г} = 285 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 300 г 5% раствора сульфата натрия надо взять 15 г Na_2SO_4 и 285 г воды.

Пример 3.1.6.

Какую массу хромата калия K_2CrO_4 нужно взять для приготовления 1,2 л 0,1 М раствора?

Решение

$$M(\text{K}_2\text{CrO}_4) = C(\text{K}_2\text{CrO}_4) \cdot V \cdot M(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 1,2 \text{ л} \cdot 194 \text{ г/моль} = 23,3 \text{ г}.$$

Таким образом, для приготовления 1,2 л 0,1 М раствора нужно взять 23,3 г K_2CrO_4 и растворить в воде, а объём довести до 1,2 литра.

Пример 3.1.7.

Вычислите значение грамм-эквивалента (г-эquiv.) серной кислоты, гидроксида кальция и сульфата алюминия.

$$Э(\text{H}_2\text{SO}_4) = M(\text{H}_2\text{SO}_4)/2 = 98/2 = 49 \text{ г};$$

$$Э(\text{Ca}(\text{OH})_2) = M(\text{Ca}(\text{OH})_2)/2 = 74/2 = 37 \text{ г};$$

$$Э(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)/(2 \cdot 3) = 342/2 = 57 \text{ г}.$$

Пример 3.1.8.

Рассчитайте молярность и нормальность 70%-ного раствора H_2SO_4 ($\rho = 1,615 \text{ г/мл}$).

Решение

Для вычисления молярности и нормальности надо знать число граммов H_2SO_4 в 1 л раствора. 70%-ный раствор

H₂SO₄ содержит 70 г H₂SO₄ в 100 г раствора. Это весовое количество раствора занимает объём

$$V = 100/1,615 = 61,92 \text{ мл.}$$

Следовательно, в 1 л раствора содержится:

$$70 \cdot 1000/61,92 = 1130,49 \text{ г H}_2\text{SO}_4.$$

Отсюда молярность данного раствора равна:

$$1130,49/\text{M}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1130,49/98 = 11,53 \text{ M.}$$

Нормальность этого раствора (считая, что кислота используется в реакции в качестве двухосновной) равна

$$1130,49/49 = 23,06 \text{ N.}$$

Пример 3.1.9.

Какова молярная и нормальная концентрация 12%-ного раствора серной кислоты, плотность которого $\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$?

Решение

Молярная масса серной кислоты равна 98. Следовательно,

$$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ и } \varepsilon(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 : 2 = 49.$$

Подставляя необходимые значения в формулы, получим:

а) Молярная концентрация 12% раствора серной кислоты равна

$$M = (12 \cdot 1,08 \cdot 10)/98 = 1,32 \text{ M}$$

б) Нормальная концентрация 12% раствора серной кислоты равна

$$N = (12 \cdot 1,08 \cdot 10) / 49 = 2,64 \text{ Н.}$$

Пример 3.1.10.

Определите нормальность раствора KMnO_4 , если на титрование 10,0 мл его раствора было израсходовано 12,5 мл 0,1 н раствора щавелевой кислоты.

Решение

Для определения нормальности раствора KMnO_4 по итогам титрования используем уравнение титрования:

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

$$N(\text{KMnO}_4) = (12,5 \cdot 0,1) / 10,0 = 0,1250 \text{ моль/л.}$$

Пример 3.1.11.

На титрование смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия массой 0,4 г израсходовали 22,00 мл 0,3М HCl . Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и K_2CO_3 в смеси.

Решение

Обозначим: w – количество Na_2CO_3 в % - (доля Na_2CO_3),

$(100-w)$ – количество K_2CO_3 в % - (доля K_2CO_3)

$$n_A = \frac{q_A}{\Xi_A}$$

$$n_A = \frac{N_A \cdot V_A}{1000}$$

$$\%_{\text{сод}} = \frac{q_A \cdot 100}{a}$$

$$q_A = \frac{\%_{\text{сод}} \cdot a}{100}$$

$$q_A = n_A \cdot \mathcal{E}_A$$

где $\%_{\text{сод}}$ - процентное содержание.

$$n_A \cdot \mathcal{E}_A = \frac{\%_{\text{сод}} \cdot a}{100},$$

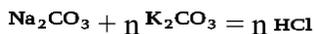
$$\text{т.е. } n_A \cdot \mathcal{E}_A \cdot 100 = \%_{\text{сод}} \cdot a$$

$$n_A = \frac{\%_{\text{сод}} \cdot a}{\mathcal{E}_A \cdot 100}$$

$$n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{(100 - \omega) \cdot 0,4}{69,103 \cdot 100}$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000}$$

В точке эквивалентности количество эквивалентов в смеси равно



Подставляем числовые значения

$$\frac{0,4 \cdot \omega}{52,99 \cdot 100} + \frac{(100 - \omega) \cdot 0,4}{69,103 \cdot 100} = \frac{22,00 \cdot 0,3}{1000}$$

Тогда

$$\omega = 46,12\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

а массовая доля K_2CO_3 находится из разности

$$100 - 46,12 = 53,88\% \text{ K}_2\text{CO}_3$$

3.1.4. Применение основных формул для пересчета концентраций на практике

3.1.4.1. *Растворение вещества в воде*

Пусть требуется приготовить A граммов раствора концентрации P [в % (масс.)]. Тогда (см. формулы 3.28, 3.29):

$$x = \frac{PA}{100}$$

$$b = A - x \quad (3.28, 3.29),$$

где x — необходимая масса растворяемого вещества, г;
 b — необходимая масса воды, г.

Если нужно приготовить определенный объем V раствора (в мл) концентрации P , находят по таблицам плотность ρ (в г/см^3) раствора данного вещества требуемой концентрации. Поскольку $A = V\rho$, формула (3.30) будет иметь вид:

$$x = \frac{PV\rho}{100} \quad (3.30).$$

В тех случаях, когда растворяемое вещество представляет собой кристаллогидрат, т. е. содержит

кристаллизационную воду, для расчета необходимого его количества используют формул 3.31, 3.32:

$$x = \frac{\rho A M_1}{100 M_2}$$
$$b = A - x \quad (3.31, 3.32),$$

где x — необходимая масса кристаллогидрата, г; M_1 — молярная масса кристаллогидрата; M_2 — молярная масса вещества без кристаллизационной воды; b — необходимая масса воды, г.

Если нужно приготовить раствор объемом V (в мл) заданной нормальности N , вычисляют значение эквивалентной массы \mathcal{E} растворяемого вещества, после чего находят необходимую его навеску (в г) по формуле 3.33:

$$x = \frac{NV\mathcal{E}}{1000} \quad (3.33)$$

При приготовлении раствора заданной молярной концентрации применяют аналогичную формулу 3.34:

$$x = \frac{MM_B V}{1000} \quad (3.34)$$

где M — молярная концентрация раствора; M_B — молярная масса растворяемого вещества; V — заданный объем раствора, мл.

3.1.4.2. Разбавление раствора водой

Пусть требуется приготовить раствор концентрации P_2 из имеющегося раствора с более высокой концентрацией P_1 . Обозначим массу раствора до разбавления A_1 , а массу раствора после разбавления — A_2 . Тогда массу воды b (в г), необходимую для разбавления, находят по формуле (3.35) или (3.36) в зависимости от того, задано ли значение A_1 или A_2 (уравнение 3.37).

$$b = A_1 \left(\frac{P_1}{P_2} - 1 \right)$$

$$b = A_2 \left(1 - \frac{P_2}{P_1} \right)$$

$$A_2 = A_1 + b$$

(3.35, 3.36, 3.37)

В тех случаях, когда известна не масса, а объем раствора, необходимо по таблицам найти плотности растворов данного вещества исходной и конечной концентраций — ρ_1 и ρ_2 соответственно. Тогда, если нужно приготовить раствор объемом V_2 (в мл) концентрации P_2 [в % (масс.)], а концентрация исходного раствора равна P_1 [(в % (масс.)], то объем исходного раствора вычисляется по формуле 3.38:

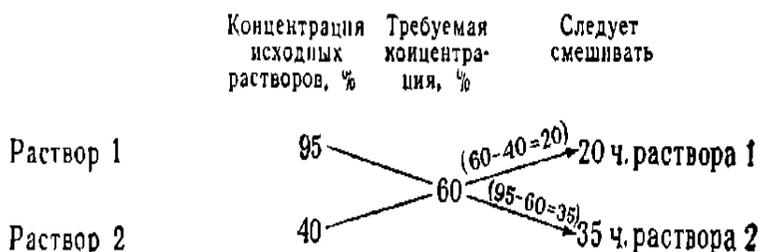
$$V_1 = \frac{V_2 \rho_2 P_2}{P_1 \rho_1} \quad (3.38)$$

Объем воды (в мл) для разбавления см. формулу 3.39:

$$b = V_2 - V_1 \quad (3.39)$$

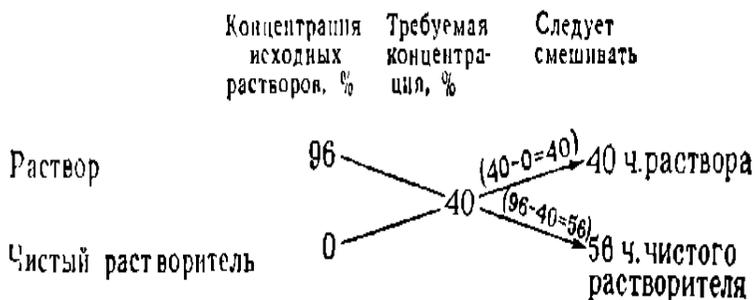
3.1.4.3. Смешивание двух растворов различной концентрации

Пусть требуется приготовить раствор заданной концентрации из двух растворов того же вещества, один из которых имеет концентрацию больше нужной, а другой — меньше. Чтобы определить, в каких пропорциях следует смешивать растворы, пользуются «правилом креста», которое наглядно показано на следующем примере:

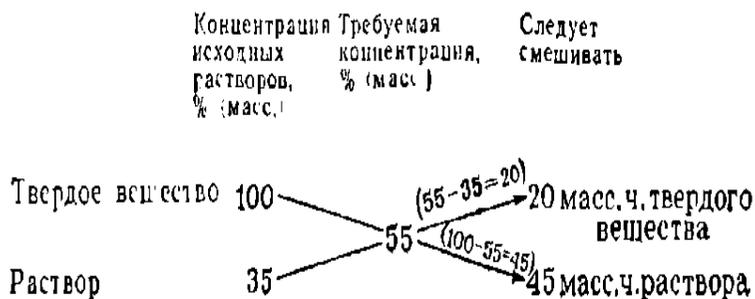


Смешиваемые растворы можно измерять в объемных или массовых частях в зависимости от того, в объемных или массовых процентах выражают концентрацию растворов.

«Правило креста» можно применять и в случаях разбавления раствора чистым растворителем. При этом концентрацию вещества в чистом растворителе считают равной нулю:



Для получения более концентрированного раствора растворением в нем дополнительного количества компонента твердое вещество условно считают раствором с концентрацией 100%:



3.1.4.4. Упаривание раствора

В результате упаривания исходного раствора его масса уменьшается на Δm г. Для определения массовой доли раствора после упаривания w_2 необходимо получить выражения для w_1 и w_2 (исходя из определения массовой доли) ($w_2 > w_1$):

$$w_1 = m_1/m \quad (3.40)$$

где m_1 – масса растворенного вещества в исходном растворе.

Тогда

$$m_1 = w_1 \cdot m \quad (3.41)$$

И массовая доля раствора после упаривания будет равна (см. уравнение 3.42)

$$w_2 = m_1 / (m - \Delta m) = (w_1 \cdot m) / (m - \Delta m) \quad (3.42).$$

3.1.4.5. Концентрирование раствора

Иногда необходимо повысить концентрацию исходного раствора. В таком случае возникает вопрос: какую массу вещества (X г) надо дополнительно растворить в исходном растворе, чтобы приготовить раствор с массовой долей растворенного вещества w_2 ?

Для этого (исходя из определения массовой доли) составим выражения для w_1 и w_2 :

$$w_1 = m_1 / m_2,$$

где m_1 – масса вещества в исходном растворе.

$$m_1 = w_1 \cdot m;$$

$$w_2 = (m_1 + x) / (m + x) = (w_1 \cdot m + x) / (m + x).$$

Решая полученное уравнение относительно x получаем:

$$w_2 \cdot m + w_2 \cdot x = w_1 \cdot m + x;$$

$$w_2 \cdot m - w_1 \cdot m = x - w_2 \cdot x;$$

$$(w_2 - w_1) \cdot m = (1 - w_2) \cdot x;$$

$$x = ((w_2 - w_1) \cdot m)/(1 - w_2).$$

3.1.4.6. *Приготовление титрованного раствора из фиксанала*

Фиксанал - запаянная ампула, в которой находится точно известное количество вещества или раствора (0,1 моль·экв).

Содержимое ампулы количественно переводят в мерную колбу заданного объема, разбивая ампулу о вложенный в воронку боек, вторым бойком разбивают верхнее углубление ампулы, с помощью промывалки через отверстие тщательно промывают ампулу. Для промывки рекомендуется не менее чем 6-кратный объем воды (по сравнению с вместимостью ампулы). Раствор доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Из фиксанала готовят как стандартные, так и рабочие растворы. Это быстрый и достаточно точный способ приготовления титрованных растворов [51].

Для каждого титриметрического метода разработаны методики стандартизации применяемых титрантов, даются рекомендации по выбору первичных стандартов. Необходимо помнить, что характеристики стандартных растворов должны быть определены с необходимой точностью. Титр, молярность и нормальность определяют до четвертой значащей цифры, не считая нулей после запятой (например, $T_{\text{NaOH}} = 0,004014 \text{ г/см}^3$; $\text{СКMnO}_4 = 0,04995 \text{ н}$).

Примеры решения типовых задач

Пример 3.1.12.

Необходимо приготовить 500 мл раствора гидроксида натрия с молярной концентрацией эквивалента 0,1 н из раствора щелочи с массовой долей 13,28%, плотностью $\rho = 1,145 \text{ г/см}^3$.

Решение

1. Рассчитаем массу (г) NaOH в 500 мл раствора при нормальной концентрации 0,1 н по формуле:

$$m = C_n \cdot \Xi \cdot V_m = 0,1 \cdot 40 \cdot 0,5 = 2,0 \text{ г.}$$

2. Вычислим массу раствора NaOH с массовой долей 13,28%, в котором содержится 2,0 г NaOH из пропорции:

13,28 г NaOH	содержится в 100 г раствора
2,0 г NaOH	- в X г раствора

$$m = 2 \cdot 100 / 13,28 = 15,1 \text{ г}$$

3. С учётом плотности раствора рассчитаем его объём:

$$V = m / \rho$$
$$V = 15,1 / 1,145 = 13,2 \text{ мл.}$$

Ответ:

Мерной пипеткой отбирают 13,2 мл концентрированного раствора щелочи, переносят в мерную колбу на 500 мл и разбавляют дистиллированной водой до требуемого объёма.

Пример 3.1.13.

Нужно приготовить 0,02 н раствор серной кислоты 500 мл из 0,1 н раствора кислоты.

Решение

1-й способ

1. Определим массу серной кислоты в 0,02 н растворе 500 мл.

$$m = C_n \cdot \Xi \cdot V$$

$$m = 0,02 \cdot 49 \cdot 0,5 = 0,49 \text{ г.}$$

2. Вычислим объём исходного раствора серной кислоты, в котором содержится 0,49 г кислоты.

$$V = m / (C_n \cdot \Xi) = 0,49 / (49 \cdot 0,1) = 0,1 \text{ л.}$$

Ответ:

Для приготовления раствора нужно 100 мл 0,1 н раствора серной кислоты перенести в мерную колбу на 500 мл и разбавить дистиллированной водой до метки.

2-й способ

Определим объём исходного раствора по формуле:

$$c_1 V_1 = cV;$$

$$V = c_1 V_1 / c$$

$$V = 0,02 \cdot 0,5 / 0,1 = 0,1 \text{ л.}$$

Пример 3.1.14.

Определите массу 3%-ного раствора пероксида водорода, который можно получить разбавлением водой 50 г его 30%-ного раствора.

Решение

1-ый способ

$$m_1(\text{раствор})/m_2(\text{раствор}) = w_2/w_1;$$

$$50/x = 3/30;$$

$$3x = 50 \cdot 30 = 1500;$$

$$x = 500 \text{ г.}$$

2-ой способ

Задачу можно также решить, используя «правило креста»:

$$\begin{array}{cc|c}
 30\% & 3\% & 50 \\
 \backslash & / & \\
 & 3\% & \\
 / & \backslash & \\
 0\% & 27\% & X
 \end{array}$$

$$3/27 = 50/x;$$

$$x = 450 \text{ г воды};$$

$$450 \text{ г} + 50 \text{ г} = 500 \text{ г.}$$

Пример 3.1.15.

Определите массы исходных растворов с массовыми долями гидроксида натрия 5% и 40%, если при их смешивании образовался раствор массой 210 г с массовой долей гидроксида натрия 10%.

$$\begin{array}{cc|c}
 40\% & 5\% & m_1 \\
 \backslash & / & \\
 & 10\% & \\
 / & \backslash & \\
 5\% & 30\% & m_2=210-m_1
 \end{array}$$

$$5/30 = m_1/(210 - m_1);$$

$$1/6 = m_1/(210 - m_1);$$

$$210 - m_1 = 6m_1;$$

$$7m_1 = 210;$$

$$m_1 = 30 \text{ г}; \quad m_2 = 210 - m_1 = 210 - 30 = 180 \text{ г}.$$

Пример 3.1.16.

Упарили 60 г 5%-ного раствора сульфата меди до 50 г. Определите массовую долю соли в полученном растворе.

$$m = 60 \text{ г}; \quad \Delta m = 60 - 50 = 10 \text{ г}; \quad w_1 = 5\% \text{ (или } 0,05);$$

$$w_2 = (0,05 \cdot 60)/(60 - 10) = 3/50 = 0,06 \text{ (или } 6\text{-ный)}.$$

Пример 3.1.17.

Сколько граммов хлористого калия надо растворить в 90 г 8%-ного раствора этой соли, чтобы полученный раствор стал 10%-ным?

Решение

$$m = 90 \text{ г};$$

$$w_1 = 8\% \text{ (или } 0,08), w_2 = 10\% \text{ (или } 0,1);$$

$$x = ((0,1 - 0,08) \cdot 90)/(1 - 0,1) = (0,02 \cdot 90)/0,9 = 2 \text{ г.}$$

Пример 3.1.18.

Вычислите объём 0,02 н раствора HCl, который можно приготовить из фиксаля (0,1 моль-экв).

Решение

1-й способ

Определим степень разбавления, для этого исходную концентрацию делим на искомую:

$$0,1/0,02 = 5$$

Ответ: Для приготовления 0,02 н раствора HCl необходимо фиксаля количественно перенести в мерную колбу на 5 литров и объём раствора довести дистиллированной водой до метки.

2-й способ

Определим объём раствора по формуле:

$$c_1V_1 = cV;$$

$$V = c_1V_1/c;$$

$$V = 0,1 \cdot 1/0,02 = 5 \text{ л.}$$

ЗАДАЧИ

Задача 3.1.13. Найти: а) титр; б) нормальность; в) молярность; г) титр по йоду раствора, для приготовления по 1 л которого было взято 5,200 г $K_2Cr_2O_7$.

Задача 3.1.14. Сколько граммов $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ следует взять для приготовления: а) 1300 мл 0,1 н раствора; б) 1300 мл раствора с титром по йоду 0,1500?

Задача 3.1.15. Нормальность раствора HNO_3 как кислоты равна 0,1121. Найти ее нормальность как окислителя в реакции восстановления до NO .

Задача 3.1.16. Найти для 0,1010 н раствора $KMnO_4$ а) молярность; б) титр; в) титр по кислороду; г) титр по железу.

Задача 3.1.17. Азотная кислота плотностью 1,185 содержит 30,1 % HNO_3 . Рассчитать ее нормальность в реакциях окисления, если при этом HNO_3 восстанавливается до NO .

Задача 3.1.18. Смешаны следующие растворы бихроматы калия: 300 мл раствора, содержащего в этом растворе 1,56 г $K_2Cr_2O_7$; 400 мл 0,0365 М раствора и 250 мл 0,213 н раствора; после смешивания смесь разбавлена до 1 л. Какова нормальность полученного раствора в реакции окисления?

Задача 3.1.19. До какого объема следует разбавить 1500 мл 0,1 н раствора $K_2Cr_2O_7$ для получения раствора с титром по железу, равным 0,00500?

Задача 3.1.20. Сколько мл 1,0 н раствора $K_2Cr_2O_7$ надо прибавить к 1300 мл раствора $K_2Cr_2O_7$ с титром по железу 0,004500, чтобы получился раствор с титром по железу 0,00500?

3.1.5. Расчет содержания вещества методом обратного титрования

3.1.4.1. *Расчет содержания вещества обратным титрованием по методу отдельных навесок*, % (см. уравнение 3.43) [51]

$$\%_A = \frac{(N_B V_B - N_{B1} V_{B1})}{1000} \cdot \frac{100}{a} \cdot \mathcal{E}_A, \quad (3.43)$$

где В – стандартный раствор, взятый с избытком;

V_1 – стандартный раствор, идущий на титрование раствора В.

Если по каким-либо причинам прямое титрование невозможно (например, из-за малой скорости реакции), то применяют метод обратного титрования (титрование по остатку). Этот прием состоит в том, что к определенному объему раствора определяемого компонента приливают точно измеренный объем стандартного раствора В, взятый в избытке. Избыток не вошедшего в реакцию стандартного раствора В оттитровывают стандартным раствором V_1 (титрантом).

Например, для определения содержания СаО к определенному объему анализируемого раствора приливают точно отмеренное количество стандартизированного раствора НСl, взятого с избытком, а затем непрореагировавший остаток НСl оттитровывают раствором NaOH известной концентрации.

Зная объем титранта, израсходованного на реакцию с определяемым компонентом СаО, можно вычислить содержание вещества по формуле.

3.1.3.2. *Расчет содержания вещества обратным титрованием по методу пипетирования*, % (см. уравнение 3.44)

$$\%_A = \frac{(N_B V_B - N_{B1} V_{B1})}{1000} \cdot \frac{100}{a} \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_a} \quad (3.44).$$

3.1.3.3. *Расчет содержания вещества методом обратного титрования по титру*, % (см. уравнение 3.45)

$$\%_A = \frac{(T_B V_B - T_{B1} V_{B1})}{\mathcal{E}_B - \mathcal{E}_{B1}} \cdot \frac{100}{a} \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_a} \quad (3.45).$$

Примеры решения типовых задач

Пример 3.1.19.

При определении содержания CaO в образце мела навеску в 0,1500 г обработали 50,00 мл 0,0999 М HCl, остаток кислоты оттитровали 10,00 мл NaOH (K = 1,01). Вычислить массовую долю CaO в образце мела.

Решение



Из условия задачи видно, что определение CaO проводилось методом обратного титрования. Поэтому для расчета массы CaO в образце мела выбираем формулу:

$$m(\text{CaO}) = \frac{[(c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{HCl}} - (c_{\text{H}} \cdot V)_{\text{NaOH}}] \cdot M(\text{CaO}) \cdot f(\text{CaO})}{1000};$$

$$m(\text{CaO}) = \frac{(50 \cdot 0,0999 - 0,1 \cdot 1,01 \cdot 10) \cdot 28}{1000} \cong 0,0980 \text{ г};$$

$$\omega(\text{CaO}) = \frac{0,0980}{0,1500} \cdot 100 \cong 65,33\% .$$

Пример 3.1.20. На титрование смеси, состоящей из карбонатов натрия и калия массой 0,4 г, израсходовали 22,00 мл 0,3М НСl. Вычислить массовую долю (%) Na_2CO_3 и K_2CO_3 в смеси.

Решение:

Обозначим: w – количество Na_2CO_3 в % - (доля Na_2CO_3),

$(100-w)$ – количество K_2CO_3 в % - (доля K_2CO_3)

$$n_{\text{A}} = \frac{q_{\text{A}}}{\text{Э}_{\text{A}}}$$

$$n_{\text{A}} = \frac{N_{\text{A}} \cdot V_{\text{A}}}{1000}$$

$$\%_{\text{сод}} = \frac{q_{\text{A}} \cdot 100}{a}$$

$$q_{\text{A}} = \frac{\%_{\text{сод}} \cdot a}{100}$$

$$q_{\text{A}} = n_{\text{A}} \cdot \text{Э}_{\text{A}}$$

где $\%_{\text{сод}}$ - процентное содержание.

$$n_A \cdot \mathcal{E}_A = \frac{\%_{\text{сод}} \cdot a}{100},$$

т.е. $n_A \cdot \mathcal{E}_A \cdot 100 = \%_{\text{сод}} \cdot a$

$$n_A = \frac{\%_{\text{сод}} \cdot a}{\mathcal{E}_A \cdot 100}$$

$$n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = \frac{(100 - \omega) \cdot 0,4}{69,103 \cdot 100}$$

$$n_{\text{HCl}} = \frac{N_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000}$$

В точке эквивалентности количество эквивалентов в смеси равно

$$n_{\text{Na}_2\text{CO}_3} + n_{\text{K}_2\text{CO}_3} = n_{\text{HCl}}$$

Подставляем числовые значения

$$\frac{0,4 \cdot \omega}{52,99 \cdot 100} + \frac{(100 - \omega) \cdot 0,4}{69,103 \cdot 100} = \frac{22,00 \cdot 0,3}{1000}$$

Тогда

$$\omega = 46,12\% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

а массовая доля K_2CO_3 находится из разности

$$100 - 46,12 = 53,88\% \text{ K}_2\text{CO}_3.$$

Пример 3.1.21. Навеску хлорида аммония обработали избытком щелочи. Выделившийся аммиак поглотил 50 мл 0,5120 М НСl и раствор разбавили до 250 мл. На титрование 50 мл полученного раствора израсходовали 23,73 мл 0,05 М КОН (К = 0,9740). Вычислить массу NH₃, которая содержалась в хлориде аммония.

Решение

$$\left(\frac{N_B \cdot V_B - N_{B_1} \cdot V_{B_1}}{1000} \right) \cdot \mathcal{E}_A \cdot \frac{V_K}{V_a}$$

Итак, количество НСl в исходном растворе кислоты составляет

$$n_{\text{НСl}} = \frac{N_{\text{НСl}} \cdot V_{\text{НСl}}}{1000}$$

С учетом разбавления до 250 мл

$$n_{\text{НСl}} = \frac{N_{\text{НСl}} \cdot V_{\text{НСl}} \cdot V_K}{1000 \cdot V_a}$$

Количество КОН, пошедшего на титрование НСl, взятого в избытке

$$n_{\text{КОН}} = \frac{N_{\text{КОН}} \cdot K \cdot V_{\text{КОН}}}{1000}$$

Количество аммиака считаем:

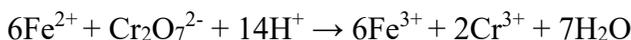
$$n^{\text{NH}_3} = n_{\text{НСl}} - n_{\text{КОН}}$$

$$q_A = \left(\frac{0,5120 \cdot 50 - 0,05 \cdot 23,73 \cdot 0,9740}{1000} \right) \cdot 17,03 \cdot \frac{250}{50} =$$

$$= \frac{25,6 - 1,1556}{1000} \cdot 17,03 \cdot \frac{250}{50} = 2,08144$$

Пример 3.1.22. Чему должен быть равен титр раствора $K_2Cr_2O_7$, чтобы 1 мл его, израсходованный на титрование $FeCl_2$, полученного из навески руды 0,2 г, соответствовал точно 0,5% железа.

Решение



$$\% = \frac{q_A \cdot 100}{a}$$

$$q = \frac{\% \cdot a}{100} = \frac{0,5 \cdot 0,2}{100} = 0,001g$$

1 мл $K_2Cr_2O_7$ титрует 0,001 г Fe, т.е. это

$$\frac{q}{V} = T_{K_2Cr_2O_7 / Fe}$$

$$m_{\text{Э}_{Fe}} = 55,85 - 1e^-$$

$$m_{\text{Э}_{K_2Cr_2O_7}} = \frac{M}{6} = 49,032 - 6e^-$$

- два атома Cr по 3 e⁻

$$T_{B/A} = \frac{T_B \cdot \Xi_A}{\Xi_B}$$

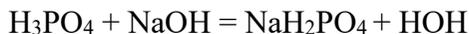
$$T_B = \frac{T_{B/A} \cdot \Xi_B}{\Xi_A}$$

Подставляем числовые значения

$$T_B = \frac{0,00 \cdot 49,032}{55,85} = 0,0008779 \text{ г / мл}$$

Пример 3.1.23. Для определения свободного P_2O_5 в суперфосфате, содержащуюся в водном растворе его H_3PO_4 титруют $NaOH$, причем образуется NaH_2PO_4 . Чему равен T_{NaOH/P_2O_5} , если на 0,1035 г $H_2C_2O_4$ расходуется 25,15 мл данного раствора $NaOH$?

Решение



$$f_{\text{эКВ}}(P_2O_5) = \frac{1}{2}$$



$$m_{\Xi_{P_2O_5}} = \frac{1}{2} = \frac{141}{2} = 71$$

25,15 мл $NaOH$ титруют 0,1035 г $H_2C_2O_4$

1 мл NaOH титрует x г H₂C₂O₄

$$x = \frac{0,1035}{25,15} = 0,004115\text{г}$$

ЭТО T^{NaOH/H₂C₂O₄} (T_{B/A})

$$T_{B/A} = \frac{T_B \cdot \Xi_A}{\Xi_B}$$

$$T_B = \frac{T_{B/A} \cdot \Xi_B}{\Xi_A} = \frac{0,004115 \cdot 39,99}{45} = 0,003657 \quad \text{- это } T_{\text{NaOH}}$$
$$T_{\text{NaOH/P}_2\text{O}_4} = \frac{0,003657 \cdot 71}{39,99} = 0,006492\text{г/мл}$$

ЗАДАЧИ

Задача 3.1.21. Рассчитать нормальность раствора K₂Cr₂O₇ в реакциях окисления, если для реакций осаждения, если для реакций осаждения этот раствор имеет нормальность 1,0.

Задачи 3.1.22. Рассчитать нормальность раствора KMnO₄ при титровании в щелочной среде (восстановление до MnO₂), если при определении титра этого раствора титрование проводили в кислой среде и нормальность равняется 0,1.

3.2. Оптические методы анализа

3.2.1. Теоретические основы оптических методов анализа

Методы анализа, основанные на поглощении электромагнитного излучения анализируемыми веществами, составляют обширную группу абсорбционных оптических методов. При поглощении света атомы и молекулы анализируемых веществ переходят в новое возбужденное состояние. В зависимости от вида поглощающих частиц и способа трансформирования поглощенной энергии различают [47]:

1. Атомно-абсорбционный анализ, основанный на поглощении световой энергии атомами анализируемых веществ.

2. Молекулярный абсорбционный анализ, т.е. анализ поглощения света молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (спетрофотометрия, фотоколориметрия, ИК-спектроскопия).

3. Анализ поглощения и рассеяния световой энергии взвешенными частицами анализируемого вещества (турбидиметрия, нефелометрия).

4. Люминесцентный (флуорометрический) анализ, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

Все эти методы иногда объединяют в одну группу спектрохимических или спектроскопических методов анализа, хотя они и имеют существенные различия.

Оптические методы в зависимости от используемого метода и аппаратуры имеют разную чувствительность, особо низкие пределы обнаружения элементов имеют методы атомной спектроскопии (до тысячных мкг/л). Поэтому очевидным становится важность не только методов проведения анализа (которое в современных приборах совершенно автоматизировано), но и подготовки к анализу, а

именно, пробоподготовки, пробоотбора, чистоты используемой посуды и реактивов, точности приготовления градуировочных растворов [47].

В спектральных методах используют избирательное поглощение света молекулами анализируемого вещества. Согласно квантовой механике свет представляет собой поток частиц, называемых квантами или фотонами. Энергия каждого кванта определяется длиной волны излучения. В результате поглощения излучения молекула поглощающего вещества возбуждается и переходит из основного состояния с минимальной энергией E_1 в более высокое энергетическое состояние E_2 . Электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах поглощающих молекул. Причем, поглощение света происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий ΔE между квантовыми энергетическими уровнями в конечном (E_2) и начальном (E_1) состояниях поглощающей молекулы [47]:

$$h\nu = \Delta E = E_2 - E_1 \quad (3.46)$$

Здесь h – постоянная Планка ($h = 6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж·с); ν – частота поглощаемого излучения, которая определяется энергией поглощенного кванта и выражается отношением скорости распространения излучения c (скорости световой волны в вакууме $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с) к длине волны λ ; $\nu = c/\lambda$. Частота излучения ν измеряется в обратных секундах (c^{-1}), герцах (Гц). $1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$.

Длина волны λ измеряется в ангстремах ($1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-8}$ см), микрометрах или микронах ($1 \text{ мкм} = 1 \text{ мк} = 1 \cdot 10^{-6}$ м),

нанометрах или миллимикронах ($1 \text{ нм} = 1 \text{ ммк} = 10 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$).

3.2.2. Законы поглощения/излучения

Единой теоретической базой всех разновидностей спектрометрических методов является закон Бугера – Ламберта – Бера (уравнение 3.47):

$$A = k \cdot l \cdot c \quad (3.47),$$

где A – оптическая плотность раствора; k – коэффициент поглощения; l – толщина слоя раствора; c – концентрация поглощающего вещества [47].

Коэффициент поглощения k в данном выражении равен оптической плотности при единичной концентрации и толщине слоя и в зависимости от способа выражения последних, может иметь разные единицы измерения. В количественном анализе обычно выражают концентрацию (c) в молях на литр, а толщину слоя (l) – в сантиметрах, тогда k называют молярным коэффициентом поглощения и обозначают буквой ϵ . Молярный коэффициент поглощения – важнейшая молекулярная характеристика, не зависящая от концентрации и толщины поглощающего слоя. Она может служить объективным критерием чувствительности фотометрического определения. При соблюдении основного закона светопоглощения оптическая плотность раствора (A) прямо пропорциональна молярному коэффициенту светопоглощения (ϵ), концентрации поглощающего вещества (c) и толщине слоя раствора (l) [47]:

$$A = \epsilon \lambda c l \quad (3.48)$$

Светопоглощение подчиняется также закону аддитивности: оптическая плотность смеси веществ равна сумме оптических плотностей каждого из них (при условии подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера). Для одной и той же длины волны и толщины слоя для смеси веществ [47]:

$$A = \varepsilon_1 \cdot l_1 \cdot c_1 + \varepsilon_2 \cdot l_2 \cdot c_2 + \dots \varepsilon_n \cdot l_n \cdot c_n \quad (3.49)$$

При графическом изображении зависимости оптической плотности от концентрации (при постоянном значении l) получается прямая линия. Эта прямая проходит через начало координат при отсутствии поглощения света растворителем и систематических погрешностей.

3.2.3. Отклонения от закона Бугера – Ламберта – Бера

Поведение поглощающих свет систем подчиняется закону Бугера – Ламберта – Бера при определенных условиях. При нарушении этих условий молярный коэффициент поглощения изменяется. Если он уменьшается, наблюдаются отрицательные отклонения от закона, если возрастает – положительные отклонения [47]. Причины отклонений от основного закона светопоглощения могут быть кажущимися и истинными. Кажущиеся причины, обусловленные немонахроматичностью светового потока, рассеянием света и случайными излучениями, называют инструментальными, а вызванные химическими взаимодействиями – химическими. Истинные причины связаны с изменениями в окружении поглощающих частиц при повышении концентрации и с допущениями, сделанными при выводе основного закона светопоглощения.

Представление спектров поглощения. Спектр поглощения вещества – графическое изображение

распределения поглощаемой энергии по длинам волн. Способы представления спектров различаются величинами, откладываемыми по осям абсцисс и ординат. По оси ординат откладывают оптическую плотность, логарифм оптической плотности, пропускание (в долях пропускания или в процентах). По оси абсцисс откладывают длину волны, частоту, волновое число. Выбор той или иной величины определяется стоящими перед исследователем задачами, областью спектра; величиной поглощения и т.п. [47].

Для целей качественного анализа удобно представить спектр в координатах: длина волны – молярный коэффициент поглощения. В случае подчинения закону Бугера – Ламберта – Бера независимо от концентрации спектр сохраняет свой вид. При отклонениях от закона наблюдается смещение максимума поглощения или другие изменения [47].

Для выявления всех характерных особенностей спектральных кривых их можно продифференцировать (производная спектрофотометрия). Тогда спектр будет представлять собой зависимость первой, второй и т.д. производных оптической плотности от ν (λ). Для первой и вообще нечетных производных вместо обычной полосы поглощения получаются кривые вида дисперсионной функции. Эти производные позволяют легче выявить и определить положение точек перегиба и замаскированных пиков [47]. Вторая и последующие четные производные дают пики, совпадающие по положению с максимумом полосы поглощения по первой производной. Эти пики резче, чем исходная полоса, за счет чего может быть получено более высокое разрешение. Дифференциальный спектр можно получить также с помощью двухволнового спектрофотометра, в котором через одну и ту же кювету одновременно проходят два потока излучения с разными длинами волн.

Оптические методы анализа включают в себя основные способы количественного анализа, применяемые с помощью оптических и спектральных приборов.

1. Метод градуировочного графика.
2. Метод стандартов (метод сравнения).
3. Метод добавок.
4. Метод ограничивающих растворов.
5. Основной закон поглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера.
6. Дифференциальная фотометрия.
7. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия.

3.2.4. Метод градуировочного графика

Готовят серию эталонных растворов точно известной концентрации, таким образом, чтобы концентрация анализируемого раствора попадала в диапазон серии эталонных растворов. По измеренным величинам поглощения (в абсорбционных методах анализа) или интенсивности излучения (в методах эмиссионного анализа) эталонных растворов строят график зависимости показаний прибора (I) от концентрации эталонного раствора (C) [47]. Затем снимают показание прибора для анализируемого раствора (ордината I_x) и по графику находят соответствующее значение абсциссы (C_x). График должен быть линейным.

Если выбранные концентрации не позволяют построить линейный график (например, в линейке концентраций 10^{-1} - 10^{-2} - 10^{-3} - 10^{-4} - 10^{-5} М) концентрации логарифмируют, строя график в координатах $I = f(-\lg C)$.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.1. Измерено поглощение для трех эталонных растворов с концентрациями 10^{-3} , $4 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-3}$ М. Значение поглощения составило соответственно $I = 600$, 700 и 800 единиц по шкале прибора. Определить концентрацию раствора с поглощением 750 единиц.

Решение

Строим градуировочный график в координатах $I - C$ и по графику находим, при $I_x = 750$, $C = 5,5 \cdot 10^{-3}$ М.

3.2.5. Метод стандартов (Метод сравнения)

В этом методе измеряют аналитические сигналы пробы и стандартного образца - раствора, который по химическому составу и концентрации определяемого вещества близок к анализируемому раствору, ($C_{ст}$). Из пропорции $I_{ст}/I_x = C_{ст}/C_x$, получаем: $C_x = C_{ст}(I_x/I_{ст})$ [47].

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.2. Для стандартного раствора меди 10^{-3} М прибор показал 420 единиц по шкале прибора. Определить концентрацию анализируемого раствора для показаний прибора 437 единиц

$$C = 10^{-3} \cdot (437/420) = 1,04 \cdot 10^{-3} \text{ М.}$$

3.2.6. Метод добавок

В серию одинаковых по массе или объему проб анализируемого вещества вводят точно известное количество определяемого вещества (находящегося в той же химической форме), последующая добавка, как правило, вдвое больше

предыдущей. В первую пробу добавку не вводят. Для одной добавки верно соотношение: $C_x/(C_x + C_{ст}) = I_x/I_{(x+ст)}$, откуда получаем: $C_x = C_{ст} \cdot I_x / (I_{(x+ст)} - I_x)$ Для двух добавок (если вторая вдвое больше первой): $C_x = \{C_1(I_{x2} - I_{x1}) / (I_{x1} - I_x)\} \cdot (I_x / (I_{x1} - I_x))$
 I_x - аналитический сигнал пробы без добавки. I_{x1} - аналитический сигнал пробы с одной добавкой. I_{x2} - аналитический сигнал пробы с двумя добавками [47].

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.3. При пламенно-фотометрическом определении кальция в воде применили метод добавок, для чего в 3 мерные колбы по 100 мл поместили по 10 мл анализируемой воды, во 2-ю и 3-ю колбу поместили 10 и 20 мл стандартного раствора кальция с концентрацией 200 мкг/мл. Определить содержание кальция. Показания прибора: $I_x = 20I_{x1} = 25I_{x2} = 30$.

Решение

Заметим, что в 1-ю колбу было помещено 10 мл стандартного раствора кальция с концентрацией 200 мкг/мл, т.е. в колбе находится $200 \cdot 10 = 2000$ мкг/100 мл.

$C_x = 2000((30 - 25)/(25 - 20)) \cdot (20/(25 - 20)) = 8000$ мкг/100 мл = 80 мкг/мл.

3.2.7. Метод ограничивающих растворов

Готовят два или несколько эталонных растворов различной концентрации, таким образом, чтобы для соседней пары эталонов было верно соотношение: $C_{э1} < C_x < C_{э2}$. C_x - концентрация анализируемого вещества [47].

Поскольку

$$(C_x - C_{э1}) / (I_x - I_{э1}) = (C_{э2} - C_{э1}) / (I_{э2} - I_{э1}) \quad (3.50),$$

получим расчетную формулу 3.51:

$$C_x = C_{31} + (C_{32} - C_{31})(I_x - I_{31})/(I_{32} - I_{31}) \quad (3.51)$$

I_{32} , I_{31} - показания прибора для эталонных растворов,
 I_x - для анализируемого раствора.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.4. Определить содержание селитры в образце руды, если навеска руды массой 0,0109 г растворили в мерной колбе на 100 мл, аликвоту 10 мл перенесли в мерную колбу на 100 мл, раствор довели водой до метки. Приготовили два эталонных раствора с содержанием нитрата калия KNO_3 , равным 4 и 5 $мкг/см^3$. Показания приборов составили 40 и 50 единиц шкалы соответственно, для анализируемого раствора прибор показал 48 единиц. Определить процентное содержание селитры в руде.

Решение

Определим концентрацию раствора:

$$C_x = 4,0 + (5,0 - 4,0)(48 - 40)/(50 - 40) = 4,8 \text{ мкг/см}^3.$$

Определим исходную концентрацию.

$$C = C_x \cdot (V_k/V_n) = 4,8(100/10) = 48 \text{ мкг/см}^3.$$

Определим массу чистого нитрата калия.

$$g = C \cdot V = 48 \cdot 100 = 4800 \text{ мкг} = 0,0048 \text{ г}.$$

$$w = 100g/m = 100 \cdot 0,0048/0,0109 = 44,04 \text{ \%}.$$

3.2.8. Количественные определения с использованием основного закона поглощения. Закон Бугера-Ламберта-Бера

Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера (БЛБ, аналитики шутливо называют его законом трех мужиков) (уравнение 3.52) [47]

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda} l C} \quad (3.52),$$

где I - интенсивность прошедшего поглощающую среду потока;

I_0 - интенсивность падающего потока;

ε_{λ} - молярный коэффициент поглощения при длине волны λ ;

l - толщина поглощающего слоя;

C - концентрация поглощающего вещества, моль/л.

Если прологарифмировать закон БЛБ, получим уравнение 3.53:

$$\lg I = \lg I_0 - \varepsilon_{\lambda} l C \quad (3.53).$$

Обозначим $\lg(I_0/I) = A$, тогда $A = \varepsilon_{\lambda} l C$ (см. выше, уравнение 3.47).

Величину A в фотометрическом определении называют поглощением, или светопоглощением. Очень часто при решении задач по данной теме совершают одну и ту же ошибку. В условии обычно пишут в числе прочего: "измеренного при длине волны $\lambda = \dots$ нм". И возникает вопрос: где же в решении надо использовать эту величину? Эта величина дается для общего развития, чтобы внести в теорию какое-то приближение к практике. Поглощение различно в зависимости от длины волны, в аналитической

практике измерению предшествует определение оптимальной длины волны, и это-то и находит свое отражение в условии.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.5. При прохождении света через слой толщиной 1 см интенсивность его ослабляется на 10%, какой будет интенсивность при прохождении через слой того же вещества толщиной 10 см?

Решение

Каждый сантиметр поглощает 10% света, пропуская 90%, т.е. 0,9 от падающего потока. Таких сантиметров 10, следовательно, $I = 0,9^{10} = 0,349$.

Пример 3.2.6. Оптическая плотность раствора, содержащего 0,420 мг меди в 200 мл при толщине слоя кюветы 1 см равна 0,15. Вычислите молярный коэффициент поглощения меди.

Решение

Определим молярность раствора:

$$C = m/A_r \cdot V = 0,42 \cdot 10^{-3} / 64 \cdot 0,2 = 3,28 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

По закону БЛБ:

$$\epsilon_\lambda = A/C = 0,15 / 3,28 \cdot 10^{-5} = 4573.$$

Пример 3.2.7. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином равен $1,6 \cdot 10^4$ при длине волны 485 нм. Какую кювету необходимо выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность

раствора была не менее 0,3 при содержании алюминия 10^{-5} моль/дм³.

Решение

По закону БЛБ:

$$l = A/\epsilon_{\lambda}C = 0,3/(1,6 \cdot 10^4 \cdot 10^{-5}) = 1,875 \text{ см.}$$

Выбираем кювету толщиной 2 см.

Пример 3.2.8. Навеску *n*-нитроанилина массой 0,0325 г растворили в метаноле в мерной колбе вместимостью 50 мл. Аликвоту полученного раствора 1 мл разбавили метанолом до 100 мл. Оптическая плотность этого раствора при длине волны 368 нм составила 0,804 в кювете 1 см. Вычислить значение молярного коэффициента поглощения. $M(n\text{-нитроанилина}) = 138,13$.

Решение

Определим молярную концентрацию раствора в колбе на 50 мл:

$$C_M = m/M_r V = 0,0325/(138,13 \cdot 0,05) = 0,0047 \text{ М.}$$

После разбавления концентрация составит:

$$C = 0,0047 \cdot (V_a/V_k) = 0,0047(1/100) = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

По закону БЛБ:

$$\epsilon_{\lambda} = A/lC = 0,804/1 \cdot 4,7 \cdot 10^{-5} = 1,7086 \cdot 10^4.$$

Пример 3.2.9. В образце легированной стали массой 1,0 г содержится марганец. После окисления марганца до марганцевой кислоты и разбавления полученного раствора до 500 мл поглощение при длине волны 540 нм в кювете с

толщиной слоя 2,0 см оказалось равным 0,68. Определить процентное содержание марганца в стали, если при $\lambda = 540$ нм, $\epsilon_{\lambda\text{Mn}} = 3000$.

Решение

Определим концентрацию марганца.

По закону БЛБ:

$$C = A/\epsilon_{\lambda}l = 0,68/3000 \cdot 2 = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

Определим массу марганца:

$$m = C \cdot V \cdot \text{Ar}(\text{Mn}) = 1,13 \cdot 10^{-4} \cdot 0,5 \cdot 54,9 = 0,00316 \text{ г.}$$

$$\omega = 100m/m(\text{сталь}) = 100 \cdot 0,00316/1 = 0,316\%.$$

3.2.9. Дифференциальная фотометрия

Метод применяют для уменьшения погрешности при измерении интенсивно окрашенных растворов.

В этом случае поглощение исследуемого и стандартного раствора измеряют относительно раствора сравнения, содержащего точно известное количество определяемого вещества в соответствующей аналитической форме [47].

$$A_x = \epsilon l(C_x - C_0) \quad (3.54)$$

$$A_{\text{ст}} = \epsilon l(C_{\text{ст}} - C_0) \quad (3.55)$$

$$A_x/A_{\text{ст}} = (C_x - C_0)/(C_{\text{ст}} - C_0) \quad (3.56)$$

Отсюда:

$$C_x = C_0 + A_x(C_{ст} - C_0)/A_{ст} \quad (3.57)$$

Примеры решения типовых задач[47]

Пример 3.2.10. Содержание антрацена в растворе определяли по собственному поглощению при $\lambda = 253$ нм. Относительная оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 35 мг/л антрацена, равна 0,412. У исследуемого раствора эта величина составила 0,396. В кювете сравнения в обоих случаях был раствор с содержанием 30 мг/л антрацена. Определите концентрацию (мг/л) антрацена в исследуемом растворе.

Решение

$$C = 30 + 0,396(35 - 30)/0,412 = 34,8 \text{ мг/л.}$$

Пример 3.2.11. Светопропускание исследуемого раствора равно 80%. Вычислить оптическую плотность этого раствора.

Решение

Вычисление проводится по формуле:

$$A = -\lg T = -\lg 0,8 = 0,097$$

Пример 3.2.12. Коэффициент молярного поглощения KMnO_4 при длине волны 546 нм равен 2420. Оптическая плотность исследуемого раствора в кювете толщиной слоя 2 см равна 0,80. Чему равен $T(\text{KMnO}_4/\text{Mn})$, г/см³?

Решение

Можно вычислить молярную концентрацию из уравнения:

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{0.8}{2420 \times 2} = 1.65 \times 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$$

$$T(\text{KMnO}_4 / \text{Mn}) = \frac{c(\text{KMnO}_4) \times M(\text{Mn})}{100} = \frac{1.65 \times 10^{-4} \times 55}{1000} = 9.08 \times 10^{-6} \text{ г/см}^3$$

где $c(\text{KMnO}_4)$ – молярная концентрация раствора, $M(\text{Mn})$ – молярная масса марганца.

Пример 3.2.13. Рассчитать минимально определяемую массу (в мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см; объем окрашенного раствора равен 5,0 см³; коэффициент молярного поглощения равен 4000; минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Решение

Минимально определяемую концентрацию можно определить из уравнения

$$C_{\text{мин}} = \frac{A}{\varepsilon l},$$

подставив в него данные из условия задачи:

$$C_{\text{мин}} = \frac{0.011}{4000 \times 5} = 5 \times 10^{-7} \text{ моль / дм}^3$$

Минимальную навеску определяют по уравнению

$$m = nM,$$

где m – масса вещества, г; M – молярная масса данного вещества, г/моль; n – число молей вещества;

$$n = CV,$$

отсюда

$$m_{\min}(\text{Fe}^{3+}) = 55,85 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-3} = 1,396 \cdot 10^{-4} \text{ мг.}$$

Пример 3.2.14. Для определения никеля в катализаторе гидрирования жиров навеску катализатора, равную 0,2150 г, растворили, довели до метки в мерной колбе вместимостью 200,0 см³. К 10,0 см³ этого раствора добавили тартрата калия-натрия, аммиак, персульфат аммония, диметилглиоксим, подогрели в течение 5 минут, охладили. По градуировочному графику определили, что в анализируемом растворе содержится 2,1000 мг никеля. Определить массовую долю никеля в катализаторе.

Решение

По результатам измерений найдено, что в 1/20 части пробы содержится 2,1000 мг никеля. Следовательно, во всей пробе содержание никеля равно

$$m_{\text{Ni}} = 20 \cdot 2,1 = 42 \text{ мг.}$$

Массовую долю никеля можно определить из пропорции:

$$\begin{array}{l} 215 \text{ мг} - 100\% \\ 42 \text{ мг} - W_{\text{Ni}} \end{array}$$

$$W_{Ni} = \frac{42 \times 100}{215} = 19.53\%$$

ЗАДАЧИ

Задача 3.2.1. Переведите данные измерения пропускания в оптические плотности: а) 19.4%; б) 0.863; в) 27.2%; г) 4.51%; д) 0.1000; е) 79.8%

Задача 3.2.2. Пользуясь приведенными данными, рассчитайте недостающие в таблице 3.2 величины:

Таблица 3.2

Данные к задаче 3.2.2.

Оптическая плотность А	Молярный коэффициент поглощения ϵ	Толщина слоя, см	Концентрация
0,547		1,00	$3,64 \cdot 10^{-5} \text{М}$
	3688	2,50	6,51 мкг/мл (мол. масса 200)
0,229	$2,96 \cdot 10^3$		$3,86 \cdot 10^{-5} \text{М}$
0,477	6121	1,00	М
0,581	$4,27 \cdot 10^3$	1,50	мкг/мл (мол. масса 254)

Задача 3.2.3. Пропускание раствора с концентрацией 10 мкг/мл вещества, измеренное в кювете длиной 1,3 см равно 22%. Рассчитайте коэффициент поглощения вещества.

Задача 3.2.4. Пропускание раствора KMnO_4 с концентрацией $4,48 \text{ мкг/мл}^{-1}$, измеренное в кювете длиной 1

см при 520 нм, равно 0,309. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения.

Задача 3.2.5. Определить содержание меди (%) в 10 граммах образцах, 1,0000 грамм которого растворили в мерной колбе вместимостью 100,0 мл. Оптическое поглощение полученного раствора в кювете с толщиной слоя 3 см составило 0,675, а $\varepsilon = 4,5 \cdot 10^4$.

Задача 3.2.6. Пропускание раствора с концентрацией 3,7500 мг в 100,0 мл, измеренное в кювете длиной 1,50 см при 480 нм, равно 39,6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

Задача 3.2.7. Молярный коэффициент поглощения комплекса висмута (III) с тиомочевинной равен $9,3 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ при 470 нм:

а) какова оптическая плотность $6,2 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренная при 470 нм в кювете длиной 1 см?

б) каково пропускание этого раствора в процентах?

в) какова должна быть концентрация комплекса в растворе, чтобы оптическая плотность равнялась найденной в п. п. (а) при 470 нм и толщине слоя 5 см?

Задача 3.2.8. Молярный коэффициент поглощения комплекса FeSCN^{2+} при 580 нм (в максимуме поглощения) равен $7,0 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$. Рассчитайте:

а) оптическую плотность $2,5 \cdot 10^{-5}$ М раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете длиной 1 см,

б) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза большей,

чем в п.п. (а);

в) пропускание растворов с концентрацией, указанной в п.п. (а) и (б);

г) оптическую плотность раствора с концентрацией в два раза меньшей, чем в п.п.(а).

Задача 3.2.9. Рассчитайте средний молярный коэффициент поглощения ε ($\text{л}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$), для кислых и водных растворов KMnO_4 при $\lambda = 528$ нм по следующим значениям молярной концентрации c и оптической плотности A растворов ($l = 1,0$ см).

c , моль/л	$1\cdot 10^{-4}$	$1,5\cdot 10^{-4}$	$2\cdot 10^{-4}$	$2,5\cdot 10^{-4}$	$3\cdot 10^{-4}$	$3,5\cdot 10^{-4}$
A	0,24	0,36	0,48	0,60	0,72	0,84

Задача 3.2.10. Рассчитайте минимальную определяемую массу (мг) железа (III) по реакции с сульфосалициловой кислотой в аммиачной среде при использовании кюветы с толщиной слоя 5 см, объем окрашенного раствора $V = 5,0$ см^3 , молярный коэффициент поглощения равен 4000, минимальная оптическая плотность, измеряемая прибором, составляет 0,01.

Задача 3.2.11. Вычислите молярный коэффициент поглощения комплекса меди, если оптическая плотность раствора, содержащего 0,4000 мг меди в 250,0 мл при $l = 1$ см равна 0,150.

Задача 3.2.12. Молярный коэффициент поглощения свинца с дитизоном при $\lambda = 485$ нм равен $6,8\cdot 10^4$. Чему равна оптическая плотность раствора, содержащего 3,0000 мкг PbO_2 в 5 см^3 при измерении в 1-сантиметровой кювете?

Задача 3.2.13. Рассчитать концентрацию Fe(III) в исследуемом растворе по следующим данным фотометрического определения его с сульфосалициловой кислотой (при 416 нм) и кювете 2 см (исследуемый и стандартный раствор подготавливали для фотометрирования в одинаковых условиях). Стандартный раствор с концентрацией 2,0 мг/л имел оптическую плотность 0,285; раствор с концентрацией 4,0 мг/л – 0,56. Оптическая плотность исследуемого раствора равнялась 0,45. Рассчитать молярный коэффициент светопоглощения окрашенных растворов, полученных при данных условиях.

Задача 3.2.14. Пропускание раствора с концентрацией вещества 3,2000 мг Al в 100,0 мл, измеренное при 480 нм в кювете с $l = 2$ см, равно 34,6%. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения этого вещества.

Задача 3.2.15. Коэффициент молярного поглощения комплекса $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ при 580 нм равен $6 \cdot 10^3$. Рассчитайте оптическую плотность $3 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ раствора комплекса, измеренную при 580 нм в кювете с $l = 2$ см.

Задача 3.2.16. Коэффициент молярного поглощения комплекса бериллия с ацетилацетоном в CHCl_3 при 290 нм равен 30000. Какое минимальное содержание бериллия (в %) можно определить в навеске 1,0000 г, растворенной в 50,0 мл в кювете с $l = 5$ см, если минимальное значение оптической плотности, которое с удовлетворительной точностью можно измерить на ФЭК-М, равно 0,02? В окрашенном соединении соотношение бериллия и ацетилацетона равно 1:1.

Задача 3.2.17. При фотоколориметрическом определении Fe методом сравнения оптическая плотность стандартного раствора, содержащего 0,1750 мг Fe^{3+} , равна 0,248. Какова массовая доля железа в руде, если навеску ее, равную 0,2000 г, растворили в 100,0 мл; для анализа отобрали 0,5 мл раствора, оптическая плотность полученного раствора после добавления всех реактивов равна 0,200?

Задача 3.2.18. Коэффициент молярного поглощения комплексного соединения алюминия с ализарином ϵ равен $1,6 \cdot 10^4$ при $\lambda = 485$ нм. Какую кювету следует выбрать для фотометрирования, чтобы оптическая плотность раствора была не менее 0,3 при содержании алюминия 10^{-5} моль/дм³ в фотометрируемом растворе?

Задача 3.2.19. Для определения в сточной воде суммарного содержания тяжелых металлов (свинец, медь, кадмий и т.д.) их извлекают из воды в виде дитизонатных комплексов четыреххлористым углеродом, далее, после

удаления избытка дитизона, обрабатывают солью Hg^{2+} для перевода в дитизонат ртути, который фотометрируют. Оптическая плотность дитизоната ртути, полученного обработкой $500,0 \text{ см}^3$ воды, равна $0,110$ при $\lambda = 485 \text{ нм}$. $500,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора, содержащего $2,0 \text{ см}^3 \text{ Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с $T = 0,00001542 \text{ г/см}^3$, провели через все стадии анализа аналогично исследуемому раствору.

Оптическая плотность его оказалась равной $0,280$. Каково суммарное содержание тяжелых металлов в сточной воде (в моль/ дм^3)?

Задача 3.2.20. Для определения в сточной воде висмута (в мг/дм^3) пробу ее $10,0 \text{ см}^3$ поместили в мерную колбу вместимостью $50,0 \text{ см}^3$, подкислили разбавленной азотной кислотой, прибавили раствор висмута-1 (реагент на висмут), довели до метки водой. Оптическая плотность полученного раствора при $\lambda = 440 \text{ нм}$ в кювете с $l = 2 \text{ см}$ оказалась равной $0,150$. Оптическая плотность стандартного раствора, полученного обработкой $1,0 \text{ см}^3 10^{-4} \text{ М}$ раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в аналогичных условиях, равна $0,2000$. Каково содержание висмута в воде? Не превышает ли оно ПДК, равную $0,5000 \text{ мг/дм}^3$?

Задача 3.2.21. Для построения градуировочного графика с целью определения ионов NO_3^- в воде использовали стандартный раствор KNO_3 с $T(\text{KNO}_3/\text{NO}_3^-) = 0,0100 \text{ мг/см}^3$. Пробы в интервале $0,1 - 0,8 \text{ см}^3$ обработали необходимыми реактивами, прибавили $0,1\%$ раствор хромотроповой кислоты, довели до объема $10,0 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислотой и измеряли оптическую плотность в трехсантиметровой кювете. Результаты измерений представлены ниже:

V, см^3	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
A	0,100	0,202	0,318	0,603	0,802

2,5 см³ анализируемой воды провели через все стадии анализа, как и стандартный раствор; оптическая плотность этого раствора оказалась равной 0,550. Определить содержание ионов NO₃ в анализируемой воде (мг/дм³), во сколько раз концентрация ионов NO₃ ниже ПДК, которая равна 10 мг/дм³?

Задача 3.2.22. В результате погрешности, допущенной при градуировке шкалы пропускания спектрофотометра, величина пропускания дистиллированной воды оказалась равной 92%. Измеренное на этом спектрофотометре пропускание анализируемого раствора равно 41,5%. Каково истинное значение пропускания этого раствора?

3.2.10. Люминесцентный анализ

3.2.10.1. *Интенсивность люминесценции и концентрация люминофора*

Если интенсивность люминесценции характеризовать числом квантов, испускаемых люминофором в единице объема в единицу времени, то зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора в растворе будет выражаться формулой 3.58 [47]:

$$I = \varphi_x I_0 (1 - T) = \varphi_x I_0 (1 - 10^{-kI_0 c}) \quad (3.58),$$

где I_0 – интенсивность возбуждающего излучения (число возбуждающих квантов, падающих на единицу

объема в единицу времени); T – пропускание люминофора при длине волны возбуждения; k – коэффициент поглощения при длине волны возбуждения.

Если доля поглощенного люминофором возбуждающего излучения мала $klc \ll 0,05$, то уравнение (3.58) упрощается (см. уравнение 3.59) [47]:

$$I = 2,303 \varphi_x I_0 klc \quad (3.59)$$

Таким образом, интенсивность люминесценции пропорциональна квантовому выходу, интенсивности возбуждающего излучения, коэффициенту поглощения и концентрации люминофора. Уравнение (3.59) является математическим основанием количественного люминесцентного анализа.

Зависимость интенсивности люминесценции от концентрации люминофора часто сохраняет линейный характер в пределах трех-четырех порядков величины концентрации. Отклонения от линейности вызваны рядом причин:

- невыполнением соотношения $klc \ll 0,05$;
- явлением концентрационного тушения, ограничивающим верхний диапазон линейности концентраций на уровне 10^{-4} M;
- эффектами внутреннего фильтра – экранирующим эффектом и эффектом реабсорбции [47].

Эффект экранирования связан с поглощением части возбуждающего излучения посторонними веществами, вследствие чего уменьшается количество фотонов, поглощенных самим люминофором. Это вызывает снижение интенсивности люминесценции последнего. С учетом эффекта экранирования выражение для интенсивности

люминесценции при монохроматическом возбуждении примет вид [47]

$$I = [\varphi_x I_0 (1 - T'/T)] / (A' + A) \quad (3.60)$$

где A и T – оптическая плотность и пропускание люминофора; A' и T' – оптическая плотность и пропускание посторонних веществ. Отношение $A/(A' + A)$ показывает долю излучения, поглощенного люминофором.

Под реабсорбцией понимают поглощение квантов в толще раствора.

Испускаемые люминофором фотоны люминесценции могут поглощаться как самим люминофором, так и молекулами других веществ, присутствующих в растворе. Реабсорбция минимальна в случае:

- слабо поглощающих растворов;
- если возбуждение люминесценции проводят при длине волны, соответствующей максимуму поглощения люминофора [47].

3.2.10.2. *Тушение люминесценции*

Выход люминесценции зависит от концентрации люминофора в растворе, температуры, присутствия посторонних веществ. Уменьшение выхода люминесценции под влиянием этих факторов называют тушением люминесценции.

Концентрационное тушение проявляется при довольно высоких концентрациях люминофора, начиная с некоторой «пороговой» концентрации c_0 . При этом имеет место экспоненциальная зависимость выхода люминесценции от концентрации (см. уравнение 3.61) [47]:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\Theta(c - c_0)} \quad (3.61)$$

где φ_0 – выход люминесценции при бесконечном разбавлении; θ – константа.

Величина «пороговой» концентрации c_0 и константа θ специфичны для различных веществ. При $c \ll c_0$ $\varphi = \varphi_0 = \text{const}$. Эффект концентрационного тушения обратим: при разбавлении концентрированных растворов выход люминесценции вновь достигает максимального значения, указывая на отсутствие сложных физико-химических превращений молекул люминофоров.

Уменьшение квантового выхода φ с увеличением концентрации люминофора вызвано, с одной стороны, ассоциацией молекул люминофора с образованием нелюминесцирующих агрегатов различного состава, а с другой - миграцией энергии от возбужденных молекул к невозбужденным.

Концентрационное тушение может развиваться вследствие миграции энергии от возбужденных молекул на нелюминесцирующие агрегаты молекул люминофора [47].

3.2.10.3. *Температурное тушение*

Повышение температуры вызывает уменьшение выходов флуоресценции и фосфоресценции. Это связано с тем, что безызлучательная дезактивация электронно-возбужденных состояний осуществляется преимущественно при соударениях излучающих молекул, а частота таких соударений в растворах прямо пропорциональна температуре [47].

Охлаждение, наоборот, увеличивает выходы флуоресценции и фосфоресценции. В области комнатных температур выход флуоресценции обычно возрастает на несколько процентов при уменьшении температуры на 1°C . Увеличение выхода флуоресценции по мере охлаждения раствора наблюдается до того момента, когда температура и

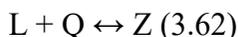
вязкость раствора становятся благоприятными для испускания квантов фосфоресценции. При дальнейшем охлаждении раствора выход флуоресценции остается постоянным, а выход фосфоресценции возрастает до тех пор, пока их сумма не приблизится к единице.

3.2.10.4. *Тушение посторонними веществами*

Выход люминесценции может уменьшаться в присутствии посторонних веществ, называемых тушителями.

Взаимодействие тушителя с люминофором по своей природе может иметь либо химический (статическое тушение), либо физический (динамическое тушение) характер.

В первом случае тушение обусловлено образованием нелюминесцирующих продуктов взаимодействия Z между люминофором L и тушителем Q (см. уравнение 3.62) [47]:



Если поглощение люминофора L и комплекса Z одинаково, то можно записать [47]:

$$\varphi/\varphi_Q = 1 + \beta[Q] \quad (3.63)$$

где φ и φ_Q - выход люминесценции в отсутствие и в присутствии тушителя, соответственно; β - константа устойчивости нелюминесцирующего комплекса. Если поглощение комплекса отлично от поглощения люминофора, то уравнение (3.63) не соблюдается. Однако для слабо поглощающих растворов справедливо отношение (уравнение 3.64) [47]

$$I/I_Q = 1 + \beta[Q] \quad (3.64)$$

Отличительными признаками *химического* тушения являются:

- уменьшение доли молекул люминофора, обладающих люминесценцией;
- изменение спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;
- неизменность выхода люминесценции раствора люминофора, содержащего тушитель, при разбавлении;
- наличие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя.

Когда взаимодействие люминофора и тушителя имеет физический характер, тушение люминесценции осуществляется за счет передачи энергии от электронно-возбужденных молекул люминофора к частицам тушителя. В этом случае степень тушения люминесценции частицами тушителя выражается уравнением Штерна-Фольмера (уравнение 3.65) [47]:

$$\phi/\phi_0 = 1 + K[Q] \quad (3.65)$$

где K - константа тушения.

Если в присутствии тушителя поглощение люминофора не изменяется, уравнение (3.65) можно представить в виде [47]:

$$I/I_0 = 1 + K[Q] \quad (3.66).$$

Уравнения (3.65) и (3.66) идентичны уравнениям (3.63) и (3.64), соответственно.

Отличительными признаками *физического* тушения являются:

- неизменность спектров поглощения и люминесценции люминофора в присутствии тушителя;

- отсутствие стехиометрии между количествами люминофора и тушителя;
- сокращение длительности люминесценции (или среднего времени жизни возбужденного состояния) молекул люминофора.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.15. В таблице 3.3 приведены результаты измерения квантового выхода флуоресценции органолюминофора X с увеличением его концентрации в водном растворе:

Таблица 3.3

Результаты измерения квантового выхода флуоресценции органолюминофора X

$C_x \cdot 10^4, \text{ M}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00	11,0	13,0	15,0
ϕ	0,90	0,89	0,90	0,57	0,35	0,23	0,14	0,09

Как можно интерпретировать полученные результаты?

Решение

Уменьшение квантового выхода с ростом концентрации органолюминофора свидетельствует о развитии концентрационного тушения, описываемого соотношением (3.61). Преобразуя формулу (3.61) имеем:

$$\lg \phi / \phi_0 = \Theta(c - c_0) \lg e \quad (3.67)$$

При $c \leq 5,0 \cdot 10^{-3}$ М, $\varphi = \varphi_0 = 0,90$. Дополним экспериментальные данные значениями $\lg \varphi_0/\varphi$ (см. таблицу 3.4):

Таблица 3.4

Дополненные экспериментальные данные

$C_x \cdot 10^4, \text{ М}$	1,00	3,00	5,00	7,00	9,00	11,0	13,0	15,0
φ/φ_0	0,00	0,00	0,00	0,19	0,40	0,58	0,80	1,00

Построим график зависимости $\lg \varphi_0/\varphi - C$ (рис. 3.1). Из графика находим пороговую концентрацию $c_0 = 5,0 \cdot 10^{-4}$ М.

По величине тангенса угла наклона рассчитываем константу концентрационного тушения:

$$\Theta = (1 \cdot 10^3)/\lg e = 2,3 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$$

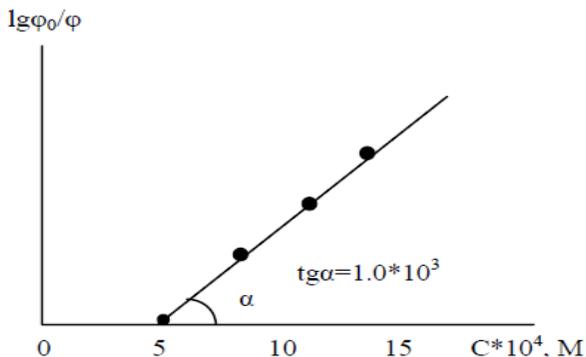


Рисунок 3.1. График зависимости величины квантового выхода от концентрации ($\lg \varphi_0/\varphi - C$).

Пример 3.2.16. В присутствии вещества Q интенсивность флуоресценции люминофора F снижается (см. таблицу 3.5):

Таблица 3.5

Значение интенсивности флуоресценции люминофора F

$C_Q \cdot 10^3, M$	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80
I у.е.	100,0	80,0	66,7	50,2	40,0	33,3	25,1	20,0

Спектры поглощения и флуоресценции люминофора F в отсутствие и в присутствии тушителя Q не изменяются. Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов? Можно ли использовать этот эффект для аналитических целей?

Решение

В рассматриваемом случае тушение люминесценции, вероятно, имеет физический характер. Степень тушения флуоресценции люминофора F веществом Q описывается уравнением (3.50). Рассчитываем из экспериментальных данных отношение I/I_Q , приняв $I = 100,0$ (см. таблицу 3.6):

Таблица 3.6

Расчетные данные

$C_Q \cdot 10^3, M$	0	0,05	0,10	0,20	0,30	0,40	0,60	0,80
I/I_Q	0	1,25	1,50	1,99	2,50	3,00	3,98	5,00

Строим график зависимости I/I_0 от C_Q (рис. 3.2). Прямая пропорциональность между степенью тушения I/I_0 и концентрацией тушителя Q может быть использована для определения концентрации тушителя. Из рисунка 3.2 находим константу тушения:

$$K = 5,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}.$$

Константа тушения характеризует чувствительность определения тушителя Q .

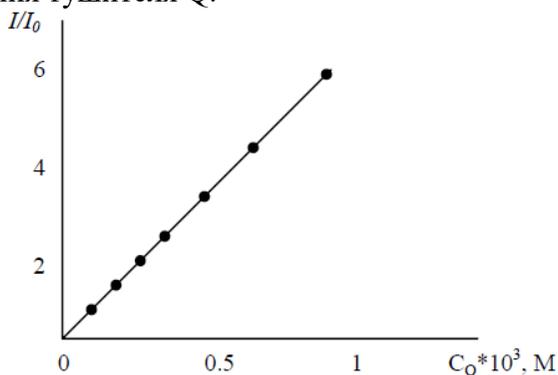


Рисунок 3.2. Зависимость относительной интенсивности люминесценции от концентрации тушителя I/I_0 от C_Q .

ЗАДАЧИ

Задача 3.2.23. На основании данных, характеризующих зависимость интенсивности флуоресценции раствора соединения люминола с аммиачным комплексом меди и пероксидом водорода от концентрации ингибитора – флороглуцина (см. таблицу 3.7):

Таблица 3.7

Зависимость интенсивности флуоресценции раствора соединения люминола с аммиачным комплексом меди и пероксидом водорода от концентрации ингибитора – флороглюцина

C_{flg}, M	$I, \text{y.e.}$	C_{flg}, M	$I, \text{y.e.}$
0	180	$1,41 \cdot 10^{-4}$	38,5
$1,30 \cdot 10^{-5}$	143	$4,46 \cdot 10^{-4}$	20,2
$2,30 \cdot 10^{-5}$	90,4	$7,08 \cdot 10^{-4}$	14,3
$7,10 \cdot 10^{-5}$	53,3		

а) Постройте график зависимости $\lg I$ от $\lg C_{\text{flg}}$ на основании его рассмотрения получите аналитическое выражение этой зависимости в виде функции $\lg I = f(\lg C_{\text{flg}})$.

б) Исходя из функции $\lg I = f(\lg C_{\text{flg}})$, рассчитайте коэффициент чувствительности флуориметрического определения флороглюцина.

Задача 3.2.24. Для различных значений оптической плотности люминесцирующего раствора (ϵ_{lc} : от 0,001 до 2,000) рассчитайте величины относительной погрешности, обусловленной использованием вместо точной формулы (3.58) упрощенной формулы (3.59) и представьте результаты расчета в виде таблицы. По данным таблицы постройте график зависимости относительной погрешности от оптической плотности люминесцирующего раствора. При каком значении оптической плотности относительная погрешность: а) не превышает 1%; б) не превышает 5%.

Задача 3.2.25. Интенсивность флуоресценции растворов, содержащих комплекс алюминия с салицилаль-о-аминофенолом, с учетом концентрационного тушения описывается эмпирической формулой: $I = 100(1 -$

$e^{-0,68c})e^{-0,13c}$, где I – интенсивность флуоресценции у.е.; c – концентрация алюминия, мкг/мл.

Влияние концентрационного тушения в приведенной формуле учитывается множителем $e^{-0,13c}$.

а) Пользуясь эмпирической формулой, постройте график зависимости I от c и определите область его линейности (т.е., область, в которой отличие сигнала от величины, рассчитанной с использованием линейного приближения, не превышает 5%).

б) Оцените коэффициент чувствительности определения алюминия с салицилаль-о-аминофенолом (мл/мкг).

в) Принимая, что член $e^{-0,13c} = 1$ в приведенной выше формуле, постройте график зависимости I от c , пренебрегая концентрационным тушением.

г) Сравнивая оба графика, определите диапазон концентраций в котором концентрационным тушением можно пренебречь (т.е. диапазон, в котором различие сигналов, рассчитанных с учетом и без учета тушения, не превосходит 5%).

Задача 3.2.26. В таблице 3.8 представлены результаты изменения квантового выхода родамина Б с изменением его концентрации в метаноле:

Таблица 3.8

Результаты изменения квантового выхода родамина Б

$C \cdot 10^3, M$	ϕ	$C \cdot 10^3, M$	ϕ
1,00	0,971	9,00	0,498
1,50	0,966	10,00	0,453
2,00	0,970	11,00	0,400
2,50	0,974	12,00	0,352
3,00	0,969	14,00	0,279

5,00	0,807	16,00	0,219
6,00	0,728	18,00	0,178
7,00	0,641	20,0	0,140
8,00	0,558		

Какие характеристики можно получить из этих данных?

3.2.11. Атомно-абсорбционная спектрофотометрия

Метод основан на резонансном поглощении характеристического излучения элемента его невозбужденными атомами, находящимися в свободном состоянии, то есть в состоянии «атомного пара».

Поглощая излучение на частоте резонансного перехода, атомы переходят из основного состояния в возбужденное, а интенсивность проходящего через слой атомов излучения на этой частоте ослабляется. Между количеством свободных атомов и интенсивностью света определенной длины волны, прошедшего через атомный пар, существует связь (см. уравнение 3.68) [47]:

$$I = I_0 \exp(-K_v l N) \quad (3.68)$$

где I , I_0 – интенсивность падающего и прошедшего света; l – толщина поглощающего слоя; N – количество свободных атомов, зависящее от концентрации анализируемого элемента в пробе; K_v – коэффициент поглощения света в центре линии поглощения.

Величина $\lg I_0/I$ называемая оптической плотностью или атомной абсорбцией, прямо пропорционально зависит от концентрации элемента (уравнение 3.69) [47]:

$$A = \lg I_0/I = K_v l C \quad (3.69)$$

Таким образом, в этом методе также используется закон, аналогичный закону БЛБ (см. уравнение 3.70) [47]:

$$A = k l C \quad (3.70),$$

где k - атомный коэффициент абсорбции.

Уравнение 3.69 можно представить в более простом виде, т.к. поглощающий слой атомного пара имеет практически одинаковую толщину, т.е. $l = \text{const}$, поэтому [47]:

$$A = k C \quad (3.71).$$

Значение атомных коэффициентов абсорбции намного выше аналогичных коэффициентов для растворов и достигают порядков 10^8 , благодаря чему метод обладает низкими пределами обнаружения.

Для определения концентрации элементов атомно-абсорбционным методом используют три способа: метод сравнения, метод градуировочного графика и метод добавок.

3.2.11.1. **Сущность метода сравнения** состоит в том, что при одном режиме работы атомно-абсорбционного спектрофотометра измеряют величины атомного поглощения стандартного ($A_{\text{ст}}$) и анализируемого (A_x) растворов и далее рассчитывают концентрацию определяемого элемента по формуле 3.72 [47]:

$$C_x = C_{\text{ст}} \cdot (A_x/A_{\text{ст}}) \quad (3.72).$$

3.2.11.2. Широкое применение в практике находит и **метод градуировочного графика**. Готовят 5 - 7 стандартных растворов определяемого элемента и измеряют их атомные поглощения. Строят градуировочный график в координатах $A = f(C)$. Одновременно измеряют поглощение анализируемого раствора (A_x) и по градуировочному графику методом интерполяции находят концентрацию определяемого раствора (C_x) [47].

3.2.11.3. Для уменьшения влияния примесей при определении элементов широко используют **метод стандартных добавок**. Сущность его состоит в использовании в качестве растворов сравнения самих анализируемых проб.

Пусть в анализируемом растворе концентрация определяемого элемента C_x .

При подготовке пробы к анализу отбирают четыре одинаковые порции раствора в мерные колбы одинаковой вместимости. К трем из них прибавляют различные объемы стандартного раствора определяемого элемента и доводят дистиллированной водой до метки. В результате получают четыре пробы с концентрациями: C_x ; $C_x + C_1$; $C_x + C_2$; $C_x + C_3$, причем добавки стандартного раствора должны находиться в пределах $\approx \frac{1}{2} C_x$; $\approx C_x$ или $\approx 2C_x$. Для каждого из полученных растворов измеряют атомное поглощение и строят градуировочный график в координатах $I - C$. Точка пересечения прямой с осью абсцисс дает величину C_x , т.е. концентрацию определяемого элемента в анализируемой пробе (рис. 3.3) [47].

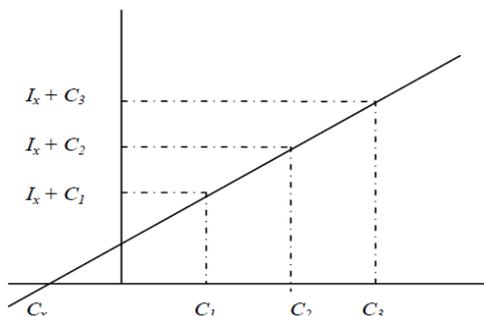


Рисунок 3.3. Градуировочный график для определения концентрации «методом стандартных добавок».

Возможен также аналитический путь расчета концентрации C_x по любой из точек (см. уравнение 3.73) [47]:

$$C_x = C_1 \cdot [A_x / (A_{x+c1} - A_x)] \quad (3.73)$$

Преимущество метода добавок заключается в том, что часто удается компенсировать влияние физических и инструментальных помех.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.2.17. При определении магния «методом стандартных добавок» в две мерные колбы вместимостью $50,0 \text{ см}^3$ прилили по $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора и в одну из них – $5,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора магния с концентрацией 4 мкг Mg в см^3 , после чего объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при $285,2 \text{ нм}$ оказалось равным 15 и 23 ед. соответственно. Определить концентрацию магния в анализируемом растворе (в мг/дм^3) расчетным и градуировочным способами.

Решение

1) *Расчет* (на основе уравнения 3.73)

$$C_x = C_{ст} \cdot [A_x / (A_{x+ст} - A_x)]$$

$A_x = 15$; $A_{x+ст} = 23$; $C_{ст} = 20$ мкг, подставим эти значения в уравнение, приведенное выше, получим следующий результат аналитического расчета).

$$C_x = 20 \cdot (15/23 - 15) = 37,5 \text{ мкг (в } 20, \text{ см}^3\text{)}.$$

Отсюда:

$$m(\text{Mg}) = (C_x \cdot 10^{-3} \cdot 1000) / 20 = (37,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3) / 20 = 1,875 \text{ мг/дм}^3.$$

2) *По градуировочному графику*

Строим график в координатах $C = f(A)$ (рис.3.4).

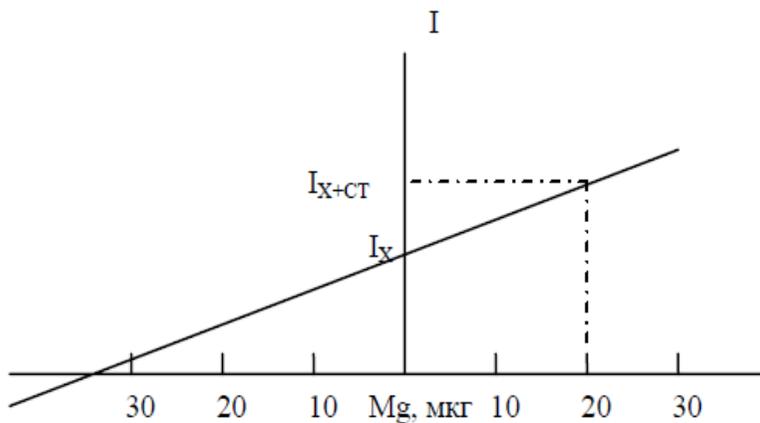


Рисунок 3.4. Градуировочный график для определения магния «методом стандартных добавок».

По графику определяем C_x , равное 37,5 мкг Mg в 20,0 см³. Тогда

$$m(\text{Mg}) = (37,5 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3) / 20 = 1,875 \text{ мг/дм}^3.$$

Пример 3.2.18. Для определения никеля в сточной воде используют атомно-абсорбционный метод. При измерении оптической плотности контрольного опыта и стандартного раствора никеля по известной методике получены следующие результаты (см. таблицу 3.9):

Таблица 3.9

Результаты измерения оптической плотности никеля в сточной воде

$C(\text{Ni}),$ мкг/мл	Оптическая плотность, А				
0	0,018	0,013	0,021	0,012	0,015
0,10	0,315	0,310	0,330	0,324	0,308

Какую информацию можно извлечь из полученных результатов?

Решение

Полученные результаты позволяют оценить важнейшие метрологические характеристики – чувствительность и воспроизводимость определения, предел обнаружения.

Для оценки чувствительности рассчитаем коэффициент чувствительности (S) и предел обнаружения (C_{\min}). Для этого найдем:

$$\bar{A}_0 = \frac{\sum_i A_{0,i}}{n} = 0.0158; \quad \bar{A} = \frac{\sum_i A_i}{n} = 0.3174;$$

$$S = \frac{\bar{A} - \bar{A}_0}{c} = \frac{0.3174 - 0.0158}{0.10} = 3.0 \text{ мл / мг};$$

$$s(A_0) = \sqrt{\frac{\sum_i (A_{0,i} - \bar{A}_0)^2}{n-1}} = 3.70 * 10^{-3};$$

$$c_{\min} = 3s(A_0) / S = \frac{3 * 3.70 * 10^{-3}}{3.0} \cong 4 * 10^{-3} \text{ мг / мл}$$

Для оценки воспроизводимости рассчитаем относительное стандартное отклонение результатов измерения:

$$s_r = s(A) / \bar{A}; \quad s(A) = \sqrt{\frac{\sum_i (A_i - \bar{A})^2}{n-1}} = 9.37 * 10^{-3};$$

$$s_r = 9.37 * 10^{-3} / 0.3174 \cong 0.03.$$

Следует иметь в виду, что полученная величина S_r зависит от концентрации определяемого элемента. Поэтому для более корректной оценки воспроизводимости следовало бы провести ряд вычислений S_r и при других концентрациях никеля.

ЗАДАЧИ

Задача 3.2.27. Определение хрома в воде проводили атомно-абсорбционным методом по способу добавок. В

мерные колбы 50,0 мл ввели пробы анализируемого и стандартного (12,0 мкг/мл) растворов хрома, разбавили до метки водой, распылили в пламя ацетилен – закись азота и измерили оптическую плотность при 357,9 нм. Результаты приведены в таблице 3.10:

Таблица 3.10

Результаты определения хрома в воде атомно-абсорбционным методом по способу добавок

Объемы растворов, мл		А
анализируемого	стандартного	
10,0	0,0	0,205
10,0	10,0	0,296
10,0	20,0	0,383
10,0	30,0	0,472

Какова концентрация (мкг/мл) хрома в анализируемом растворе?

Задача 3.2.28. Косвенный атомно-абсорбционный метод определения альдегидов основан на восстановлении альдегидами ионов Ag^+ до металлического серебра. Выделившееся серебро отделяют, растворяют в азотной кислоте, разбавляют до 100,0 мл и фотометрируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре при 328,1 нм в пламени ацетилен – кислород. Напишите уравнение реакции взаимодействия альдегидов с ионами серебра. Рассчитайте интервал определяемых содержаний альдегидов (мкМоль), если интервал определяемых концентраций серебра составляет 2 - 20 мкг/мл.

Задача 3.2.29. Для определения микроколичеств меди в природной воде использовали атомно-абсорбционный метод. При измерении поглощения раствора контрольного

опыта и стандартного раствора получены следующие результаты (см. таблицу 3.11):

Таблица 3.11

Результаты определения меди в природной воде атомно-абсорбционным методом

C_{Cu} , мкг/мл	A
0,0	0,040; 0,050; 0,035; 0,045; 0,040
1,0	0,110; 0,100; 0,105; 0,108; 0,102

Какую информацию можно извлечь из приведенных результатов?

Задача 3.2.30. При определении цинка «методом стандартных добавок» в каждую из четырех мерных колб вместимостью $50,0 \text{ см}^3$ прилили по $20,0 \text{ см}^3$ анализируемого раствора и во вторую, третью и четвертую – соответственно $2,0$; $4,0$ и $6,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора с концентрацией $0,5 \text{ мкг Zn}$ в 1 см^3 . Объемы растворов в мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при $213,0 \text{ нм}$ равно 12 ; 16 ; 20 и 24 ед. соответственно. Определить концентрацию цинка в анализируемом растворе (в мг/дм^3) графическим способом.

Задача 3.2.31. При определении железа в сточной воде использовали «метод стандартных добавок», для чего в две мерные колбы вместимостью $25,0 \text{ см}^3$ прилили $20,0 \text{ см}^3$ сточной воды и в одну из них – $2,0 \text{ см}^3$ стандартного раствора железа с концентрацией $0,5 \text{ мкг/см}^3$. Объемы растворов в обеих мерных колбах довели до метки дистиллированной водой. Атомное поглощение этих растворов при $248,32 \text{ нм}$

равно 25 и 15 ед., соответственно. Определить концентрацию железа в сточной воде в мг/дм³.

3.3. Электрохимические методы анализа

3.3.1. Теоретические основы электрохимических методов анализа

3.3.1.1. Электрохимическая ячейка и ее электрический эквивалент

Простейшая электрохимическая ячейка состоит из двух электродов, погруженных в раствор электролита (см. рис. 3.5). Это устройство позволяет реализовать уникальную особенность окислительно-восстановительных реакций – их способность протекать при пространственном разделении окислителя и восстановителя. В этом случае перенос электронов от восстановителя Red_1 к окислителю Ox_2 осуществляется с помощью пары электродов и проводников во внешней цепи как показано на рисунке 3.5 [44].

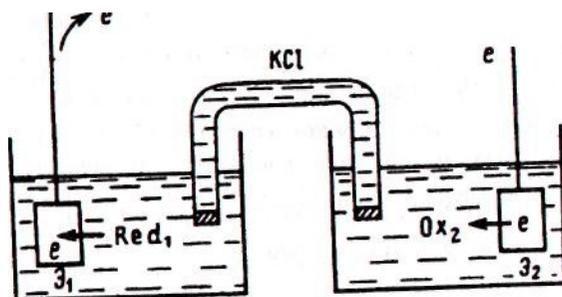


Рис. 3.5. Простейшая электрохимическая ячейка.

Непосредственный контакт Ox и Red устраняют, помещая их в отдельные сосуды. Если соединить электроды внешним проводником, а растворы солевым мостиком, то электроны, полученные электродом \mathcal{E}_1 от восстановителя,

перейдут по внешнему проводнику к электроду Э₂ и будут отданы им окислителю. В результате при замыкании цепи протекает та же реакция (3.74) [44]:



что и при непосредственном контакте Red₁ и Ox₂.

Механизм переноса электричества в разных участках электрической цепи различен. В металлических проводниках электричество переносят электроны, в растворе – ионы, а на поверхности электродов цепь замыкается за счет перехода от ионной проводимости к электродной в результате электрохимической реакции.

Ток, возникающий в процессе окисления Red₁ → Ox₁ на аноде, называют анодным I_а, а ток восстановления Ox₂ → Red₂ на катоде – катодным I_к. Эти токи соответствуют переносу электронов в противоположных направлениях и обычно катодный ток считают положительным, а анодный – отрицательным. И катодный и анодный ток обусловлены процессом электролиза (электрохимическими реакциями), поэтому их называют *фарадеевскими токами* I_Ф.

В результате электрохимической реакции возникает фарадеевский ток. При равновесии электрохимическая реакция протекает в обоих направлениях с одинаковыми скоростями, определяемыми плотностью тока обмена i_0 (А · см²), $i_0 = |i_k| = |i_a|$. В этих условиях ток во внешней цепи не протекает и систему называют *равновесной* [44].

3.3.1.2. Уравнение Нернста

Зависимость потенциала от активности вещества А (при $a_B, a_C, a_D = \text{const}$) описывается уравнением Нернста. *Уравнение Нернста* — уравнение, связывающее окислительно-восстановительный потенциал системы с активностями веществ, входящих в электрохимическое

уравнение, и стандартными электродными потенциалами окислительно-восстановительных пар. Было выведено немецким физико-химиком Вальтером Нернстом (см. уравнение 3.75) [45, 48]

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3.75),$$

где E — электродный потенциал,
 E^0 — стандартный электродный потенциал,
 измеряется в вольтах;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж/(моль·К);

T — абсолютная температура;

F — постоянная Фарадея, равная 96485,35 Кл·моль⁻¹;

n — число электронов, участвующих в процессе;

a_{Ox} и a_{Red} — активности соответственно окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

Если в формулу Нернста подставить числовые значения констант R и F и перейти от натуральных логарифмов к десятичным, то при $T = 298$ К получим уравнение 3.76 [45, 48]:

$$E = E^0 + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (3.76).$$

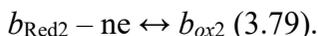
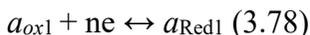
Или, в дифференциальной форме (уравнение 3.77) [45, 48]:

$$\frac{dE}{d \lg a_A} = + \frac{a}{n} 0,059 \quad (3.77)$$

Если эти уравнения выполняются для всех участников полуреакции, то окислительно-восстановительную систему называют *обратимой* или *нернстовской*.

3.3.1.3. Связь уравнения Нернста с константой равновесия

Рассмотрим реакции 3.78 и 3.79 [45, 48]:



Для реакции 3.78 уравнение Нернста принимает вид (см. формулу 3.80) [45, 48]

$$E' = E^0_{ox_1/red_1} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} \quad (3.80).$$

Для реакции 3.79 уравнение Нернста принимает вид (см. формулу 3.81) [45, 48]

$$E'' = E^0_{ox_2/red_2} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b} \quad (3.81).$$

При установившемся равновесии окислительные потенциалы обеих систем равны $E' = E$, или (уравнение 3.82) [45, 48]:

$$E^0_{ox_1/red_1} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} = E^0_{ox_2/red_2} + \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b} \quad (3.82).$$

Откуда (уравнение 3.83) [45, 48]

$$E_{ox_1/red_1}^0 - E_{ox_2/red_2}^0 = \frac{0,0592}{n} \left[\lg \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b} - \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} \right] = \frac{0,0592}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b} \quad (3.83).$$

На основании уравнения 3.84 [45, 48]:

$$K_{ox/red} = \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b} \quad (3.84).$$

Тогда [45, 48]

$$E_{ox_1/red_1}^0 - E_{ox_2/red_2}^0 = \frac{0,0592}{n} \lg K_{ox/red} \quad (3.85)$$

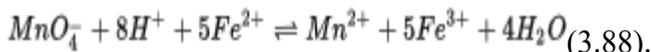
или

$$\frac{n(E_1^0 - E_2^0)}{0,0592} = \lg K_{ox/red} \quad (3.86),$$

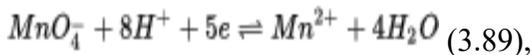
следовательно, $K_{ox/red}$ равна (см. уравнение 3.87) [45, 48]:

$$K_{ox/red} = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0)n}{0,0592}} \quad (3.87).$$

Пример 3.3.1. Рассмотрим вычисление $K_{ox/red}$ на примере полуреакции 3.88 [49]:



В ходе реакции протекают два ОВ-процесса — восстановление перманганат иона и окисление иона Fe^{2+} по уравнениям 3.89 и 3.90 [49]:



Количество электронов, принимающих участие в полуреакции 3.88 - 5, то есть $n = 5$; стандартные потенциалы для участников полуреакции (уравнения 3.91, 3.92) [49]:

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51V \quad (3.91),$$

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77V \quad (3.92).$$

Находим K по уравнению 3.93 [49]:

$$\lg K_{MnO_4^-/Fe^{2+}} = \frac{5(1,52 - 0,77)}{0,0592} = 63,5 \quad (3.93).$$

Следовательно

$$K_{MnO_4^-/Fe^{2+}} = 10^{63,5} \quad [49].$$

3.3.2. Кондуктометрический метод анализа

Метод основан на измерении электропроводности раствора. Аналитический сигнал формируется в межэлектродном пространстве и, следовательно, является функцией концентрации заряженных частиц в объеме раствора.

Кондуктометрические установки применяются, например, для определения оксида и диоксида углерода, паров бензина, аммиака и других.

Электропроводностью называют величину обратную сопротивлению R , ее размерность См (сименс) т.е. $\kappa = 1/R$.

Электропроводность раствора зависит от числа ионов в единице объема раствора, т.е. от концентрации C , от подвижности этих ионов – V . На основании известных соотношений (3.94) [44]:

$$\kappa = k_1 \cdot \frac{C \cdot V \cdot S}{Z}, \quad (3.94)$$

где Z – расстояние между электродами; S – площадь электродов; k – коэффициент пропорциональности.

Для конкретной пары электродов при неизменном расстоянии между ними $S/Z = \text{const}$. Тогда (уравнение 3.95) [44]:

$$\kappa = k_1 \cdot C \cdot V \quad (3.95),$$

где $k_1 = k(S/Z)$.

При расчетах в кондуктометрии используют понятие «удельная электрическая проводимость» κ_0 (уравнение 3.96) [44]:

$$\kappa_0 = \kappa \cdot \frac{Z}{S}, \text{ См/м.} \quad (3.96)$$

В расчетах также удобно пользоваться эквивалентной электропроводностью, которая равна (см. уравнение 3.97) [44]:

$$\lambda = \frac{\kappa_0}{n}, \quad (3.97)$$

где n – число молей эквивалента в 1 см^3 раствора.

Эквивалентная электропроводность λ_n при бесконечном разбавлении равна сумме подвижностей катиона U и аниона V .

Примеры решения типовых задач

Пример 3.3.2. Сопротивление 9% раствора KCl, измеренное в ячейке с электродами площадью $1,6 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними $0,8 \text{ см}$, равно $2,7 \text{ Ом}$. Определить удельную (κ) и эквивалентную (λ) электропроводность раствора KCl.

Решение

Определим удельную электропроводность:

$$\kappa = 1/RA = (1/2,7)(1/1,6) = 0,231 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}.$$

Определим молярную концентрацию раствора. Согласно справочным данным, р-р 9% хлорида калия имеет плотность $\rho = 1,029 \text{ г/см}^3$. $C_m = 10\rho p/Mr = 10 \cdot 9 \cdot 1,029/74,5 = 1,243 \text{ М}$.

Определим эквивалентную электропроводность $\lambda = 1000\kappa/C = 1000 \cdot 0,231/1,243 = 185,94 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2(\text{моль-экв})^{-1}$.

Пример 3.3.3. Сопротивление 0,5 М раствора K_2SO_4 , измеренное в ячейке с электродами площадью $1,35 \text{ см}^2$ и расстоянием между ними 0,45 см, равно 4,86 Ом. Определить эквивалентную (λ) электропроводность раствора K_2SO_4 [45].

Решение

Электропроводность раствора равна

$$W = 1/R = 1 : 4,86 = 0,206 \text{ Ом}^{-1}.$$

Определим удельную электропроводность раствора:

$$\kappa = 1/RA = W(Z/S) = (0,206 \cdot 0,45)/1,35 = 0,0682 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}.$$

Фактор эквивалентности K_2SO_4 равен 1/2, следовательно, данный 0,5 М раствор является нормальным ($1/2 \text{ K}_2\text{SO}_4$) = $10^{-3} \text{ моль/см}^3$ и

$$\lambda = \kappa/n = 0,0682/(1 \cdot 10^{-3}) = 68,2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^2.$$

Пример 3.3.4. Определить константу диссоциации миндальной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$, степень диссоциации и водородный показатель, если удельная электропроводность $0,015 \text{ моль}\cdot\text{экв/л}$ раствора ее в воде составляет $9,54 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Подвижности ионов составляют $\lambda^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-) = 62$, $\lambda^0(\text{H}^+) = 362$.

Решение

Определим эквивалентную электропроводность:

$$\lambda = 1000 \kappa/C = 1000 \cdot 9,54 \cdot 10^{-4}/0,015 = 63,6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2(\text{моль-экв})^{-1}.$$

Определим электропроводность бесконечно разбавленного раствора.

$$\lambda_{\infty} = \lambda^0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-) + \lambda^0(\text{H}^+) = 62 + 362 = 424$$

Определим степень диссоциации.

$$\alpha = \lambda/\lambda_{\infty} = 63,6/424 = 0,15$$

Определим константу диссоциации.

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = 0,15^2 \cdot 0,015 / (1 - 0,15) = 3,97 \cdot 10^{-4}.$$

Определим водородный показатель.

$$[\text{H}^+] = \alpha C = 0,15 \cdot 0,015 = 0,00225$$

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 0,00225 = 2,65.$$

Пример 3.3.5. Определить массовую долю уксусной кислоты в растворе, если его удельная электропроводность равна $0,75 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а зависимость между концентрацией уксусной кислоты в воде и удельной электропроводностью представлена в следующем виде:

$C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ моль/дм ³	0,167	0,833	1,666	2,500	3,333
κ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	3,50	1,46	0,90	0,64	0,47

Решение

Строим графическую зависимость концентрация – удельная электропроводность (см. рис. 3.6). По графику находим концентрацию уксусной кислоты. Она составит 2 моль/дм^3 . По справочным данным такой концентрации

соответствует 11,7 % кислоты (см. Приложение 6, таблицу П 6.2).

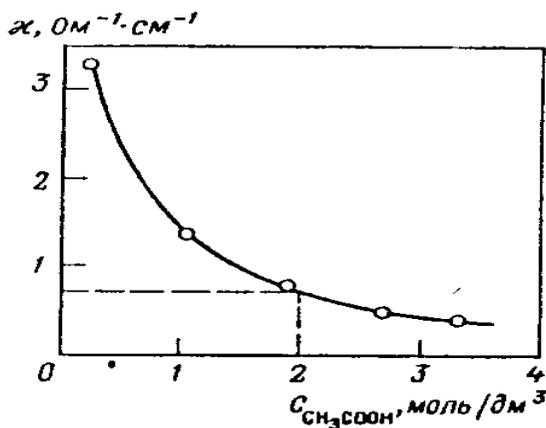


Рисунок 3.6. График зависимости удельной электропроводности от концентрации уксусной кислоты.

Пример 3.3.6. Возможно ли дифференцированное титрование смеси $NH_2OH \cdot HCl + C_6H_5OH$? Титрант - $NaOH$. В какой последовательности будет идти титрование, какая форма кривой?

Решение

Критериями осуществимости дифференцированного кондуктометрического титрования компонентов смеси служат константы диссоциации, а величина суммы $pK_a + pK_b$ является критерием последовательности протекания реакции нейтрализации кислоты и вытеснения слабого основания. Результаты надежны, если $pK_a < 10$, $pK_b > 5$, и выполняется условие:

$$(pK_a + pK_b) > 16 \text{ либо } (pK_a + pK_b) < 12$$

Если сумма $pK_a + pK_b$ лежит в интервале 12 - 16, реакции с титрантом идут параллельно, и титрование невозможно.



Определим значение $pK_a + pK_b$.

$$10 + 8,3 = 18,3.$$

$18,3 > 16$, титрование возможно.

Сначала будет оттитровываться $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, затем фенол. Кривая будет иметь два излома.

Пример 3.3.7. При кондуктометрическом титровании сульфата калия 1,2 М раствором ацетата бария найдена следующая зависимость между электропроводностью раствора W и количеством добавленного титранта V :

Объем титранта, см ³	0,5	1	2	3	4	5
W , Ом ⁻¹	4	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56.

Построить график и определить количество сульфата калия, моль.

Решение

Строим графическую зависимость электропроводности от объема введенного раствора $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (см. рис. 3.7).

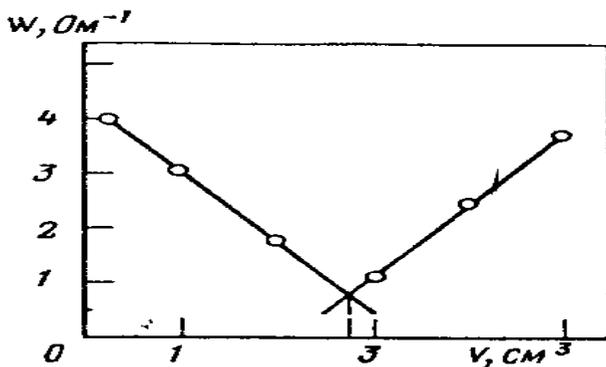


Рисунок 3.7. Кондуктометрическое титрование сульфата калия раствором ацетата бария.

Пример 3.3.8. Удельная электропроводность 0,0109 М раствора аммиака равна $1,02 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Определить константу диссоциации.

Решение

Определяем эквивалентную электропроводность раствора

$$\lambda = - (1,02 \cdot 10^{-4} \cdot 10^3) / 0,0109 = 9,38 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2.$$

По справочным данным находим значения подвижностей ионов NH_4^+ и OH^- (см. Приложение 6, таблицы П 6.1, 6.2) и рассчитываем эквивалентную электропроводность при бесконечном разбавлении:

$$\lambda_{\infty} = 76 + 205 = 281 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2 \text{ (при } 25 \text{ } ^\circ\text{C)}.$$

Рассчитываем степень диссоциации:

$$\alpha = 9,38 / 281 = 0,0334.$$

Отсюда константа диссоциации K равна:

$$K = \alpha^2 C / (1 - \alpha) = [(0,0334)^2 \cdot 0,0109] / (1 - 0,0334) = 1,26 \cdot 10^{-5}.$$

ЗАДАЧИ

Задача 3.3.1. Для различных концентраций NaOH в воде получили следующие эквивалентные электропроводности растворов

C , моль/дм ³	0,05	0,1	0,2	0,3	0,5
λ , Ом ⁻¹ ·моль ⁻¹ ·см ²	219	213	206	203	197

Построить график зависимости удельной электропроводности от молярной концентрации и определить массовую долю NaOH в растворе, если его удельная электропроводность 0,045 Ом⁻¹·моль⁻¹·см².

Задача 3.3.2. Для водного раствора KCl нашли следующие зависимости удельной электропроводности от массовой доли растворов:

Массовая доля, %	5	10	15	20	25
κ Ом ⁻¹ ·см ⁻¹	0,092	0,180	0,260	0,336	0,402

Построить график и определить титр раствора KCl, если удельная электропроводность его равна 0,220 Ом⁻¹·см⁻¹. Плотность раствора равна 1.

Задача 3.3.3. По приведенным ниже данным построить график зависимости сопротивления от концентрации раствора KI в спирте и определить молярную концентрацию этого раствора, если сопротивление его равно 2,5 Ом.

Титр, г/см ³	2,08·10 ⁻³	4,16·10 ⁻³	7,12·10 ⁻³	9,64·10 ⁻³	13,4·10 ⁻³
R , Ом	7,20	3,64	2,151,59	1,16	

Задача 3.3.4. При измерении электропроводности раствора CaCl₂ в воде для различных содержаний его были получены следующие данные:

Массовая доля CaCl_2 , %	0,5	2,5	5	7,5	10
κ $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	7,00	2,92	1,80	1,28	0,94.

Построить график и найти нормальную концентрацию раствора CaCl_2 , если удельная электропроводность его равна $2,00 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Задача 3.3.5. Найти сопротивление раствора азотной кислоты (в Ом), если площадь электродов равна $11,2 \text{ см}^2$, расстояние между электродами $0,65 \text{ см}$, удельная электропроводность $0,15 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Задача 3.3.6. Определить удельную электропроводность раствора сульфата калия, если его сопротивление $2,5 \text{ Ом}$, площадь электродов 5 см^2 , расстояние между электродами $0,75 \text{ см}$.

Задача 3.3.7. Чему равна сила тока, протекающая через раствор серной кислоты с массовой долей 10% , если площадь электродов $2,5 \text{ см}^2$, расстояние между электродами 1 см , напряжение на электродах $0,5 \text{ В}$, удельная электропроводность $0,15 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$.

Задача 3.3.8. Через раствор нитрата серебра, содержащего $3 \cdot 10^{-4} \text{ г/дм}^3$; пропускали ток напряжением $0,55 \text{ В}$ и силой 5 мА ; расстояние между электродами $1,8 \text{ см}$; площадь электродов $1,64 \text{ см}^2$. Какова эквивалентная электропроводность данного раствора.

Задача 3.3.9. При титровании 50 см^3 уксусной кислоты 1 М раствором гидроксида калия были получены следующие данные:

$V(\text{KOH})$, см^3	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5	7,5
W , Ом^{-1}	37,5	34,0	31,1	28,5	26,6	26,4	27,5.

Определить титр раствора уксусной кислоты.

Задача 3.3.10. При титровании 25 см^3 азотной кислоты 10% раствором гидроксида натрия были получены следующие результаты:

$V(\text{NaOH})$, см^3	1	2	4	6	8	10
----------------------------------	---	---	---	---	---	----

κ Ом⁻¹·см⁻¹ 8,72 10,81 13,00 14,32 13,4 10,82.

Задача 3.3.11. При кондуктометрическом титровании сульфата натрия 0,1 М раствором ацетата бария были получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0,5	1	2	3	4	5
W, Ом ⁻¹	4	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56.

Построить график и определить количество моль-эквивалентов сульфата калия.

Задача 3.3.12. При кондуктометрическом титровании 2,5 см³ ацетата кальция 1,5 н раствором оксалата натрия получены следующие данные:

Объем титранта, см ³	0,5	1	2	3,5	4	5
W, Ом ⁻¹	2,51	2,50	2,49	3,18	3,75	5,10.

Построить график и определить титр Са(СН₃СОО)₂.

Задача 3.3.13. При кондуктометрическом титровании 0,05 М раствора сульфата натрия раствором гидроксида бария были получены следующие данные:

V(Ва(ОН) ₂), см ³	0,5	1	2	3	4	5
W, Ом ⁻¹	4	3,21	1,85	1,15	2,50	3,56.

Построить график и определить объем раствора сульфата натрия, взятый для анализа.

Задача 3.3.14. Определить степень диссоциации 6,25·10⁻² М раствора этиламина С₂Н₅NH₃ОН, подвижность иона С₂Н₅NH₃⁺ равна 58,6, а эквивалентная электропроводность этого раствора – 20,99 Ом⁻¹·моль-экв⁻¹·см².

3.3.3. Потенциометрия

Потенциометрический анализ базируется на зависимости равновесного электродного потенциала от активности (концентрации) ионов в анализируемом растворе.

Таким образом, *потенциометрический метод анализа* основан на измерении электродного потенциала и нахождении зависимости между его величиной и активностью потенциалопределяющего компонента в растворе [45].

Возникновение электродного потенциала связано с электрохимическим процессом, происходящим на границе раздела «металл – раствор» при погружении, например, индифферентного электрода в раствор, содержащий какую-нибудь окислительно-восстановительную (редокс) систему. При установлении динамического равновесия, которое может быть выражено следующим уравнением 3.98 [44]:



Электрод приобретает так называемый равновесный потенциал ($E_{\text{равн}}$). Математическое выражение его зависимости от активности компонентов рассматриваемой ред-окс системы дается уравнением Нернста (3.75), а уравнение для равновесного потенциала - 3.99 [45]:

$$E_{\text{равн}} = E^0_{\text{Ox/Red}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{\alpha_{\text{Ox}}}{\alpha_{\text{Red}}}, \quad (3.99)$$

где E^0 – стандартный потенциал ред-окс системы, равный $E_{\text{равн}}$. когда активности α всех участвующих в электрохимической реакции компонентов равны единице;

R – газовая постоянная, равная 8,3144 Дж/град. · моль;

T – абсолютная температура по Кельвину, К;

n – число электронов, принимающих участие в данной электрохимической реакции;

F – постоянная Фарадея, равная ≈ 96500 К.

Если подставить эталонные значения констант и перейти от натурального логарифма к десятичному, то для

температуры 25°C получим уравнение Нернста (см. уравнение 3.100) [44]:

$$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{окисл.}]}{[\text{восст.}]}. \quad (3.100)$$

Различают два метода потенциометрии: прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование.

Для определения рН используется метод прямой потенциометрии. Метод основан на измерении истинного значения электродного потенциала ($E_{\text{равн}}$) и нахождении по уравнению Нернста активности (концентрации) потенциалопределяющего компонента в растворе. Тогда как метод потенциометрического титрования заключается в прослеживании за изменением электродного потенциала потенциалопределяющего вещества в процессе химической реакции [44, 45].

Примеры решения типовых задач

Пример 3.3.9. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор нитрата меди, относительно насыщенного хлор-серебряного электрода, если в 150 см³ раствора содержится 24,2 г $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [45].

Решение

Стандартный потенциал пары Cu^{2+}/Cu равен 0,345 В (справочная величина). Потенциал насыщенного хлор-серебряного электрода $E_{\text{хс}} = 0,203$ В (справочная величина). Медный электрод, опущенный в раствор соли меди, является электродом первого рода, его потенциал зависит от природы потенциалопределяющей пары и концентрации катиона Cu^{2+}

(окисленной формы) (подставляем данные в уравнение 3.100, получаем формулу для расчета 3.101)

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,058}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}]. \quad (3.101).$$

Концентрацию иона Cu^{2+} определяют из соотношения 3.102

$$C = n/V = m/(MV) \quad (3.102),$$

где m – масса соли, г; M – молярная масса соли, г/моль; V – объем, в котором растворена навеска, дм^3 .

$M[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}] = 241,6$ г/моль; $m = 24,2$ г (см. условие примера 3.39); $V = 150 \text{ см}^3 = 0,150 \text{ дм}^3$ (см. условие примера 3.39). Отсюда:

$$C(\text{Cu}^{2+}) = 24,2 / (241,6 \cdot 0,15) = 0,668 \text{ моль/дм}^3.$$

Подставим полученное значение $C(\text{Cu}^{2+})$ в уравнение Нернста:

$$E = 0,345 + \frac{0,058}{2} \lg 0,668 = 0,345 - 0,0051 = 0,340 \text{ В}.$$

Потенциал одного электрода относительно другого определяют как разность потенциалов этих электродов, измеренных относительно нормального водородного, при этом всегда от большей величины отнимают меньшую. На основании полученных данных, ЭДС элемента, составленного из медного и насыщенного хлор-серебряного электрода, будет равна:

$$E = E_{\text{cu}} - E_{\text{xc}} = 0,340 - 0,201 = 0,139 \text{ В.}$$

Пример 3.3.10. Потенциал хингидронного электрода по отношению к нормальному каломельному равен 0,170 В при 20 °С. Вычислить рН раствора.

Решение

рН раствора определяется по формуле 3.103:

$$\text{pH} = - \lg[\text{H}^+] \quad (3.103).$$

Потенциал хингидронного электрода (E_x) связан с концентрацией ионов водорода в растворе или рН уравнением 3.104:

$$E_x = 0,699 + 0,058 \lg[\text{H}^+] = 0,699 - 0,058 \text{pH} \quad (3.104).$$

Электродвижущая сила элемента, составленного из хингидронного (E_x) и каломельного (E_k) электродов, равна

$$E = E_x - E_k = 0,170 \text{ В.}$$

$E_k = 0,282 \text{ В}$ (справочная величина, находят по справочнику). Отсюда

$$0,170 = 0,699 - 0,058 \text{pH} - 0,282$$

$$\text{pH} = (0,699 - 0,282 - 0,170)/0,058 = 4,19.$$

Пример 3.3.11. Вычислить потенциал водородного электрода, опущенного в раствор 0,05 М НСООН, на 50 % оттитрованный 0,05 М КОН.

Решение

Потенциал водородного электрода равен

$$E = - 0,058 \lg[\text{H}^+].$$

Следовательно, нужно вычислить концентрацию ионов водорода в растворе. Для этого нужно выяснить, какие электролиты будут находиться в растворе при оттитровывании 0,05 М НСООН 0,05 М КОН. Запишем уравнение реакции (см. уравнение 3.105):



В растворе наряду со слабым электролитом НСООН находится и сильный электролит НСООК. Ионы H^+ образуются при диссоциации слабого электролита. Для определения концентрации ионов водорода используем уравнение 3.106 константы ионизации:

$$K = \frac{[\text{H}^+] [\text{НСОО}^-]}{[\text{НСООН}]} \quad (3.106).$$

$K = 1,84 \cdot 10^{-4}$ (справочная величина). В момент, когда по условию примера, кислота НСООН оттитрована на 50 %

$$[\text{НСООН}] = [\text{НСОО}^-]$$

Отсюда,

$$[\text{H}^+] = K = 1,84 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3.$$

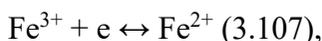
Потенциал водородного электрода в момент, когда раствор оттитрован на 50 %, равен

$$E = 0,0581 \lg 1,84 \cdot 10^{-4} = -0,217 \text{ В.}$$

Пример 3.3.12. Вычислить потенциал платинового электрода, помещенного в раствор FeSO_4 , на 99 % оттитрованного раствором KMnO_4 .

Решение

Потенциал платинового электрода – электрода третьего рода – определяется природой сопряженной окислительно-восстановительной пары и концентрацией ее окисленной и восстановленной форм. В заданном растворе имеется пара (см. уравнение 3.107)



для которой

$$E^0_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В};$$

$$E = 0,77 + 0,0581 \lg [\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}].$$

Поскольку исходный раствор оттитрован на 99 %, то

$$[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}] = 99/1 \approx 100.$$

Отсюда:

$$E = 0,77 + 0,0581 \lg 100 = 0,886 \text{ В}.$$

ЗАДАЧИ

Задачи 3.3.15. Вычислить потенциал медного электрода, помещенного в раствор, содержащий 16 г CuSO_4 в 1000 см^3 раствора, относительно стандартного водородного электрода.

Задача 3.3.16. Вычислить потенциал хингидронного электрода, находящегося в растворе кислоты с $\text{pH} = 2$, по отношению к стандартному водородному электроду.

Задача 3.3.17. Чему равен потенциал водородного электрода в 0,1 М растворе хлороводородной (соляной) кислоты?

Задача 3.3.18. Железный электрод помещен в раствор, содержащий 20,5 г $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 см³ раствора. Вычислить его потенциал по отношению к нормальному каломельному электроду.

Задача 3.3.19. Платиновый электрод помещен в раствор, содержащий 15,8 г KMnO_4 и 2,23 г $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в 0,5 дм³ раствора с $\text{pH} = 1$. Вычислить его потенциал относительно стандартного водородного электрода.

Задача 3.3.20. Вычислить потенциал платинового электрода, помещенного в раствор FeSO_4 , оттитрованным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ на: а) 50 %; б) 90 %; в) 99 %; г) 100 %; д) 100,1 %. Концентрация ионов водорода в растворе равна 1 моль/дм³.

Задача 3.3.21. Рассчитать потенциал хингидронного электрода, находящегося в 0,1 М растворе HCl , оттитрованным 0,1 М раствором KOH на: а) 50 %; б) 90 %; в) 99 %; г) 100 %; д) 100,1 %.

Задача 3.3.22. Вычислить потенциал водородного электрода, опущенного в раствор 0,01 М HCOOH , оттитрованный 0,01 М NaOH на: а) 10 %; б) 50 %; в) 90 %; г) 100 %; д) 100,1 %.

3.3.5. Ионометрия

Раздел прямой потенциометрии, где индикаторным электродом служит ионселективный электрод, называют *ионометрией*.

Ионометрия - анализ с использованием ионоселективных электродов.

Это удобный, простой и экспрессный современный метод: продолжительность анализа определяется временем

подготовки пробы, поскольку на само измерение тратится не более 1 – 2 мин.

От других физико-химических методов ионометрия отличается прежде всего простотой методик и дешевизной измерительных приборов [44].

Современные портативные ионометры позволяют определять разнообразные ионы и растворенные газы не только в лаборатории, но и в полевых условиях.

Уравнение для метода прямой потенциометрии, связывающее величину измеренного потенциала электрода E и pA можно получить из выражений (3.108, 3.109) [44, 45]

$$E = E_{э.ср} - E_{из} + E_j(3.108),$$

$$E_{из} = \text{const} + s \lg a_A (3.109),$$

где E – измеренный потенциал; $E_{э.ср}$ – потенциал электрода сравнения; E_j – диффузионный потенциал; s – угловой коэффициент (крутизна) электродной реакции, $0,059/Z_A (25^\circ\text{C})$ [44].

Решая систему уравнений, получаем (см. уравнение 3.110)

$$pA = - \lg a_A = (E - K')/s (3.110).$$

Здесь K' включает const , $E_{э.ср}$ и неизвестную величину E_j , поэтому нужно либо оценить, либо исключить K .

Примеры решения типовых задач

Пример 3.3.13. Потенциал медного электрода в растворе соли меди, измеренный относительно стандартного водородного электрода, равен 0,327 В. Рассчитать равновесную концентрацию ионов Cu^{2+} в растворе.

Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары Cu^{2+}/Cu составляет 0,337 В.

Решение

Для решения нужно использовать уравнение Нернста (см. уравнение 3.75).

$$E = E^0_{\text{Me}} + (0,059/z) \cdot \lg [\text{Me}^{z+}].$$

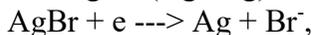
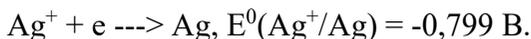
$$0,327 = 0,337 + (0,059/2)\lg[\text{Cu}^{2+}]$$

$$0,0295\lg[\text{Cu}^{2+}] = -0,11\lg[\text{Cu}^{2+}] = -3,39\lg[\text{Cu}^{2+}] = 4,07 \cdot 10^{-4} \text{ M}.$$

Пример 3.3.14. Рассчитайте произведение растворимости AgBr , если $E^0(\text{AgBr}/\text{Ag}) = +0,0713$ В. относительно стандартного водородного электрода.

Решение

Для расчета ПР определим по справочнику потенциалы полуреакций:



$$E^0(\text{AgBr}/\text{Ag}) = +0,0713 \text{ В}.$$

$E^0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + E^0(\text{AgBr}/\text{Ag}) = -0,7277$ В, что соответствует свободной энергии растворения соли, $\text{AgBr} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{Br}^-$, для которой $\Delta E^0 = 0,059\lg K_s/z$, для данного процесса $z = 1$. $\lg K_s = -0,7277/0,059 = -12,334$ $K_s = 4,6 \cdot 10^{-13}$, что хорошо согласуется со справочными данными.

Пример 3.3.15. ЭДС гальванического элемента из платинового электрода в растворе, содержащем Ce(III) и Ce(IV) , и насыщенного хлоридсеребряного электрода (НХЭ)

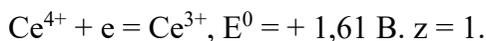
равна 1,331 В. Каково соотношение Ce(III)/Ce(IV) в растворе?

Решение

В данной ячейке индикаторный платиновый электрод является катодом, а НХЭ – анодом. Поскольку ЭДС гальванического элемента ЭДС = $E_k - E_a$, потенциал катода равен:

$$E_k = 1,331 + 0,22 = 1,551 \text{ В.}$$

По справочнику определим значение потенциала полуреакции:



По уравнению Нернста,

$$E = E^0(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0,059 \lg \left\{ \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right\} \quad 1,551 = 1,61 + 0,059 \lg \left\{ \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right\}$$

$$\lg \left\{ \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} \right\} = -1$$

$$\frac{[\text{Ce}^{4+}]}{[\text{Ce}^{3+}]} = 0,1 = 1/10.$$

Соотношение Ce(III)/Ce(IV) будет, соответственно, 10:1.

Пример 3.3.16. Навеску марганцевой руды 1,3492 г растворили и окислили марганец до перманганата. Полученный раствор оттитровали потенциометрически 0,1н раствором FeSO₄. Определить содержание марганца в руде по результатам титрования: V, мл
10,0.....20,0.....30,0....40,0.....41,0....41,5....42,0....43,0....45,0 E, мВ
500.....600.....700.....780.....785.....787.....783.....595.....570

Решение

Построив кривую титрования, определим точку эквивалентности, которая соответствует объему титранта 41,5 мл.

Определим массу марганца.

$$n(1/5\text{MnO}_4^-) = C(1/1\text{FeSO}_4) \cdot V(\text{FeSO}_4)/1000 = 0,1 \cdot 41,5/1000 = 0,00415 \text{ моль-экв.}$$

$$n(\text{MnO}_4^-) = n(1/5\text{MnO}_4^-) \cdot f = 0,00415 \cdot (1/5) = 0,00083 \text{ моль.}$$

$$n(\text{Mn}^{2+}) = n(\text{MnO}_4^-), \text{ отсюда } m(\text{Mn}) = n(\text{Mn}^{2+}) \cdot Ar(\text{Mn}) = 0,00083 \cdot 54,983 = 0,0456 \text{ г.}$$

Определим содержание марганца в руде.

$$100 \cdot 0,0456/1,3492 = 3,38\%.$$

Пример 3.3.17. Потенциал хлоридселективного электрода, измеренного в пробе объемом 9,0 мл при 25°C, составляет 110 мВ. При добавлении 1,00 мл 0,01 М стандартного раствора NaCl потенциал изменился до 85 мВ. Известно, что крутизна электродной функции равна 58 мВ. Определить концентрацию хлора в исходном растворе.

Решение

Для определения содержания хлорида использован метод стандартных добавок; с учетом разбавления концентрацию определяемого компонента рассчитывают по формуле 3.111:

$$C_x = C_{ст}(V_{ст}/(V_x + V_{ст}))[10^{\Delta E/S} - V_x/(V_x + V_{ст})]^{-1} \quad (3.111),$$

где $V_{ст}$ – объем стандартного раствора;

V_x – объем пробы;
 $\Delta E = E_2 - E_1$ (E_1 – потенциал электрода до введения добавки, E_2 – потенциал электрода после введения добавки);
 S – крутизна электродной функции.

$$C_x = 0,01(1/(9 + 1))[10^{25/58} - 9/(9 + 1)]^{-1} = 5,56 \cdot 10^{-4} \text{ М.}$$

3.3.6. Кулонометрия

Кулонометрия - электрохимический метод анализа, основанный на измерении количества электричества, необходимого для электрохимического превращения определяемого вещества [45].

Кулонометрический анализ основан на измерении количества электричества, затраченного на количественное проведение данного электрохимического процесса в данной пробе, т.е. при условии, что выход по току равен 100%. Это количество электричества при помощи включенного в цепь последовательно с измерительной ячейкой интегратора «ток-время», либо кулонометра-электролизера, в котором осуществляется электрохимический процесс со стопроцентным выходом по току, сопровождающийся выделением вещества, количество которого можно легко и точно восстановить.

В соответствии с законом Фарадея (равнение 3.112) [44, 45]:

$$m(x)/M(x) = m(k)/M(k) \quad (3.112),$$

где $m(x)$, $m(k)$ – массы определяемого вещества x и вещества, выделяемого в кулонометре, соответственно; $M(x)$, $M(k)$ – молярная масса эквивалентов вещества x и вещества, выделяемого в кулонометре, г/моль.

Отсюда (уравнение 3.113) [44]:

$$m(x) = m(k) \frac{M(x)}{M(k)}. \quad (3.113)$$

Расчет можно также производить по уравнению, описывающему закон Фарадея [44, 45].

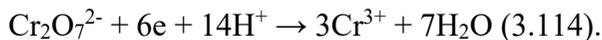
Разработаны и выпускаются кулонометрические газоанализаторы и аква-анализаторы («кулонометры») для определения диоксида серы и сероводорода (сульфатов и сульфидов), озона (и перекиси водорода), хлора в воздухе (и активного хлора в воде), оксида углерода и диоксида азота в воздухе (нитратов и нитритов в воде). Кулонометрия используется также как средство электрохимического детектирования в жидкостной хроматографии.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.3.18. При кулонометрическом титровании 20 см³ бихромата калия электрогенерируемым Fe^{II} на восстановление Cr₂O₇²⁻ понадобилось 25 минут при силе тока 200 мА. Определить нормальную концентрацию раствора.

Решение

В ячейке протекает процесс (см. уравнение 3.114)



Из уравнения Фарадея следует:

$$n(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = \frac{m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} =$$

$$= \frac{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{n \cdot 96500 \cdot M(1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \text{ it.}$$

Поскольку

$$M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)/n = M(1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)), \text{ то}$$

$$n(1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = \text{it}/96500.$$

Следовательно,

$$C(1/6(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)) = (0,2 \cdot 25 \cdot 60)/(96500 \cdot 0,02) = 0,16 \text{ моль/дм}^3,$$

$$\text{т.к. } C = n/V.$$

Пример 3.3.19. Кулонометрическое титрование Ce^{4+} в 0,1 М растворе Fe^{3+} электрогенерируемыми ионами Fe^{2+} при силе тока 24 мА закончилось за 100 с. Какова масса Ce^{4+} в растворе?

Решение

При определении протекает реакция 3.115:



$$M(\text{Ce}) = 140 \text{ г/моль; } n = 1.$$

В соответствии с законом Фарадея

$$m(\text{Ce}^{4+}) = (24,0 \cdot 100 \cdot 140 \cdot 1 \cdot 1000)/(1000 \cdot 96500) = 3,48 \text{ мг}$$

или

$$m(\text{Ce}^{4+}) = (M(\text{Ce})/96500) \cdot it = (140/96500) \cdot (24 \cdot 10^{-3} \cdot 100) = 0,00348 \text{ г.}$$

ЗАДАЧИ

Задача 3.3.23. При кулонометрическом анализе раствора, содержащего кадмий и цинк, за время электролиза выделилось 0,4050 г осадка металлов. За то же время в серебряном кулонометре выделилось 0,2750 г серебра. Определить содержание кадмия и цинка в растворе.

Задача 3.3.24. Дихромат калия (0,74 мг), содержащийся в объеме 20 см³ оттитровали электрогенерируемыми ионами Fe²⁺ при силе тока 0,2 А в течение 15 минут. Определить нормальность раствора дихромата калия.

Задача 3.3.25. Кулонометрическое титрование Ce⁴⁺ электрогенерируемыми ионами Fe²⁺ при силе тока 25,2 мА закончилось за 200 с. Какова масса Ce⁴⁺ в растворе?

Задача 3.3.26. Для определения уксусной кислоты в ацетонитриле использовали метод кулонометрического титрования с помощью ионов OH⁻, образующихся при электролизе воды в катодном пространстве. Какова молярная концентрация CH₃COOH, если сила тока 25,0 мА, время электролиза 85 с, объем исследуемого раствора 60,0 см³?

Задача 3.3.27. Для определения иодид-ионов использовали метод кулонометрического титрования с помощью ионов MnO₄⁻, электрогенерируемыми в анодном пространстве в сернокислой среде. Вычислить массу иодид-ионов в растворе, если титрование продолжалось 225 с, сила тока 14 мА.

3.4. Хроматографические методы анализа

Хроматография — это физико-химический метод разделения веществ, основанный на распределении компонентов между двумя фазами — неподвижной и подвижной. *Неподвижной* (стационарной) фазой обычно служит твердое вещество (его часто называют сорбентом) или пленка жидкости, нанесенная на твердое вещество. *Подвижная* фаза представляет собой жидкость или газ, протекающий через неподвижную фазу. Компоненты анализируемой смеси вместе с подвижной фазой передвигаются вдоль стационарной фазы. Последнюю обычно помещают в стеклянную (или металлическую) трубку, называемую *колодкой*[45, 46].

В основу общепринятых классификаций многочисленных хроматографических методов положены следующие признаки: агрегатное состояние подвижной и неподвижной фаз, механизм взаимодействия сорбент—сорбат, форма слоя сорбента (техника выполнения), цель хроматографирования. Основными хроматографическими методами являются:

1. Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ).
2. Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).
3. Ионообменная хроматография.
4. Гель-хроматография.
5. Бумажная хроматография.

3.4.1. Основные понятия и формулы, используемые в хроматографии

3.4.1.1. Объем удерживания

$$V_R = t_R \cdot v \quad (3.116),$$

v - объемная скорость подвижной фазы.

$$t_R = t_0 + t'_R \quad (3.117).$$

$$V_R = V_0 + V'_R \quad (3.118),$$

где t'_R , V'_R - приведенное (исправленное) время удерживания.

Плоскостной вариант: относительная скорость передвижения

$R_f = l/L$, l - расстояние, пройденное от старта пятном, L - расстояние от старта до фронта подвижной фазы [46].

3.4.1.2. Коэффициент распределения:

$$K_d = C_{A,H}/C_{A,P} \quad (3.119),$$

где $C_{A,H}$ и $C_{A,P}$ - концентрации компонента A в неподвижной и подвижной фазе [46].

$$V'_R = K_d V_H \quad (3.120).$$

3.4.1.3. Основной закон хроматографии [46]:

$$V_R = V_0 + K_d V_H \quad (3.121).$$

3.4.1.4. Фактор емкости [46]:

$$K' = (1 - R_f)/R_f \quad (3.122)$$

3.4.1.5. Закон Генри [46]:

$$C_{A,H} = K_d \cdot C_{A,\Pi} \quad (3.123)$$

3.4.1.6. **Число теоретических тарелок**[46]:

$$N = 16(t'_R/\mu)^2 \quad (3.124)$$

$$N = 5,54(t'_R/\mu_{0,5})^2 \quad (3.125)$$

$$N = 8(t'_R/\mu_e)^2 \quad (3.126)$$

3.4.1.7. **Плоскостной вариант**[46]:

$$N = 16(l/y)^2 \quad (3.127),$$

где y - ширина пятна.

3.4.1.8. **ВЭТТ (высота эквивалентной теоретической тарелки):**

$$H = L/N \quad (3.128),$$

где L - длина слоя сорбента [46].

3.4.1.9. **Плоскостной вариант**[46]:

$$H = y^2/16l \quad (3.129)$$

3.4.1.10. **Фактор (степень) разделения:**

$$\alpha = (V_{R2} - V_0)/(V_{R1} - V_0) = (t_{R2} - t_0)/(t_{R1} - t_0) = K_{d2}/K_{d1} \quad (3.130)$$

α лежит в интервале $[1; +\infty]$; разделение возможно при $\alpha > 1$ [46].

$$\alpha = (1 - R_{f1})R_{f2}/(1 - R_{f2})R_{f1} \quad (3.131)$$

3.4.1.11. *Критерий разделения:*

$$R = 2(t_{R2} - t_{R1})/(\mu_1 + \mu_2) \quad (3.132)$$

3.4.1.12. *Плоскостной вариант:*

$$R = 2(l_2 - l_1)/(y_1 + y_2) \quad (3.133)$$

R лежит в интервале [0; +∞]; разделение возможно при R больше либо равно 1 [46].

3.4.1.13. *Критерий селективности:*

$$K_c = (V_R^B - V_R^A)/(V_R^B + V_R^A) = (t_R^B - t_R^A)/(t_R^B + t_R^A) \quad 0 < K_c < 1 \quad (3.134)$$

3.4.2. Газо-жидкостная хроматография (ГЖХ)

Количественный анализ основан на измерении площади хроматографического пика S или его высоты h, которые пропорциональны концентрации определяемого вещества. При этом используются методы [48]:

1. Метод внешнего стандарта (абсолютной калибровки, градуировочного графика), заключающийся в построении графической зависимости параметра (площади или высоты) пика от количества (концентрации) вещества в смеси.

2. Метод внутреннего стандарта. Анализируют смесь неизвестного количественного состава, в которую введено точное количество не содержащегося в ней вещества - внутреннего стандарта. Содержание i-го компонента смеси (в %) рассчитывают по формулам 3.135, 3.136:

$$X_i\% = K_{is}S_i100r/(K_{ст}S_{ст}) \quad (3.135);$$

$$X_i\% = K_{ih}h_i100r/(K_{ст}h_{ст}) \quad (3.136),$$

где $K_{ст}$ - калибровочный (поправочный) коэффициент.

$S_{ст}$ – площадь пика стандарта.

$h_{ст}$ - высота пика стандарта.

r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемого вещества.

3. Метод нормировки. Сумму площадей (высот) всех пиков на хроматограмме принимают за 100%. Содержание i -го компонента, %, рассчитывают по формулам 3.137, 3.138:

$$X_i = 100K_{is}S_i/\Sigma K_{is}S_i \quad (3.137);$$

$$X_i = 100K_{is}h_i/\Sigma K_{is}h_i \quad (3.138),$$

где K_{is} - поправочный (калибровочный) коэффициент, вводимый для учета различия в чувствительности детекторов для каждого компонента.

Качественный анализ

Наиболее часто применяют нормальный j или логарифмический J индексы удерживания (индексы Ковача) (см. уравнения 3.139, 3.140).

$$j = n(t'_R - t'_{RN}) / (t'_{R(N+n)} - t'_{RN}) + N \quad (3.139);$$

$$J = 100n(\lg t'_R - \lg t'_{RN}) / (\lg t'_{R(N+n)} - \lg t'_{RN}) + 100N \quad (3.140),$$

где t'_{RN} , $t'_{R(N+n)}$ - приведенные времена удерживания n -парафинов с числом атомов углерода N и $N+n$. При этом

должно соблюдаться условие: $t'_{RN} < t'_R < t'_{R(N+n)}$
 t'_R - время удерживания определяемого вещества.

Примеры решения типовых задач

Пример 3.4.1. Получены экспериментальные данные при хроматографировании смеси метанол-вода. $V(H_2O)$, мм³ 0,2...0,4...0,6...0,8 S, пика, мм² 61...123...182...243. Определить содержание воды в пробе спирта (с г/л), если объем пробы составил 2 мм³, площадь пика равна 91 мм².

Решение

По экспериментальным данным строим калибровочный график. По графику находим, что пик соответствует содержанию воды 0,3 мм³. Так как было 2 мм³ пробы, то в 1 мм³ содержится $0,3/2 = 0,15$ мм³ воды, что соответствует 150 г/л воды в спирте.

Пример 3.4.2. Рассчитать процентное содержание диэтилового эфира и этанола в отгоне после реакции получения 1,3-бутадиена (внутренний стандарт – диметилкетон) по следующим экспериментальным данным: масса отгона = 38,4 г; масса диметилкетона = 7,172 г; S(диметилкетона) = 300 мм²; S(эфира) = 24 мм²; S(этанола) = 140 мм² Поправочные коэффициенты: K(диметилкетона) = 0,74; K(эфира) = 0,68; K(этанола) = 0,64.

Решение

$$r = 7,104/38,4 = 0,185$$

$$\omega(\text{эфир}) = 100 \cdot 0,68 \cdot 24 \cdot 0,185 / 0,74 \cdot 300 = 1,36\%$$

$$\omega(\text{этанол}) = 100 \cdot 0,64 \cdot 140 \cdot 0,185 / 0,74 \cdot 300 = 7,47\%.$$

Пример 3.4.3. Определить содержание (%) пропана, бутана и пентана в техническом газе по следующим экспериментальным данным: $S_{\text{пропана}} = 400 \text{ мм}^2$; $S_{\text{бутана}} = 220 \text{ мм}^2$; $S_{\text{пентана}} = 80 \text{ мм}^2$. $K_{\text{пропана}} = 0,69$; $K_{\text{бутана}} = 0,73$; $K_{\text{пентана}} = 0,75$

Решение

Для решения используем метод нормировки. Истинный сигнал детектора равен произведению калибровочного коэффициента соответствующего компонента на площадь его пика:

$$\text{для } C_3H_8: 400 \cdot 0,69 = 276$$

$$\text{для } C_4H_{10}: 220 \cdot 0,73 = 160,6$$

$$\text{для } C_5H_{12}: 80 \cdot 0,75 = 60.$$

$$\text{Сумма истинных сигналов детектора: } 276 + 160,6 + 60 = 496,6$$

Содержание компонентов смеси:

$$C_3H_8: 100 \cdot 276 / 496,6 = 55,58\%$$

$$C_4H_{10}: 100 \cdot 160,6 / 496,6 = 32,34\%$$

$$C_5H_{12}: 100 \cdot 60 / 496,6 = 12,08\%.$$

Пример 3.4.4. Рассчитать число теоретических тарелок (N) и высоту, эквивалентную теоретической тарелке (H), по следующим экспериментальным данным: скорость потока газа-носителя $80 \text{ см}^3/\text{мин}$; расстояние от точки ввода до выхода максимума пика, $t_R = 140 \text{ мм}$; ширина пика на

середине высоты $\mu_{0,5} = 24$ мм; длина колонки 150 см; расстояние от точки ввода несорбирующегося компонента до выхода максимума пика - 5 мм.

Решение

Определим исправленное время удерживания, N и H :

$$t'_R = t_R - t_0 = 140 - 5 = 135 \text{ мм.}$$

$$N = 5,54(t'_R/\mu_{0,5})^2 = 5,54(135/24)^2 = 176.$$

$$H = L/N = 150/176 = 0,85 \text{ см.}$$

Пример 3.4.5. Определить индекс удерживания бензола, если при определенных условиях хроматографирования получены данные:

t'_{RH} -гексана - 12,9 мин

t'_{RH} -гептана - 16,4 мин

t'_{RH} -октана - 20,1 мин

t'_R бензола - 17,8 мин.

Решение

Поскольку должно соблюдаться условие: $t'_{RN} < t'_R < t'_{N+n}$, для определения индекса выбираем гептан и октан.

$$J = 100n(\lg t'_R - \lg t'_{RN}) / (\lg t'_{N+n} - \lg t'_{RN}) + 100N = 100(\lg 17,8 - \lg 16,4) / (\lg 20,1 - \lg 16,4) + 100 \cdot 7 = 740,3.$$

ЗАДАЧИ

Задача 3.4.1. Определить время удерживания несорбирующегося вещества на хроматографической колонке, если удерживаемый объем некоторого соединения X составляет 150 см³, исправленный удерживаемый объем 120 см³. Скорость потока газа-носителя 30 см³/мин.

Задача 3.4.2. Ширина основания хроматографического пика азота составляет 12 мм. Вычислить число теоретических тарелок данной колонки, если расстояние на хроматограмме от момента введения пробы до середины пика азота составляет 14 см.

Задача 3.4.3. Перед проведением анализа газовых смесей в технологических потоках были получены хроматограммы проб калибровочных смесей, состоящих из 1,5 % (об.) азота, 0,3 % кислорода, 1,2 % метана (остальное – гелий). Усредненные результаты анализа приведены в таблице 3.12. Найдите содержание азота, кислорода и метана в пробах технологического потока. Площади пиков компонентов пробы приведены в таблице 3.13[45]

Таблица 3.12

Результаты анализа газовых смесей в технологических потоках

Объем пробы, см ³	Площади хроматографических пиков, мм ²		
	азот	кислород	метан
1	1142	234	920
2	2372	472	1833
3	3548	706	2791

Таблица 3.13

Площади пиков компонентов пробы

Номер пробы	Объем пробы, см ³	Площади пиков, мм ²		
		азот	кислород	метан
1	1	1080	—	1272
2	1	—	561	1490
3	2	2150	—	3005
4	2	2092	640	—
5	3	—	—	2982
6	3	—	824	746
7	1	506	319	—
8	1	1043	278	—
9	2	2089	—	1516
10	2	—	565	2987
11	3	3140	819	—
12	3	2084	—	3002
13	1	1069	563	1514
14	1	—	320	1514
15	2	2086	—	2315

Задача 3.4.4. Определить процентный состав компонентов газовой смеси по следующим данным, полученным с помощью газовой хроматографии (см. таблицу 3.14) [46].

Таблица 3.14

Данные газовой хроматографии

Компоненты смеси	S, мм ²	k
Пропан	175	0,68
Бутан	203	0,68
Пентан	182	0,69
Циклогексан	35	0,85

где S – площадь пика, мм^2 ; k – поправочный коэффициент.

Задача 3.4.5. Рассчитать процентный состав смеси газов по следующим данным, полученным при газовой хроматографии смеси (см. таблицу 3.15) [46].

Таблица 3.15

Данные газовой хроматографии смеси

Газ	Вариант I		Вариант II		Вариант III		Вариант IV	
	S^*	k^*	S	k	S	k	S	k
Пропан . .	216	1,13	155	0,68	300	1,13	205	0,68
Бутан . . .	312	1,11	216	0,68	—	—	97	0,68
Пентан . .	22	1,11	198	0,69	206	1,11	—	—
Циклогексан	34	1,08	28	0,85	18	1,08	48	0,85
Пропилен .	—	—	—	—	—	—	22	0,65

где S – площадь пика, мм^2 ; k – поправочный коэффициент.

IV. Представление результатов измерений

4.1. Оценка результатов измерения

Это заключительная стадия аналитического процесса. После вычисления результатов анализа важно оценить их достоверность, учитывая правильность использованного метода и статистически обрабатывая числовые данные, а также рассчитывая случайные и систематические погрешности (ошибки). Установление химического состава вещества относится к метрологическим процедурам, связано это с тем, что в аналитической химии измерение носит не прямой, а косвенный характер, так как измеряется не число химических частиц, а, например, их общая масса, физические свойства, расход реагента и т.д. Кроме того, компоненты химической системы оказывают взаимное влияние, и часто очень сильное, что приводит к искажениям аналитических сигналов. Все это вызывает появление погрешностей при каждом аналитическом определении [50].

Методы химического анализа в связи с этим характеризуют *правильностью* и *воспроизводимостью*. Если при параллельных опытах получают близкие значения количеств или концентраций определяемого вещества, то такие результаты называют **воспроизводимыми**.

Если полученные значения близки к истинному, то говорят о **правильности** результатов анализа.

Результаты могут быть правильными и воспроизводимыми; воспроизводимыми, но неправильными (в присутствии систематических ошибок); невоспроизводимыми и неправильными.

Все усилия химиков-аналитиков направлены на разработку методов анализа, обеспечивающих правильные и воспроизводимые результаты.

*Результат, получаемый при однократном проведении последовательных операций, предусмотренных методикой анализа, называют **единичным определением**.*

***Параллельные определения** – получение нескольких результатов единичных определений для одной пробы в практически одинаковых условиях.*

***Результат анализа** – среднее значение результатов параллельных определений, характеризуется значением границ доверительного интервала (стандартным отклонением), а также воспроизводимостью и правильностью (точностью) анализа [50].*

4.2. Ошибки при количественном анализе

Как в химическом анализе вообще, так и в количественном анализе в частности, по своему характеру ошибки анализа подразделяются на систематические, случайные и промахи (см. рис. 4.1) [50].

1) **Систематические** ошибки можно разделить на *методические, оперативные, индивидуальные, приборные или реактивные*. **Систематические ошибки в количественном анализе** – это погрешности, одинаковые по знаку и влияющие на результат в сторону его увеличения, либо в сторону уменьшения.

а) *Методические* – это ошибки, которые зависят от особенности применяемого метода (использования методики) (неполное протекание реакции, частичное растворение осадка, свойство индикатора).

б) *Оперативные* – недостаточное промывание осадка на фильтре, ошибки приборные или реактивов, неравноплечность весов.

в) *Индивидуальные* – ошибки лаборантов (способность точно определять окраску при титровании, психологические ошибки).

г) *Приборные или реактивные* (эти ошибки связаны с недостаточной точностью используемых приборов, недостаточной чистотой используемых реактивов).

2) *Случайные* - они неизбежны при любом определении. Они могут быть значительно уменьшены при увеличении числа параллельных определений.

3) *Промахи* - грубые ошибки, которые обусловлены от неправильного подсчета разновесок, проливания части раствора, просыпания осадка.

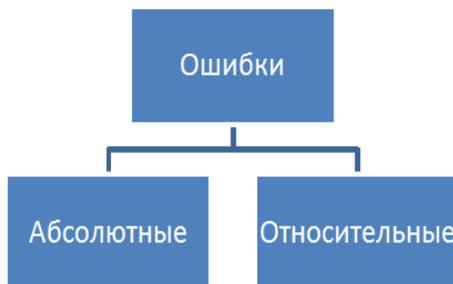


Рисунок 4.1. Классификация ошибок.

Абсолютная ошибка – разность между полученным результатом и истинным или наиболее достоверным значением (см. уравнение 4.1)

$$\text{Абсол. ош.} = A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}} \quad (4.1).$$

Относительная ошибка – отношение абсолютной ошибки к истинному значению (см. уравнение 4.2).

$$\text{Относ. ош.} = \frac{A_{\text{получ.}} - A_{\text{ист.}}}{A_{\text{ист.}}} \cdot 100\% \quad (4.2).$$

4.3. Классификация погрешностей в химическом анализе

Любое измерение имеет свою определенную погрешность, связанную с точностью измерительной аппаратуры и особенностями метода. Кроме того, при выполнении анализа возникают погрешности, связанные с отдельными операциями (растворение, разбавление до определенного объема, перенос вещества и т. д.). Все это приводит к тому, что получаемый экспериментально количественный результат отличается от истинного значения на некоторую величину, называемую погрешностью анализа [50].

Отклонение результата анализа (среднего значения) от истинного содержания определяемого компонента называют погрешностью определения.

Иногда вместо термина «погрешность» используется термин «ошибка» измерений. Точность часто характеризуется относительной погрешностью определения, выраженной в %.

По своему характеру погрешности подразделяются на систематические, случайные и грубые (промахи).

4.3.1. Систематические погрешности

Под систематическими погрешностями подразумевают погрешности, которые, практически не изменяясь за время опыта, одинаковым образом входят в каждый результат измерений, вызывая смещение его либо в сторону увеличения, либо в сторону уменьшения.

Причинами систематических погрешностей могут быть недостатки метода анализа, неисправность прибора, присутствие в применяемых реактивах определяемого вещества или веществ, мешающих определению, погрешности самого экспериментатора [50].

Например, систематическая погрешность может быть вызвана тем, что используемый при титровании индикатор меняет цвет до достижения точки эквивалентности.

Аналогичным образом к систематической погрешности приведет применение грязной бюретки или неправильный способ выливания растворов из пипеток и т. д.

Систематические погрешности можно заранее предусмотреть, устранить или ввести на них поправку.

4.3.2. Случайные погрешности

Это неопределенные по величине и знаку погрешности, в появлении которых не наблюдается какой-либо закономерности. Они могут быть вызваны изменением температуры, влажности воздуха, колебанием освещенности рабочего места, изменением в состоянии органов чувств человека, участвующего в измерениях, и т.п. [50].

Случайные погрешности происходят при любом аналитическом определении, как бы тщательно оно ни проводилось. Наличие их сказывается в том, что повторные определения того или иного элемента в данном объекте, выполненные одним и тем же методом, дают, как правило, несколько различающиеся между собой результаты. Случайные погрешности в отличие от систематических, нельзя устранить, предусмотреть, ввести на них поправку. Однако случайные погрешности могут быть уменьшены при увеличении числа параллельных определений. Поэтому при расчетах рекомендуется использовать среднее

арифметическое нескольких параллельных определений, а не результаты единичного измерения.

Влияние случайных погрешностей на результат анализа может быть учтено теоретически путем обработки опытных данных, полученных в серии параллельных опытов, с помощью методов математической статистики.

Грубые погрешности (промахи) – погрешности, сильно искажающие результат анализа. К ним относятся погрешности зависящие, например, от неправильного отсчета по шкале бюретки при титровании, от просыпания части осадка или от проливания части раствора и т. д. Из-за промахов результат данного определения становится неверным, и поэтому он отбрасывается при выводе среднего из серии параллельных определений.

4.4. Математическая обработка результатов анализа

Как уже указывалось выше, для уменьшения влияния случайных погрешностей на результат анализа обычно проводят не одно, а три и более определений исследуемого компонента в данном веществе. Как правило, ни при одном из этих определений не получается истинного значения определяемой величины, т. к. все они содержат ошибки. Поэтому задачей анализа является нахождение наиболее вероятного значения определяемой величины и оценка точности полученного результата [50].

На практике при анализе всегда имеют дело с небольшим числом определений. В этом случае для учета влияния случайных погрешностей на результаты анализа пользуются методами математической статистики, разработанными для небольшого числа определений. Математическую обработку результатов анализа проводят по формулам, представленным в табл. 4.1.

Таблица 4.1

Формулы математической обработки результатов анализа
(X_i – отдельные измерения, n – количество измерений)

№	Вычисляемая величина	Расчетная формула
1	Среднее арифметическое \bar{X} (формула 4.3)	$\bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + \dots + X_n}{n}$
2	Стандартное отклонение (погрешность единичного определения) S (формула 4.4)	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}} \quad (4.4)$
3	Стандартное отклонение среднего арифметического (погрешность среднего арифметического) $S_{\bar{X}}$ (формула 4.5)	$S_{\bar{X}} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (4.5)$
4	Доверительный интервал (абсолютная погрешность) ϵ (формула 4.6)	$\epsilon = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95} \quad (4.6)$
5	Представление результатов анализа (формула 4.7)	$\bar{X} \pm \epsilon; \frac{\epsilon \cdot 100}{\bar{X}} \quad (4.7)$

При расчетах используют специальный t_α - критерий
(параметр Стьюдента), определяющий ширину

доверительного интервала, в котором может находиться результат анализа.

Значения t_α - критерия находят в специальных таблицах, учитывая число измерений и степень вероятности (0,95 или 0,99) нахождения результатов анализа в данном доверительном интервале.

Из данных табл. 4.2 видно, что t_α - критерий, а значит и ширина доверительного интервала снижается при увеличении числа измерений. Меньшее число измерений ухудшает воспроизводимость анализа.

Таблица 4.2

Значения t_α - критерия для $\alpha = 0,95$

$f = n - 1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
t_α	12,71	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,36	2,31	2,26	2,23

Примеры решения типовых задач

Пример 4.1.

При проведении анализа было получено 6 параллельных результатов: 98,10; 98,15; 98,22; 98,08; 98,10; 98,24 (%). Провести математическую обработку результатов анализа.

Решение

Вычисления проводят по формулам, представленным в табл.4.1:

а) рассчитываем среднее арифметическое (по формуле 4.3):

$$\bar{X} = \sum X_i / n = 588,89 / 6 = 98,15 ;$$

б) стандартное отклонение (формула 4.4)

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,0229}{6-1}} = 0,0676$$

в) стандартное отклонение среднего арифметического (формула 4.5)

$$S_{\bar{X}} = S / \sqrt{n} = 0,0676 / \sqrt{6} = 0,0276$$

г) доверительный интервал (формула 4.6):

$$\varepsilon = S_{\bar{X}} \cdot t_{0,95} = 2,57 \cdot 0,0276 = 0,071$$

Представляем полученный результат с доверительным интервалом (формула 4.7):

$$\bar{X} \pm \varepsilon = 98,15 \pm 0,071 = (98,08 \div 98,22) \%$$

Следует отметить, что величина характеризует только влияние случайных погрешностей. Анализ может оказаться совершенно неправильным, несмотря на хорошую воспроизводимость, если при анализе имели место какие-либо систематические погрешности.

4.5. Обработка результатов измерений

На примере определения рН рассмотрим, как необходимо проводить обработку результатов измерений. По результатам двух параллельных определений рассчитывают среднее арифметическое значение рН (см. формулу 4.8):

$$pH = (pH_1 + pH_2) / 2 \quad (4.8)$$

По среднему арифметическому значению концентрации по таблице 4.3 находят значение абсолютной погрешности анализа Δ .

Окончательный результат анализа представляют в виде (уравнение 4.9):

$$pH \pm \Delta (P \sim 0,95) \quad (4.9).$$

Значение погрешности должно содержать не более двух значащих цифр. Значения pH и погрешности должны иметь одинаковое количество знаков после запятой.

Таблица 4.3

Значения pH и погрешности

Диапазон определения pH, ед. pH.	Характеристики погрешности, сд. pH,			
	Д	К	d	D
0 – 14	0,1	0,1	0,01	0,04

В таблице 4.3 использованы следующие обозначения:

Д - характеристика погрешности - абсолютная погрешность;

К - норматив оперативного контроля погрешности – допустимое расхождение результатов контрольного измерения значений pH с его номинальным значением (P = 0,95);

d - норматив оперативного контроля сходимости – допустимое расхождение параллельных определений (P = 0,95);

D - норматив оперативного контроля воспроизводимости – допустимое расхождение результатов анализа значений рН в одной и той же пробе, (P = 0,95).

4.6. Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют записью в журнале по форме, приведенной в таблице 4.4.

Таблица 4.4

Пример оформления результатов измерений

N пробы	Результат определения	Расхождение между параллельными определениями		Результат анализа
		Фактическое	Допускаемое	
	1.			
	2.			
	3.			
Среднее				

4.7. Контроль погрешности методики

Оперативный контроль сходимости результатов параллельных определений при анализе одной пробы проводят по двум результатам анализа, полученным в одинаковых условиях: рН₁ и рН₂. Рассчитывают среднее арифметическое значение рН:

$$pH = (pH_1 + pH_2) / 2.$$

Расхождение двух параллельных определений не должно превышать допустимого расхождения d, указанного в таблице 4.3:

$$| \text{pH}_1 - \text{pH}_2 | \leq d ,$$

в противном случае для расчетов используют результаты анализа резервной пробы.

При повторном превышении норматива d выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их, в необходимых случаях производят новый отбор пробы анализ.

Оперативный контроль воспроизводимости производят по двум результатам анализа одной пробы, полученным в разных условиях (в разных лабораториях или в одной, но двумя аналитиками): pH_{a1} и pH_{a2} . Рассчитывают среднее арифметическое значение pH :

$$\text{pH} = (\text{pH}_{a1} + \text{pH}_{a2}) / 2 .$$

Расхождение между двумя результатами анализа, полученными в разных условиях, не должно превышать допускаемого расхождения D , указанного в таблице 4.3:

$$| \text{pH}_{a1} - \text{pH}_{a2} | \leq D ,$$

в противном случае для расчетов используют результаты анализа резервной пробы.

При повторном превышении норматива D выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их, в необходимых случаях производят новый отбор проб и анализ.

Оперативный контроль погрешности проводят по результатам анализа проб стандартного образца или аттестационной смеси, адекватных по составу анализируемой пробе.

Допускаемые расхождения между результатом анализа стандартной образца (аттестованной смеси) и его (ее) аттестованным значением не должны превышать значений K , приведенных в табл.4.3, соответствующих pH в анализируемой пробе:

$$| pH_{\text{атт}} - pH | \leq K,$$

где: $pH_{\text{атт}}$ - аттестованное значение содержания pH в стандартном образце или аттестованной смеси; pH - результат анализа аттестованной смеси или стандартного образца; K - норматив оперативного контроля погрешности.

При Превышении норматива оперативного контроля погрешности эксперимент повторяют. При повторном превышении норматива K выясняют причины неудовлетворительного результата и устраняют их, в необходимых случаях производят новый отбор проб и анализ.

ЗАДАЧИ

Задача 4.1.

В локомотивном депо Ярославль-Главный были отобраны пробы воды для определения содержания в них массовой концентрации нефтепродуктов (НП) флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Получили следующие результаты измерений:

Проба № 1: 4,99; 4,97.

Проба № 2: 5,00; 5,97.

Проба № 3: 5,00; 4,98.

Допускаемое расхождение между параллельными

определениями составляет 0,09.

Выполните обработку результатов измерений так, как показано в п.п. 4.5 – 4.7.

Задача 4.2.

В локомотивном депо Ярославль-Главный были отобраны пробы воды для определения активной реакции среды (рН). Для определения рН канализационных стоков применяли портативный рН/мВ/°С-метр HI 8314 фирмы HANNA с автотермокомпенсацией, комбинированный электрод, буферные растворы с различными значениями рН. Получили следующие результаты измерений:

Проба № 1: 7,38; 7,40.

Проба № 2: 7,38; 7,41.

Проба № 3: 7,40; 7,42.

Допускаемое расхождение между параллельными определениями составляет 0,08.

Выполните обработку результатов измерений так, как показано в п.п. 4.5 – 4.7.

Задача 4.3.

В локомотивном депо Ярославль-Главный были отобраны пробы воды для определения содержания в них массовой концентрации сульфат - ионов. Получили следующие результаты измерений:

Проба № 1: 149,98; 149,96.

Проба № 2: 149,97; 149,99.

Проба № 3: 149,98; 150,00.

Допускаемое расхождение между параллельными определениями составляет 0,08.

Выполните обработку результатов измерений так, как показано в п.п. 4.5 – 4.7.

Задача 4.4.

В локомотивном депо Ярославль-Главный были отобраны пробы воды для определения содержания в них

массовой концентрации меди флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02» в соответствии с методикой ПНД Ф 14.1:2:4.128-98. Получили следующие результаты измерений:

Проба № 1: 0,076; 0,074.

Проба № 2: 0,077; 0,075.

Проба № 3: 0,075; 0,074.

Допускаемое расхождение между параллельными определениями составляет 0,08.

Выполните обработку результатов измерений так, как показано в п.п. 4.5 – 4.7.

Задача 4.5.

При проведении анализа было получено 6 параллельных результатов: 8,10; 8,15; 8,22; 8,08; 8,10; 8,24 (%). Провести математическую обработку результатов анализа.

V. Плата за негативное воздействие предприятий на объекты окружающей среды

5.1. Плата за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу стационарными источниками

Выброс загрязняющих веществ – поступление загрязняющих веществ (поллютантов) в атмосферу.

Плата за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников загрязнения, в размерах, не превышающих установленные, может быть определена умножением соответствующей платы на величину выброса данного загрязняющего вещества и суммированием полученных произведений по видам ЗВ [52]:

$$P_{лв} = \sum_{i=1}^n C_{m_{ei}} \cdot C_{vi}, \text{ (при } C_{vi} \leq \text{ПДВ}_i), \quad (5.1)$$

где $P_{лв}$ – плата за выбросы загрязняющих веществ в размерах, не превышающих ПДВ_i , (руб);

$C_{m_{vi}}$ – ставка платы за выброс 1 тонны i -го загрязняющего вещества в пределах ПДВ_i , (руб);

C_{vi} – фактический выброс i -го ЗВ, (т);

ПДВ_i – предельно допустимый выброс i -го ЗВ, (т).

$$C_{m_{ei}} = H_{ei} \cdot K_{\text{э}} \quad (5.2)$$

где H_{ei} – базовый норматив платы за выброс 1 тонны i -го ЗВ в пределах ПДВ, (руб), (определяется по табл. П 7.1 – Приложение 7).

K_3 – коэффициент экологической ситуации и экологической значимости атмосферы в данном регионе (табл. П 7.5 – Приложение 7).

Таким образом, исходными данными для методики расчета платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников являются:

- установленный для предприятия предельно допустимый выброс загрязняющих веществ в атмосферу (ПДВ), т;
- установленный для предприятия лимит на временно согласованный выброс загрязняющих веществ (ВСВ), т;
- фактический годовой выброс предприятия, т;
- территориальное расположение предприятия.

Плата за выбросы загрязняющих веществ ЗВ в пределах установленных лимитов (ВСВ) от стационарных источников определяется путем умножения соответствующих ставок платы на разность между лимитными (временно согласованными) и предельно допустимыми выбросами ЗВ и последующего суммирования полученных произведений по видам загрязнителей.

$$P_{лвс} = \sum_{i=1}^n C_{т_{vi}} \cdot (C_{vi} - ПДВ_i), \text{ (при } ПДВ_i < C_{vi} \leq ВСВ_i) \text{ (5.3)}$$

где $P_{лвс}$ – плата за выбросы ЗВ в пределах установленных лимитов временно согласованных выбросах, (руб);

$C_{т_{vi}}$ – ставка платы за выброс 1 тонны i -го ЗВ в пределах ВСВ, (руб);

C_{vi} – фактический выброс i -го ЗВ, (т);

$ПДВ_i$ – предельно допустимый выброс, (т);

$ВСВ_i$ – временно согласованный выброс, (т).

$$Cm_{\text{всi}} = H_{\text{всi}} \cdot K_{\text{з}}, \quad (5.4)$$

где $H_{\text{всi}}$ – базовый норматив платы за выброс 1 тонны i -го ЗВ в пределах ВСВ, (руб), выбирается по табл. П 7.2–Приложение 7.

В том случае, если выброс i -го загрязняющего вещества превышает величину временно согласованного (лимитного) выброса, то за это предусмотрена плата вычисляемая путем умножения соответствующих ставок платы за загрязнение в пределах величины ВСВ на величину превышения фактической массы выбросов над значением ВСВ, суммирования этих произведений и умножением полученных сумм на повышающий коэффициент 5:

$$П_{\text{лвп}} = 5 \sum_{i=1}^n Cm_{\text{всi}} \cdot (Ц_{\text{всi}} - ВСВ_i), \text{ при } Ц_{\text{всi}} \leq ВСВ_i, \quad (5.5)$$

где $П_{\text{лвп}}$ – плата за сверхлимитный выброс загрязняющих веществ, (руб);

$Ст_{\text{всi}}$ – ставка платы за выброс 1 тонны i -го ЗВ в пределах ВСВ, (руб);

$Ц_{\text{всi}}$ – фактический выброс i -го ЗВ, (т);

$ВСВ_i$ – временно согласованный выброс i -го загрязнителя, (т).

$$Cm_{\text{всi}} = H_{\text{всi}} \cdot K_{\text{з}}, \quad (5.6)$$

Таким образом, общая плата хозяйствующего субъекта за загрязнение атмосферного воздуха может быть определена:

$$P_{латм} = P_{лв} + P_{лвс} + P_{лвп}(5.7).$$

Примеры решения типовых задач

Пример 5.1. Рассчитать для предприятия сумму платы за загрязнение атмосферного воздуха оксидами азота, выброшенными стационарным источником в количестве 250 кг. Установленная величина ПДВ – 0,2 т, а величина временно согласованного сверхнормативного выброса – 0,105 т. Норматив платы за выброс NO_x в пределах допустимого норматива составляет 35 руб./т, а сверх норматива, но в пределах установленного лимита – 175 руб./т. $K_{экол.цит} = 1,9$; $K_{гор} = 1,2$; $K_{инд}^{2003} = 1$; $K_{особ.тер} = 1$.

Решение. Фактические выбросы не превысили величину установленного лимита ($ВСВ = 0,2 + 0,105 = 0,305$ т), поэтому расчет платы таков:

Проверяем, превышает ли фактическая масса выбросов установленные допустимые нормативы (ПДВ). Превышает, т.к. $0,25 > ПДВ (0,2$ т), то плату за массу ЗВ в пределах установленного норматива ПДВ ($M_{NO_x}^{доп} = 0,2$ т) определяем по формулам:

$$P_{ст}^{доп} = C_{баз}^{доп} K_{экол.цит} K_{гор} M_{NO_x}^{доп} = 35 \cdot 1,9 \cdot 1,2 \cdot 0,2 = 15,96 \text{ руб.}$$

Определяем, превышает ли оставшаяся масса ЗВ ВСВ. Не превышает, т.к. $0,25 - 0,2 = 0,05$ т $< ВСВ (0,105$ т). Плата за массу выброса NO_x сверх ПДВ, но в пределах лимита (ВСВ) ($M_{лим} = 0,25 - 0,2 = 0,05$ т) определяется по формулам:

$$P_{ст}^{лим} = C_{баз}^{доп} K_{экол.цит} K_{год} M_{NO_x}^{доп} = 175 \cdot 1,9 \cdot 1,2 \cdot 0,05 = 19,95 \text{ руб.}$$

Общий размер платы фабрики за выброс NO_x определяется по формулам:

$$P_{\text{ст}}^{\text{пр}} = K_{\text{инд}} K_{\text{особ.тер}} (P_{\text{ст}}^{\text{доп}} + P_{\text{ст}}^{\text{лим}}) = 1 \cdot 1 \cdot (15,96 + 19,95) = 35,91 \text{ руб.}$$

Пример 5.2. Для служебных поездок в пределах города сотрудников дирекции предприятия в 2004 г. Израсходовано 30000 л неэтилированного бензина марки АИ-95. Плотность бензина 0,755 кг/л. Какова величина платы за загрязнение атмосферы? $K_{\text{экол.сит}} = 1,2$; $K_{\text{гор}} = 1,2$; $K_{\text{инд}}^{2004} = 1$; $K_{\text{особ.тер}} = 1$.

Решение. Расчет платы проводится по формулам (9.1), (9.9) и данным табл. 9.1, а также с учетом плотности бензина.

Масса израсходованного бензина равна:

$$Q_{\text{бенз}} = 30000 \cdot 0,755 = 22650 \text{ кг/год} = 22,65 \text{ т/год}$$

Итоговая плата предприятия за загрязнение атмосферного воздуха передвижными источниками определяется по уравнению:

$$P_{\text{итог}}^{\text{пр}} = K_{\text{инд}} K_{\text{особ.тер}} K_{\text{экол.сит}} K_{\text{гор}} Q_{\text{бенз}} C_{\text{бенз}} = 1 \cdot 1 \cdot 1,9 \cdot 1,2 \cdot 19,29 \cdot 1,3 = 62,89 \text{ руб.}$$

5.2. Расчет платы за выброс в атмосферу загрязняющих веществ передвижными источниками загрязнений

Для расчета платы за выброс в атмосферу загрязняющих веществ передвижными источниками загрязнений используется формула 5.8:

$$P_{\text{лтс}} = (P_{\text{лтсд}} + P_{\text{лтсб}}) K_{\text{э}}, \quad (5.8)$$

где $P_{лтс}$ – плата за загрязнение атмосферного воздуха передвижными источниками загрязнений (руб);

$P_{лтсд}$ – плата за допустимые выбросы (руб);

$P_{лтсб}$ – плата за выбросы, превышающие допустимые (руб);

$K_{эв}$ – коэффициент из табл. – Приложение 7.

Исходными данными для методики расчета платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу от передвижных источников являются:

- количество автотранспортных средств;
- количество автотранспортных средств, неудовлетворяющих экологическим требованиям;
- типы используемого топлива;
- годовой расход топлива каждым автотранспортным средством, т.

Плата за допустимые выбросы загрязняющих веществ определяется суммированием по видам топлива произведений платы за допустимые выбросы загрязняющих веществ на количество i -го вида топлива, из расходуемого передвижным источником за расчетный период и на количество транспортных средств, расходующих данный тип топлива.

$$P_{лтсд} = \sum_{j=1}^m Y_j \cdot T_{nj} \cdot N_{мс}, \quad (5.9)$$

где Y_j – плата за выброс загрязняющих веществ при работе передвижного источника загрязнений на данном виде топлива, (руб), выбирается по табл. П 7.2 – Приложение 7;

$T_{тсi}$ – количество топлива, израсходованного данным типом источника загрязнения, (т);

$N_{тсi}$ – количество транспортных средств использующих данный вид топлива.

Плата за превышение допустимых выбросов определяется по формуле 5.10:

$$P_{лмсб} = 5 \sum_{i=1}^m P_{лмсд} \cdot d_{мс}, \quad (5.10)$$

где $d_{тс}$ – доля транспортных средств j -го типа не соответствующих стандартам по выбросам загрязнений. Определяется как отношение количества транспортных средств, не соответствующих стандарту к общему их количеству на объекте.

Общая плата за вопросы загрязняющих веществ может быть уменьшена с помощью понижающего коэффициента, если на данное транспортное средство установлено устройство нейтрализации обрабатываемых газов $k_{пон.} = 0,1$.

Примеры решения типовых задач

Пример 5.3. Рассчитать плату за загрязнение атмосферного воздуха локомотивного депо. В депо имеются следующие подвижные источники загрязнения:

магистральные тепловозы 2М62 – 40 шт.;

маневровые тепловозы 4МЭЗ – 30 шт.;

грузовые автомобили «КАМАЗ» – 4 шт.;

легковые автомобили «Волга» - 1 шт.;

легковые автомобили «Жигули» - 3 шт.;

легковые автомобили «Ока» - 1 шт.;

самоходные краны УК -25/9 – 2 шт.

Указанные источники загрязнения расходуют в среднем следующее количество топлива (по видам):

- дизельное топливо:
тепловоз 2М62 -1000 кг/сутки;
тепловоз 4МЭ3 -900 кг/сутки;
самоходный кран УК -25/9 – 100 кг/сутки;
автомобиль «КАМАЗ» - 50 кг/1000 км;
- автомобильный бензин:
легковой автомобиль «Волга» - 17 кг/1000 км;
легковой автомобиль «Жигули» - 9 кг/1000 км;
легковой автомобиль «Ока» - 5 кг/1000 км.

Решение

Принимаем, что в течение года тепловозы работают по 358 суток, краны УК-25/9 по 350 суток, пробег автотранспорта составляет: грузового: 50 тыс. км, легкового – 30 тыс. км. Исходя из этого, расход горючего на указанные транспортные средства составляет:

- тепловоз 2М62 – 358 т.;
- тепловоз 4МЭ3 – 322,2 т.;
- кран УК -25/9 – 35 т.;
- «КАМАЗ» - 2,5 т.;
- «Волга» -0,5 т.;
- «Жигули» -0,27 т.;
- «Ока» -0,15 т.

На основании этих данных рассчитывают общее количество топлива, расходуемое в депо в течение года:

- дизельное топливо – 23746 т.;
- бензин – 1,46 т.

По таблице, Приложение 7, определяют норматив платы за выброс в атмосферный воздух загрязняющих веществ передвижных источниками. Для транспортных средств, работающих на дизельном топливе 2,5 рублей за 1 тонну и 1,3 рублей за 1 тонну – для транспортных средств, работающих на бензине. Следовательно, общая плата за

выброс в атмосферу от передвижных источников при их исправном техническом состоянии за год составляет:

- за транспортные средства, работающие на дизельном топливе: 59365 рублей;

- за транспортные средства, работающие на бензине – 1,90 рублей.

Плата за превышение допустимых выбросов начисляется территориальными органами Министерства природных ресурсов (МПР) по результатам контроля соответствия транспортных средств требованиям стандартов, регламентирующих содержание загрязняющих веществ в отработавших газах в условиях эксплуатации. Количество транспортных средств, подвергаемых контролю в выборке (раздельно по видам топлива) должно составлять не менее:

100% - для предприятий с числом транспортных средств (ТС) до 20;

50 % - для предприятий с числом ТС до 50 единиц;

30 % - для предприятий с числом ТС до 100 единиц;

20 % - для предприятий с числом ТС до 500 единиц;

10 % - для предприятий с числом ТС более 500 единиц.

Такая плата вычисляется путем перемножения доли ТС, несоответствующих стандарту, на общую сумму оплаты за все транспортные средства данного типа и на 5 - коэффициент за выброс загрязнений, превышающих допустимый уровень. В рассматриваемом случае доля ТС, несоответствующих стандарту по выбросу загрязняющих веществ, составляет 14 % тепловозов, тогда сумма платы за превышение допустимых выбросов составляет 41555 рублей.

Приведенный пример показывает, что недостаточно отрегулированные двигатели тепловозов могут увеличить обязательный платеж за загрязнение атмосферного воздуха на 30 %.

5.3. Плата за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водоемы

Сброс загрязняющих веществ – поступление загрязняющих веществ (поллютантов) в водные объекты или на рельеф местности.

Аналогично этому определяется и плата за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водоемы:

$$P_{\text{ливод}} = P_{\text{лд}} + P_{\text{лс}} + P_{\text{лп}}, \quad (5.11)$$

где $P_{\text{ливод}}$ – общая плата за загрязнение водоемов, (руб);

$P_{\text{лд}}$ – плата за сброс ЗВ в пределах не превышающих ПДС, (руб);

$P_{\text{лс}}$ – плата за сброс ЗВ в пределах установленных ВСС, (руб);

$P_{\text{лп}}$ – плата за сверхлимитный сброс, (руб).

Исходными данными для методики расчета платы за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты являются:

- установленный для предприятия предельно допустимый сброс (ПДС), т;
- установленный для предприятия лимит на временно согласованный сброс (ВСС), т;
- фактический годовой сброс предприятия, т.;
- водосборный бассейн, к которому принадлежит водный объект, в который осуществляется сброс.

Первое слагаемое из формулы (5.11) определяется путем умножения соответствующих ставок оплаты на величину сброса i -го загрязнителя и суммирования полученных произведений по видам ЗВ (см. уравнение 5.12):

$$P_{\text{лдо}} = \sum_{i=1}^n C m_{\text{вдci}} \cdot S_i, \text{ (при } S_i \leq \text{ПДС}_i\text{),} \quad (5.12)$$

где $Ст_{\text{вдci}}$ – ставка платы за сброс 1 тонны i -го ЗВ в пределах нормативов ПДС, (руб);

S_i – фактический сброс i -го загрязнителя, (т);

ПДС_i – предельно допустимый сброс i -го загрязнителя, (т).

$$P_{\text{лс}} = \sum_{i=1}^n C m_{\text{вдci}} \cdot (S_i - \text{ПДС}), \text{ (при } \text{ПДС}_i < S_i \leq \text{ВСС}_i\text{),} \quad (5.13)$$

$Ст_{\text{вдci}}$ – ставка платы за сброс 1 тонны i -го загрязнителя в пределах ВСС, (руб);

S_i – фактический сброс i -го загрязнителя, (т);

ПДС_i – предельно допустимый сброс i -го загрязнителя, (т);

ВСС_i – временно согласованный выброс i -го загрязнителя, (т);

$$C m_{\text{вдci}} = H_{\text{вдci}} \cdot K_{\text{эв}}, \quad (5.14)$$

где $H_{\text{вдci}}$ – норматив платы за сброс 1 тонны i -го ЗВ, (руб), (табл. П 7.3 – Приложение 7);

$K_{\text{эв}}$ – коэффициент из табл. – Приложение 7.

Плата за сверхлимитный сброс может быть рассчитан путем умножения соответствующих ставок платы за загрязнение в пределах ВСС на величину превышения фактической массы сбросов над установленными лимитами с последующим суммированием этих произведений по видам загрязнителей и умножением полученной суммы на повышающий коэффициент 5:

$$P_{\text{левн}} = 5 \sum_{i=1}^n C m_n \cdot (S_i - BCC_i), (\text{при } S_i > BCC_i), \quad (5.15)$$

где $C_{\text{тп}}$ – ставка платы за сброс 1 тонны i -го загрязнителя в пределах ВСС, (руб);

S_i – фактический сброс i -го загрязнителя, (т);

BCC_i – временно согласованный выброс i -го загрязнителя, (т).

$$C m_n = H_{\text{водп}} \cdot K_{\text{эв}}, \quad (5.16)$$

где $H_{\text{водп}}$ – базовый норматив платы за сброс 1 тонны i -го ЗВ в пределах ВСС (руб);

$K_{\text{эв}}$ – коэффициент из табл. – Приложение 7.

Таким образом, размер платы зависит от следующих показателей:

- наименования загрязняющего вещества, выбросы которого производятся в водный объект;

- установленного организацией предельно допустимого норматива на сброс;

- установленного организацией предельно допустимого лимита на сброс;

- фактического сброса загрязняющих веществ;

- норматива платы за сброс;

- поправочных коэффициентов (повышающий коэффициент за сверхлимитные сбросы; коэффициент экологической значимости; коэффициент, учитывающий экологический статус территории; коэффициент, применяемый к нормативу платы при сбросе взвешенных веществ; коэффициент, учитывающий инфляцию в текущем году).

Примеры решения типовых задач

Пример 5.4.3АО «Альфа» зарегистрирована и ведет деятельность в Калужской области.

В процессе производственной деятельности «Альфа» производит сброс в водные объекты загрязняющего вещества – аммония-иона. Предельно установленный норматив составляет 1 тонну в год. Временно согласованный сброс (лимит) составляет 2,5 тонны в год.

В I квартале 2009 года «Альфа» произвела сброс в реку 3 тонн аммония-иона, в том числе: – в пределах установленного норматива – 1 тонна; – в пределах установленного лимита – 2,5 тонны.

Решение

Норматив платы за сброс аммония-иона в размере предельно допустимой нормы составляет 551 руб. за тонну (п. 3 постановления Правительства РФ от 1 июля 2005 г. № 410). Для Калужской области предусмотрен коэффициент к базовым нормативам платы, который учитывает состояние водных объектов Калужской области, – 1,17 (Приложение № 2 к Постановлению Правительства РФ от 12 июня 2003 г. № 344).

Поправочный коэффициент, применяемый в 2009 году, при расчете платы за сброс аммония-иона составляет 1,32 (п. 3 ст. 3 Закона от 24 ноября 2008 г. № 204-ФЗ).

Размер платы за сброс аммония-иона, не превышающий установленные предельно допустимые нормативы сбросов, составил:

$$551 \text{ руб./т} \cdot 1,17 \cdot 1,32 \cdot 1 \text{ т} = 851 \text{ руб.}$$

Размер платы за выброс аммония-иона в пределах установленных лимитов составляет 2755 руб. за тонну (п. 3 Постановления Правительства РФ от 1 июля 2005 г. № 410).

Размер платы за сброс аммония-иона в пределах установленных лимитов составил:

$$2755 \text{ руб./т} \cdot 1,17 \cdot 1,32 \cdot (2,5 \text{ т} - 1 \text{ т}) = 6382 \text{ руб.}$$

Размер платы за сверхлимитный сброс аммония-иона составил:

$$2755 \text{ руб./т} \cdot 1,17 \cdot 1,32 \cdot (3 \text{ т} - 2,5 \text{ т}) \cdot 5 = 10\,637 \text{ руб.}$$

Общая сумма платы за сброс загрязняющего вещества равна 17 870 руб. (851 руб. + 6382 руб. + 10 637 руб.).

Пример 5.5. Организация, производящая стоки, находится в Нижегородской области (бассейн р. Волга). Годовой объем сброса сточных вод составил 400000 м³. Загрязняющих веществ в стоках всего три: взвешенные вещества, фенолы и СПАВ. Их концентрация равна 52, 0,03 и 15 мг/л соответственно. Норматив платы, согласно Приложению N 1 к Постановлению N 344, за 1 тонну составляет: взвешенных веществ - 366 руб., фенола - 275 481 руб. (установлены в 2003 году, значит, коэффициент, предусмотренный законом о федеральном бюджете, - 1,4), СПАВ - 552 руб. (установлен в 2005 году, следовательно, необходимо применить коэффициент 1,15). Рассчитать размер годовой платы за сброс загрязняющих веществ в водные объекты.

Решение

В первую очередь, чтобы получить одинаковые единицы измерения (перевести мг/л в т/м³), умножим

показатель плотности загрязняющего вещества на 10^{-6} . Полученный результат умножим на объем сброса сточных вод, затем на установленный для каждого загрязняющего вещества размер платы и на необходимые коэффициенты. Помимо коэффициента индексации платы за НВОС, который применяется на основании ежегодного закона о федеральном бюджете, в нашем случае необходимо учесть еще один коэффициент экологической значимости для бассейна р. Волги в Нижегородской области - 1,14 (Приложение N 2 к Постановлению N 344).

Произведем расчет годового размера платы за НВОС:

1. Взвешенные вещества:

$$(52 \cdot 10^{-6}) \text{ т/м}^3 \cdot 400\,000 \text{ м}^3 \cdot 366 \text{ руб./т} \cdot 1,14 \cdot 1,4 = 12\,150,03 \text{ руб.}$$

2. Фенолы:

$$(0,03 \cdot 10^{-6}) \text{ т/м}^3 \cdot 400\,000 \text{ м}^3 \cdot 275\,481 \text{ руб./т} \cdot 1,14 \cdot 1,4 = 5\,276,01 \text{ руб.}$$

3. СПАВ:

$$(15 \cdot 10^{-6}) \text{ т/м}^3 \cdot 400\,000 \text{ м}^3 \cdot 552 \text{ руб./т} \cdot 1,14 \cdot 1,15 = 4\,342,03 \text{ руб.}$$

Итого:

$$21768,07 \text{ руб. } (12\,150,03 + 5\,276,01 + 4\,342,03).$$

5.4. Плата за размещение отходов

Отходы – остатки продуктов или дополнительный продукт, образующиеся в процессе или по завершению определенной деятельности и не используемые в непосредственной связи с этой деятельностью [52].

Особенностью взимания платы при размещении отходов является то, что за отходы производства и потребления всех классов опасности для окружающей среды, временно (не более 1 года) накапливаемые с целью их дальнейшего использования в собственном производстве или для передачи на иные предприятия для повторного использования, а также передачи на специализированные предприятия по утилизации, демеркуризации, сжиганию отходов и т. п., плата за загрязнение окружающей среды не начисляется. Обязательным условием при этом является временное размещение и хранение отходов в условиях, соответствующих установленным требованиям [52].

Плата за размещение отходов определяется аналогично плате за выбросы от стационарных источников (уравнение 5.17):

$$P_{\text{отх}}^{\text{пр}} = P_{\text{отх}}^{\text{лим}} + P_{\text{отх}}^{\text{сверхлим}} \quad (5.17).$$

Исходными данными для методики расчета платы за размещение отходов являются:

- годовой лимит на размещение отходов, т;
- фактический годовой объем размещения отходов, т;
- территориальное расположение места размещения отходов;
- особенности размещения отходов (на собственной территории или на специальном полигоне).

Дифференцированная ставка платы за размещение 1 тонны отхода i -го вида в пределах установленного лимита определяется (уравнение 5.18):

$$C_{\text{диф}}^{\text{отх}} = C_{\text{баз}}^{\text{отх}} K_{\text{экол.сит}} K_{\text{разм}} \quad (5.18)$$

тонны отходов определенного вида (класса опасности) в пределах установленного годового лимита, руб./т. (табл. 5.1); $K_{\text{экол.сит}}$ – коэффициент экологической ситуации, учитывающий общую экологическую ситуацию и экологическую значимость почв в конкретном регионе; $K_{\text{разм}}$ – коэффициент размещения (табл. 5.2).

За отходы, накопленные до 1991 года, плата не взимается.

Таблица 5.1

Базовый норматив платы за размещение отходов

Вид отхода (по классам опасности для окружающей среды)	Норматив платы за размещение 1 т. отходов в пределах годового лимита, руб./т
I класс опасности (чрезвычайно опасные)	1739,2
II класс опасности (высоко опасные)	745,4
III класс опасности (умеренно опасные)	497
IV класс опасности (мало опасные)	248,4
V класс опасности (практически не опасные): в добывающей промышленности	0,4
в перерабатывающей промышленности	15 (руб./м ³)
прочие	8

Таблица 5.2

Коэффициенты размещения отходов

Характеристика условий размещения отходов и их особенности	$K_{разм}$
На специальных полигонах и промышленных площадках, оборудованных в соответствии с установленными требованиями и расположенных в пределах промышленной зоны источников негативного воздействия	0,3

Отходы, подлежащие временному накоплению и фактически использованные (утилизированные) в течение 1 года с момента размещения в собственном производстве в соответствии с технологическим регламентом или переданные для использования в течение отчетного периода либо 1 года с момента образования отходов при условии их размещения в соответствии с установленными требованиями	0
На территории, не предназначенной для размещения отходов (несанкционированная свалка). Нарушение правил захоронения.	$5K_{места}$ $K_{места} = 5$ при размещении отходов в границах городов, населенных пунктов, водоохранных территорий, $K_{места} = 3$ при размещении отходов на расстоянии менее 3 км от границ вышеперечисленных объектов

Пример 5.6. Рассчитать величину платы за размещение на своей территории в 2003 г. обрезков бумаги (отходы 5-го класса опасности), образовавшихся до 2002 г. в подмосковной типографии № 2, в количестве 18,5 м³ при установленном лимите размещения отходов этого класса 22 м³/год. Коэффициент, учитывающий экологические факторы (состояние почвы в центральном экономическом районе России, равняется 1,6). $K_{разм} = 1$, $K_{инд}^{2003} = 1$, $K_{особ.тер} = 1$.

Решение. Установленный лимит размещения отходов производства не был превышен, предприятие также не утилизировало отходы и не передало их специализированным предприятиям в течение года.

$$\begin{aligned}
 П_{итог}^{пр} &= П_{отх}^{лим} K_{инд} K_{особ.тер} = C_{баз}^{отх} M^{доп} K_{экол.сиг} K_{разм} K_{инд} K_{особ.тер} = \\
 &= 18,5 \cdot 15 \cdot 1,6 \cdot 1 \cdot 1 = 444,0 \text{ руб.}
 \end{aligned}$$

ЗАДАЧИ

Задача 5.1.

На предприятии, расположенном в г. Казани, имеется котельная. По отчетным данным фактический расход газа составил $5 \cdot 10^9$ м³. Разрешение на выброс загрязняющих веществ отсутствует. Удельные показатели выбросов вредных веществ при сжигании топлива (газа на 1000 м³) в котлоагрегатах:

Твердые частицы – 0,000024 т (сажа);

NO_x – 0,00215 т;

CO – 0,0129 т.

Базовые нормативы платы (руб./т):

Сажа – 41;

NO_x – 35;

CO – 0,6.

Рассчитать платежи за загрязнение атмосферного воздуха данного предприятия.

Задача 5.2.

На предприятии имеется проект ПДВ, по результатам замеров был рассчитан фактический выброс загрязняющих веществ (табл. 5.3). Рассчитайте сумму платежей за загрязнение атмосферного воздуха предприятием.

Таблица 5.3

Установленные нормативы и содержание загрязняющих веществ в газовойоздушной смеси

№ п/п	Наименование	Норматив (т/год)	Лимит (т/год)	Фактический выброс (т/год)	Базовая ставка платежа (руб./т)
-------	--------------	------------------	---------------	----------------------------	---------------------------------

	ингредиента				
1	Сварочный аэрозоль	6	20	39	1,65
2	Окислы Mn	10	50	17	2050
3	Фториды	3	15	2	68
4	Толуол	4	5	27	3,7
5	Бензол	22	25	11,4	11,2
6	Ксилол	22	25	24	11,2

Задача 5.3.

На предприятии, расположенном в г. Казани, проводились ремонтные работы. По данным материальных отчетов фактический объем расхода грунтовок ФЛ-03К составил 1000 кг. Разрешение на выброс отсутствует.

Количество летучей части грунтовок составляет 30% при этом 50% ксилола и 50% уайт-спирта. Базовые нормативы платы (руб./т):

Ксилол – 11,2;

уайт-спирт – 2,5.

Задача 5.4.

На предприятии имеется 25 единиц транспортной техники. По данным бухгалтерской отчетности за год было израсходовано 50 т дизельного топлива и 10 т бензина. В ходе инспекторской проверки 30% транспорта имели нарушения в работе двигателей. Рассчитайте платежи за загрязнения атмосферного воздуха автотранспортом предприятия.

Задача 5.5.

Определить плату за выбросы автомобильного транспорта при въезде и выезде с территории предприятия, если известно, что:

Автопарк предприятия содержит:

- легковых автомобилей
- легких грузовиков
- автомобили с дизельным двигателем.

Пробег автомобиля по территории предприятия составляет: 500м.

Температура наружного воздуха составляет: 0 °С.

Данные для решения задачи приведены в таблицах 5.4 - 5.6.

Таблица 5.4

Время прогрева двигателя в зависимости от температуры атмосферного воздуха

Температура наружного воздуха, °С	Время прогрева двигателя, мин
Выше 5°С	4
5 ÷ (-5)	6
(-5) ÷ (-10)	12
(-10) ÷ (-15)	20
(-15) ÷ (-20)	28
(-20) ÷ (-25)	36

Таблица 5.5.

Удельные выбросы вредных веществ в соответствии с категорией автомобиля

Удельные выбросы вредных веществ					
Группа автомобиля		Вредное вещество	$m_{пр}$ г/мин	m_l г/км	m_x г/мин
1	Легковой		5	22,7	4,5

2	Легкий грузовик	Оксид углерода СО	15	29,7	10,2
3	Средний		18	47,4	13,5
4	грузовик		3,0	6,1	2,9
	Тяжелый диз.грузовик				
1	Легковой	Окислы азота NO _x	0,1	0,6	0,05
2	Легкий грузовик		0,2	0,8	0,2
3	Средний		0,2	1,0	0,2
4	грузовик		1,0	4,0	1,0
	Тяжелый диз.грузовик				
1	Легковой	Диоксид серы SO ₂	0,01	0,01	0,01
2	Легкий грузовик		0,01	0,02	0,02
3	Средний		0,01	0,03	0,03
4	грузовик		0,1	0,54	0,1
	Тяжелый диз.грузовик				
1	Легковой	Углеводороды СН	0,65	2,8	0,4
2	Легкий грузовик		1,5	5,5	1,7
3	Средний		2,6	8,7	2,2
4	грузовик		0,4	1,0	0,45
	Тяжелый диз.грузовик				
4	Тяжелый диз.грузовик	Сажа С	0,04	0,3	0,04

Таблица 5.6

Нормативные платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ от стационарных источников⁴

Загрязняющее вещество	Нормативы платы за выброс 1т загрязняющих веществ (руб.) в пределах установленных допустимых нормативов выбросов
Диоксид азота (NO ₂)	52
Ангидрид сернистый (серы диоксид, SO ₂)	40
Сажа (С)	41
Летучие низкомолекулярные углеводороды (пары жидких топлив, бензинов и др.) по углероду (СН)	1,2
Углерода окись (углерода оксид. СО)	0,6

Задача 5.6.

Определить плату за выбросы автомобильного транспорта при въезде и выезде с территории предприятия, если известно, что:

Автопарк предприятия содержит:

- легковых автомобилей 8;
- легких грузовиков 12;
- автомобили с дизельным двигателем 8.

⁴Поскольку пробег автомобилей по территории предприятия не составляет большого расстояния, примем выбросы от автотранспорта при въезде и выезде на территорию предприятия условно за стационарный источник.

Пробег автомобиля по территории предприятия составляет: 200 м.

Температура наружного воздуха составляет: +15 град. С.

Для решения задачи воспользуйтесь справочными данными, представленными в таблицах 5.4 – 5.6.

Задача 5.7.

Определить плату за выбросы автомобильного транспорта при въезде и выезде с территории локомотивного депо, если известно, что:

Автопарк предприятия содержит:

- легковых автомобилей 20;
- легких грузовиков 10;
- средних грузовиков 8;
- тяжелых диз.грузовиков 12.

Пробег автомобиля по территории предприятия составляет: 400 м.

Температура наружного воздуха составляет: -16 град. С.

Для решения задачи воспользуйтесь справочными данными, представленными в таблицах 5.4 – 5.6.

Задача 5.8.

Определить плату за выбросы автомобильного транспорта при въезде и выезде с территории вагоноремонтного депо, если известно, что:

Автопарк предприятия содержит:

- легковых автомобилей 25;
- легких грузовиков 8;
- средних грузовиков 5;
- тяжелых диз.грузовиков 10.

Пробег автомобиля по территории предприятия составляет: 250 м.

Температура наружного воздуха составляет: -6 град. С.

Для решения задачи воспользуйтесь справочными данными, представленными в таблицах 5.4 – 5.6.

Задача 5.9.

Определить плату за выбросы автомобильного транспорта при въезде и выезде с территории локомотивного депо, если известно, что:

Автопарк предприятия содержит:

- легковых автомобилей 15;
- легких грузовиков 10;
- средних грузовиков 5;
- тяжелых диз.грузовиков 8.

Пробег автомобиля по территории предприятия составляет: 300 м.

Температура наружного воздуха составляет: -11 град. С.

Для решения задачи воспользуйтесь справочными данными, представленными в таблицах 5.4 – 5.6.

Задача 5.10.

Определить плату за выбросы автомобильного транспорта при въезде и выезде с территории предприятия, если известно, что:

Автопарк предприятия содержит:

- легковых автомобилей 10;
- легких грузовиков 9;
- средних грузовиков 5;
- тяжелых диз.грузовиков 8.

Пробег автомобиля по территории предприятия составляет: 480 м.

Температура наружного воздуха составляет: -25 град. С.

Для решения задачи воспользуйтесь справочными данными, представленными в таблицах 5.4 – 5.6.

Задача 5.11.

На предприятии, расположенном в г. Казани, имеется нефтеуловитель с производительностью 35000 м³/год. Фактическое содержание нефтепродуктов в сточных водах, поступающих в ливневую канализацию города, составляет 1 мг/л. Рассчитать платежи, если нормативы ВСС установлены на фактическом уровне. Базовый норматив платежа за сброс нефтепродуктов составляет 5510 руб./т.

Задача 5.12.

Предприятие расположено в г. Ярославле. В процессе производства образуются сточные воды, сброс которых осуществляется через собственный выпуск в реку Волга (фоновое содержание взвешенных веществ составляет 15 мг/л). По данным ведомственного контроля количество загрязняющих веществ, сброшенных с очистных сооружений предприятия за год отражено в табл. 5.7, имеется разрешение на сброс некоторых загрязняющих веществ. Рассчитайте платежи.

Таблица 5.7.

Установленные нормативы и содержание загрязняющих веществ в сточных водах

№ п/п	Наименование ингредиента	Фактический сброс (т/год)	Установленный норматив сброса (т/год)	Установленный лимит (т/год)	Базовая ставка платы (руб./т)

1	Взвешенные вещества	320	180	190	-
2	Хлориды	70	150	250	0,9
3	Сульфаты	190	125	250	2,8
4	Азот аммонийный	1,85	0,8	1,5	551
5	Нитриты	0,3	0,1	0,4	3444
6	Нитраты	2,25	2,9	3,5	6,9
7	Нефтепродукты	21	10	35	27550
8	БПК п	150	100	120	91
9	СПАВ	0,44	отс	отс	552
10	Железо	0,1	0,5	0,6	2755
11	Медь	0,044	0,02	0,05	275481
12	Фосфаты	15	9	12	1378

Задача 5.13.

По данным статистической отчетности 2-тп (отходы) за год на предприятии образуется 1,2 т отходов 5 класса опасности, 3 т отходов 4 класса опасности, 100 кг отходов 2 класса опасности, последние размещаются на территории предприятия в специальной таре. Рассчитайте платежи, если нормативы платы за размещение 1 т 2 кл. составляет 745,4 руб., 4 кл. – 248,4 руб., 5 кл. – 0,4 руб.

Задача 5.14. На территории предприятия формируются следующие виды отходов (таблица 5.8). Рассчитать платежи.

Таблица 5.8

Лимиты и фактическое количество образующихся отходов

№ п/п	Класс отхода	Фактическое количество, т	Лимит, т	Базовая ставка
1	1 класса	0,200	0,150	1739,2
2	2 класса (размещены на территории предприятия)	1,850	2,00	745,4

Список литературы

1. Федеральный закон от 10.01.2002 г. №7-ФЗ «Об охране окружающей среды».
2. Федеральный закон от 21.07.1997 г. (в ред. От 10.01.2003 г.) №116-ФЗ «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».
3. Федеральный закон от 19.07.1998 г. № 111-ФЗ «О гидрометеорологической службе».
4. Федеральный закон от 30.03.1999 г. № 52-ФЗ «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения».
5. Федеральный закон от 24.07.1995 г. № 738-ФЗ «О защите населения и территорий от чрезвычайных происшествий техногенного и природного характера».
6. Закон РФ от 05.03.1992 г. № 2446-1 «О безопасности».
7. Федеральный закон от 10.01.2003 г. № 17-ФЗ «О железнодорожном транспорте в Российской Федерации».
8. Постановление Правительства РФ от 03.08.1992 г. № 545 (с изм. От 16.06.2000 г.) «Об утверждении порядка разработки и утверждения экологических нормативов выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую природную среду, лимитов использования природных ресурсов, размещения отходов».
9. Постановление Правительства РФ от 02.08.1992 г. № 600 «О Единой государственной автоматизированной системе контроля радиационной обстановки на территории Российской Федерации (ЕГАСКРО)».
10. Постановление Правительства РФ от 24.11.1993 г. № 1229 «О Единой государственной системе экологического мониторинга Российской Федерации (ЕГСЭМ)».
11. Постановление Правительства РФ от 06.10.1995 г. № 1146 «О введении социально-гигиенического мониторинга».

12. Постановление Правительства РФ от 28.08.1996 г. № 632 «Об утверждении порядка определения платы и ее предельных размеров за загрязнение окружающей природной среды, размещение отходов, другие виды вредного воздействия».

13. ГН 2.1.6.695-98. Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы.

14. ГН 2.1.6.696-98. Ориентировочные безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест. Гигиенические нормативы.

15. ГОСТ 17.2.1.01-76. Охрана природы. Атмосфера. Классификация выбросов по составу. (Изменен IV-80.).

16. ГОСТ 17.2.3.02-78. Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями.

17. ГОСТ 17.4.3.04-85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнений.

18. ГОСТ Р ИСО 14001. Экологический менеджмент. Требования и руководство по применению. Второе изд. 2004.

19. ГОСТ Р ИСО 9001:2008. Системы менеджмента качества. Требования

20. Государственный водный кадастр СССР. Раздел «Использование водных ресурсов». Минводхоз СССР.—М.: Союзводпроект, 1988.

21. РД 52.04.59-85. Требования к точности контроля промышленных выбросов. Методические указания.—Л.: Госкомгидромет, 1986.

22. РД 52.14.65-86. Этап обследования объекта. Организация и порядок проведения.

23. РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы.—Л.: Гидрометеиздат, 1991.

24. РД 52.04.306-92. Руководство по прогнозу

загрязнения воздуха. — СПб.: Гидрометеиздат, 1993.

25. СанПиН 4630-88. Санитарные правила и нормы охраны поверхностных вод от загрязнения.

26. СанПиН 2.1.6.1032-01. Гигиенические требования к обеспечению качества атмосферного воздуха населенных мест.

27. СанПиН 2.1.5.980-00. Гигиенические требования к охране поверхностных вод.

28. СанПиН 2.2.1/2.1.1.1031-01. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов.

29. СНИП 11-02-96. СНИП 11-102-97. Состав и общие технические требования при инженерно-экологических изысканиях для строительства.

30. Приказ Госкомэкологии России от 16.05.2000 г. № 372. «Положение об оценке воздействия намечаемой хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в Российской Федерации».

31. Приказ Министерства здравоохранения РФ от 10.09.1998 г. № 271) «О постановлении Правительства Российской Федерации от 30.06.1998 г. № 680 «Об утверждении Положения о государственной санитарно-эпидемиологической службе Российской Федерации и внесении изменения и дополнений в Положение о государственном санитарно-эпидемиологическом нормировании».

32. Инструкция по инвентаризации выбросов загрязняющих веществ в атмосферу.—М.: Госкомприрода, 1990.

33. Обобщенный перечень ПДК (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды рыбохозяйственных водоемов и приложения к нему. — М., 1990.

34. Положение о социально-гигиеническом мониторинге.

Постановление Правительства РФ от 06.10.1994 г. №1146//СЗ РФ. 1994. №25. Ст. 2711.

35. Положение об оценке воздействия намечаемой хозяйственной и иной деятельности на окружающую среду в Российской Федерации (введено в действие Приказом Госкомэкологии от 16.05.2000 г. № 372, зарегистрировано Минюстом РФ 04.07.2000 г. Пер. № 2302).

36. Положение о социально-гигиеническом мониторинге. Приложение к приказу Госсанэпиднадзора России от 24.11.1994 г. №145. Утверждено Постановлением Правительства РФ от 06.10.1994 г. № 1146.

37. Рекомендации по основным вопросам воздухоохранной деятельности (выбросов, установление нормативов ПДВ, контроль за соблюдением нормативов выбросов, выдача разрешения на выброс). — М., 1995.

38. Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. — Л.: Гидрометеоздат, 1987.

39. Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ. — М.: ИздАТ, 1999.

40. Методическое руководство по организации и проведению производственного контроля за загрязнением окружающей среды структурными подразделениями филиалов ОАО «РЖД»/ОАО «РЖД», Департамент безопасности движения и экологии. — М.: 2006. — 168 с.

41. Постановление Правительства РФ от 12 июня 2003 г. N 344. О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления (с изменениями от 1 июля 2005 г., 8 января 2009 г.).

42. Мельник М.А., Петров С.В., Семин А.В., Сухов Ф.И.,

Чурюкина С.В. Основы экологии на железнодорожном транспорте. - М.: МИИТ, 2011. – 230 с.

43. Н.А. Абрамова, И.Х. Никитина. ИСО 14001. Практика применения. Рисунки, схемы, примеры. Нижний Новгород: Изд-во «Вектор ТиС», 2003, 102 с.

44. Ю.А. Афанасьев, С.А. Фомин, В.В. Меньшиков и др. Мониторинг и методы контроля окружающей среды: Учеб. Пособие в двух частях. – М.: Изд-во МНЭПУ, 2001 – 337 с., ил.

45. Задачник по аналитической химии/Н.Ф. Клещев, Е.А. Алферов, Н.В. Базалей и др.; под ред. Н.Ф. Клещева. – М.: Химия, 1993. – 224 с.; ил.

46. Сборник вопросов и задач по аналитической химии. Под ред. В.П. Васильева. Учеб. пособие для вузов. М., «Высш. школа», 1976. - 216 с. с ил.

47. Буянова Е.С. Емельянова Ю.В. Сборник задач по дисциплине «Оптические методы анализа объектов окружающей среды и пищевых продуктов». – Екатеринбург.: Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 2008. – 82 с.

48. Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В. Задачи и вопросы по аналитической химии. — М.: Мир, 2001. — 267 с., ил.

49. Крешков А.П. Основы аналитической химии. — М.: Химия, 1971. — Т. 2. — С. 222-226. — 456 с.

50. Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. / Под ред. Ю.А. Золотова. – 3-е изд. перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 2004. – 503с: ил.

51. Н.В. Убаськина, С.Р. Масакбаева. Сборник задач по аналитической химии. Титриметрические и гравиметрические методы анализа. Для студентов химико-технологических, химических и нехимических специальностей – Павлодар.:Изд-во ПГУ, 2007.– 49 с.

52. В.И. Купаев, С.В. Рассказов, А.В. Семин. Наблюдение и оценка состояния окружающей среды на железнодорожном транспорте: Учебное пособие. – М.: Маршрут, 2006. – 390 с.

Приложения

Приложение 1

Таблица П 1.1

Пример шкалы значимости[43]

Юридический порог Превышение стандартов, установленных законом	Наивысшая значимость
Функциональный порог Неизбежные воздействия, приводящие к необратимому разрушению экосистем	Очень высокая значимость
Порог приемлемости Воздействия, нарушающие приемлемые местные нормы (социальные нормы и устои)	высокая значимость
Порог конфликта Воздействия, вызывающие конфликт между группами общества по поводу ресурса	Умеренная значимость
Порог предпочтений Воздействия, касающиеся предпочтений тех или иных групп	

Приложение 2

Таблица П2.1

Форма реестра природоохранных регламентов, относящихся к деятельности какого-либо предприятия

Номер документа	Наименование документа
1.	Законы в области охраны окружающей среды
2.	Документы различных министерств и ведомств
3.	Лицензии, разрешения
4.	Санитарные правила
5.	Санитарные нормы
6.	Государственные нормы
7.	СниП
8.	Международные стандарты
9.	ГОСТ Р ИСО
10.	ГОСТ Р
11.	ГОСТы

Приложение 3

Таблица П 3.1

Реестр экологических аспектов предприятий ОАО РЖД»

Технологический процесс, наименование оборудования	Экологический аспект (выброс сброс, образование отходов, и т.д.)	Воздействие на ОС (загрязнение, последствия)
1. Укрупненный вид работ (деятельности) – ремонт подвижного состава		
1.1 Работа вагонных депо		
Обмывка наружных поверхностей, рам тележек, колёсных пар, деталей автосцепки, тормоза, отопительной и водяной систем пассажирских вагонов при помощи струйных машин и обмывочных ванн	Взвешенные и органические вещества, нефтепродукты, синтетические моющие средства. Отходы – обтирочный материал	Загрязнение оборотной воды. Отсутствуют сбросы веществ 1 – 2 класса опасности и отходы 1 – 3 класса опасности
Окраска вагонов Оборудование для пневматического и безвоздушного распыления, ванны, сушильные камеры, система вентиляции	Испарения красителей и растворителей. Ароматические углеводороды, свинец	Загрязнение воздуха. В выбросах присутствуют вещества 1 – 2 класса опасности

<p>Мытье смотровых канав при окраске вагонов, демонтаже и ремонте колёсных пар, ремонте сцепки, тормоза, рам и кузовов вагонов</p>	<p>Взвешенные и органические вещества, нефтепродукты</p>	<p>Загрязнение оборотной воды. Образование загрязнённых поверхностных вод. В сбросах присутствуют вещества 1 – 2 класса опасности. Отходы 1 – 3 класса опасности отсутствуют</p>
<p>Вагоноборочный цех - расчистка поверхности вагонов от старой краски и ржавчины; - электросварочные работы на раме вагонов при ремонте бортов и тележек; - газосварочные и газорезочные работы с применением ацетилен; - продувка внутренней части вагона от пыли сжатым воздухом;</p>	<p>Пыль, содержащая окислы железа и старую краску. Сварочный аэрозоль, марганец, железо, оксид углерода. Фосфористый и мышьяковистый водород, оксид углерода. Пыль минерального происхождения</p>	<p>Загрязнение воздуха. Присутствуют выбросы веществ 1 – 2 класса опасности. Отходы 1 – 3 класса опасности отсутствуют. Имеются сбросы нетоксичных веществ</p>

<ul style="list-style-type: none"> - столярные работы внутри и снаружи вагона - остекление окон и резка стекла; - мойка наружной поверхности с применением керосина; - грунтовка и шпатлёвка вагонов 	<p>(уголь, глина и др.) Пыль древесная. Пыль силикатная. Пары керосина. Ксилол, толуол, бензол</p>	
--	--	--

Приложение 4

Таблица П. 4.1

Форма идентификации законодательных актов и других требований

Наименование выполняемого действия	Выполняют			
	кто	когда	На основании чего выполняется	Чем подтверждается выполнение
1. Идентификация требований законодательных актов и других требований				Перечень природоохранных регламентов, относящихся к деятельности (Приложение А)
<p>Источниками для идентификации требований законодательных актов и других требований и происходящих в них изменений являются:</p> <ul style="list-style-type: none"> - природоохранные органы; - органы Госсанэпиднадзора; - Госстандарт; - компьютерные базы данных (консультант плюс"); - СМИ 				
2. Управление перечнем				

природоохран ных регламентов				
3. Обеспечение законодательн ыми актами и другими требованиями: - НД (ГОСТы, МУ); - законы; - СП; - СН; - СНИПы, и т.д.				
4. Доведение до заинтересован ных лиц				
5. Хранение подлинников законодательн ых актов и других требований: - НД (ГОСТы, МУ); - законы; - СП; - СН; - СНИПы, и т.д.				

Приложение 5

Таблица П 5.1

Классификация и важнейшие характеристики методов
аналитических измерений, применяемых в мониторинге
загрязнения

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ					
1.1	Гравиметрия	1–10 мкг	0,1	Макрокомпоненты	Точны и надежны, но
1.2	Титриметрия	10^{-6} моль/л	1,0	Макро- и полумикрокомпоненты	длительны и низкочувствительны
2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ					
2.1	Полярография (вольтамперометрия)	10^{-5} – 10^{-3}	3	Следы металлов	Специфичны, но средней чувствительности
2.2	Физико-химическая (электро-, оптико- и т.д.) титриметрия	10^{-6} – 10^{-4}	0,3–1	Широкий круг соединений	Традиционно широко распространены
2.3	Молекулярная спектроскопия	10^{-7} – 10^{-3}	5–10	Микрокомпоненты (следы металлов),	Просты и довольно широко применяемы

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
	(фотометрия и спектрофотометрия в видимой и УФ области), хемилюминесценция			органические соединения	
2.4	Люминесцентные методы (спектрофлуориметрия и др.)	$10^{-8}-10^{-3}$	1–10	Микрокомпоненты (металлы и органические соединения)	Высококочувствительны
2.5	Кинетические методы (хронометрия, каталитиметрия)	$10^{-9}-10^{-4}$	10–50	Ультрамикрочастицы (металлы и органические в-ва)	Особо чувствительны, но не точны
2.6	Радиометрия	$10^{-8}-10^{-3}$	1–10	Следы элементов и органических	Требуют специальных

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
				ихсоединений	условий работы и техники
2.7	Рентгенофлуоресцентная спектрометрия	$10^{-3}-10^{-2}$	1–2	Полумикрокомпоненты в почвах	безопасности (ТБ)
3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ					
3.1	Инфракрасная спектроскопия	$10^{-3}-10^{-2}$	5–10	Органические вещества, газы	Высокоспецифичны
3.2	Атомно-абсорбционная спектроскопия	$10^{-7}-10^{-5}$	5–10	Переходные металлы	Технически сложны, но высоко селективны
3.3	Атомно-флуоресцентная спектроскопия	$10^{-9}-10^{-6}$	5–10	Щелочные, щелочноземельные и переходные металлы	Высококочувствительны
3.4	Нейтронноактивный анализ	до 10^{-7}	2–10	Многие элементы и органические соединения	Требуют специальных условий работы (ТБ)

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
3.5	Ядерный и электронный магнитный резонанс	10^{-3}	1–5	Макрокомпоненты	Специфичны, но низкочувствительны
3.6	Масс-спектрометрия	10^{-7} – 10^{-4}	0,5–20	Следы элементов	Точны и особенно высокочувствительны
4. БИОЛОГИЧЕСКИЕ И БИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ					
4.1	Биологические, (биоиндикация, органолептические)	высокочувствительны	Качественное обнаружение	Биологически активные вещества	Специфичны и высокочувствительны, не количественны
4.2	Ферментативные	10^{-9} – 10^{-4}	1–20	Ультрамикрочастицы (металлы и органика)	Высокочувствительны, но длительны
4.3	Иммуноферментные	10^{-10} – 10^{-5}	10–40	Ультрамикрочастицы	Особо чувствительны и избирательны

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
5. ГИБРИДНЫЕ (СМЕШАННЫЕ) МЕТОДЫ					
5.1	Экстракционные (в сочетании с физико-химическими методами)	10^{-9} – 10^{-6}	10–30	Следы различных соединений на загрязненном фоне	Высоко чувствительны, специфичны, но длительны
5.2	Газовая хроматография	10^{-3} – 10^{-2}	5–10	Органические соединения	Высокоспецифичны, очень широко применимы для анализа органических соединений и
5.3	Жидкостная и газожидкостная хроматография	10^{-7} – 10^{-4}	2–20	Органические вещества	смесей, но иногда очень длительны
5.4	Хромато-масс-спектрометрия	10^{-10} – 10^{-5}	1–20	Следы элементов и органических соединений	Особо высокочувствительны, точны и избирательны

№	Аналитический метод	Предел обнаружения, %	Точность, %	Определяемые компоненты (основные)	Примечания
					но самые дорогие

Приложение 6

Таблица П.6.1

Приближенные значения коэффициента активности ионов

Ионная сила раствора	Коэффициенты активности для ионов с зарядом					
	1	2	3	4	для H^+	для OH^-
0	1	1	1	1	1	1
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56	0,98	0,98
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45	0,97	0,97
0,005	0,93	0,74	0,51	0,30	0,95	0,95
0,01	0,90	0,66	0,39	0,19	0,92	0,92
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10	0,90	0,89
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04	0,88	0,85
0,1	0,76	0,33	0,084	0,01	0,84	0,81
0,2	0,70	0,24	0,041	0,03	0,83	0,80
0,5	0,62	0,15	0,014	0,0005		

Таблица П 6.2

Стандартные окислительные потенциалы E⁰ относительно нормального водородного электрода (при 25 °С)

n – число участвующих в реакции электронов

Элементы	Высшая степень окисления	n	Нижшая степень окисления	E ⁰ , В
Ag	Ag ⁺	+e ⁻	Ag ↓	0,80
Ag Br ↓		+e ⁻	Ag ↓ + Br ⁻	0,07
	Ag Cl ↓	+e ⁻	Ag ↓ + Cl ⁻	0,22
	Ag I ↓	+e ⁻	Ag ↓ + I ⁻	-0,15
	Ag ₂ O + H ₂ O	+2e ⁻	2Ag + 2OH ⁻	0,34
As	H ₃ AsO ₄ + 2H ⁺	+2e ⁻	HAso ₂ + 2H ₂ O	0,56
	AsO ₄ ³⁻ + 2H ₂ O	+2e ⁻	AsO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	-0,72
Bi	BiCl ₄ ⁺	+3e ⁻	Bi + 4Cl ⁻	0,16
Br	Br ₂	+2e ⁻	2Br ⁻	1,09
	2BrO ₃ ⁻ + 12H ⁺	+10e ⁻	Br ₂ + 6H ₂ O	1,52
	2BrO ₃ ⁻ + 6H ₂ O	+10e ⁻	Br ₂ + 12OH ⁻	0,50
	2BrO ₃ ⁻ + 6H ⁺	+6e ⁻	Br ⁻ + 3H ₂ O	1,45
	BrO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	+6e ⁻	Br ⁻ + 6OH ⁻	0,61

Продолжение Таблицы П 6.2

Элементы	Высшая степень окисления	n	Нижшая степень окисления	$E^{\circ}, В$
C	$C_6H_4O_2 + 2H^+$ (хинон)	$+2e^-$	$C_6H_4(OH)_2$ (гидрохинон)	0,70
	$HCOOH + 2H$	$+2e^-$	$HCHO + H_2O$	-0,01
	$HCOO^- + 2H_2O$	$+2e^-$	$HCHO + 3OH^-$	-1,07
	$CO_2 \uparrow + 2H^+$	$+2e^-$	$CO \uparrow + H_2O$	-0,12
Ce	Ce^{4+}	$+e^-$	Ce^{3+}	1,74
	$CeCl_6^{2-}$	$+e^-$	$Ce^{3+} + 6Cl^-$	1,28
	$CeClO_4^{2-}$	$+e^-$	$Ce^{3+} + 6ClO_4^-$	1,70
	$Ce(SO_4)_3^{2-}$	$+e^-$	$Ce^{3+} + 3SO_4^{2-}$	1,44
Cl	Cl_2	$+2e^-$	$2Cl^-$	1,36
	$ClO_3^- + 6H^+$	$16e^-$	$Cl^- + 3H_2O$	1,45
	$2ClO_3^- + 12H^+$	$+10e^-$	$Cl_2 + 6H_2O$	1,47
	$ClO_3^- + 3H_2O$	$+6e^-$	$Cl^- + 6OH^-$	0,63
	$ClO_4^- + 8H^+$	$+8e^-$	$Cl^- + 4H_2O$	1,38
	$ClO_4^- + 4H_2O$	$+8e^-$	$Cl^- + 8OH^-$	0,56
	Cr^{3+}	$+e^-$	Cr^{2+}	0,41
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+6e^-$	$2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33
	$CrO_4^{2-} + 4H_2O$	$+3e^-$	$Cr(OH)_3 + 5OH^-$	-0,13
Cu	Cu^{2+}	$+2e^-$	$Cu \downarrow$	0,35
	Cu^+	$+e^-$	$Cu \downarrow$	0,53
	Cu^{2+}	$+e^-$	Cu^+	0,16
	$Cu^{2+} + I^-$	$+e^-$	$CuI \downarrow$	0,86
	$Cu(NH_3)_4^{2+}$	$+e^-$	$Cu(NH_3)_2^+ + 2NH_3$	-0,01
Fe	Fe^{3+}	$+e^-$	Fe^{2+}	0,77
	$Fe(CN)_6^{3-}$	$+e^-$	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
	Fe_3O_4	$+2e^-$	$3Fe^{2+} + 4H_2O$	1,21
H	$2H^+$	$+2e^-$	$H_2 \uparrow$	0,000
	$H_2O_2 + 2H^+$	$+2e^-$	$2H_2O$	1,77
	$HO_2^- + H_2O$	$+2e^-$	$3OH^-$	0,88
Hg	$2Hg^{2+}$	$+2e^-$	Hg_2^{2+}	0,91
	Hg_2^{2+}	$+2e^-$	$2Hg \downarrow$	0,79
	$HgCl_2$	$+2e^-$	$2Hg \downarrow + 2Cl^-$	0,27
I	I_2	$+2e^-$	$2I^-$	0,54
	I_3	$+2e^-$	$3I^-$	0,55
	$2IO_3^- + 12H^+$	$+10e^-$	$I_2 + 6H_2O$	1,19
	$IO_3^- + 6H^+$	$+6e^-$	$I^- + 3H_2O$	1,08
Mn	$MnO_2 \downarrow + 4H^+$	$+2e^-$	$Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
	$MnO_4^- + 2H_2O$	$+2e^-$	$MnO_2 \downarrow + 4OH^-$	0,60
	$MnO_4^- + 8H^+$	$+5e^-$	$Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
N	$HNO_2 + H^+$	$+e^-$	$NO \uparrow + H_2O$	0,98
	$NO_3^- + 4H^+$	$+3e^-$	$NO \uparrow + 2H_2O$	0,96

Продолжение Таблицы П 6.2

Элементы	Высшая степень окисления	n	Нижшая степень окисления	$E^{\circ}, \text{В}$
O	$\text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}^+$	$+4e^-$	$2\text{H}_2\text{O}$	1,23
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	$+4e^-$	4OH^-	0,40
	$\text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	H_2O_2	0,68
	$\text{O}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$\text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,08
Pb	$\text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,46
	$\text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$	$+2e^-$	$\text{PbSO}_4 \downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$	1,69
S	$\text{S} \downarrow + 2\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{H}_2\text{S} \uparrow$	0,14
	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$	$+2e^-$	$2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,09
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$+2e^-$	2SO_4^{2-}	2,0
Sn	Sn^{4+}	$+2e^-$	Sn^{2+}	-0,14
	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-}$	$+2e^-$	$\text{HSnO}_2^- + 3\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$	-0,93
Ti	TiO_2	$+e^-$	$\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	+0,1
Tl	Tl^{3+}	$+2e^-$	Tl^+	1,28
V	VO^{2+}	$+e^-$	VO^+	-0,044
	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+$	$+2e^-$	$\text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,26
	$\text{H}_2\text{VO}_4^- + 4\text{H}^+$	$+e^-$	$\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	+1,31
Zn	Zn^{2+}	$+2e^-$	$\text{Zn} \downarrow$	-0,7628
	$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$	$+2e^-$	$\text{Zn} \downarrow + 4\text{OH}^-$	-1,216
	$\text{ZnO}^{2+} + 2\text{H}^+$	$+4e^-$	$\text{Zn} \downarrow + \text{H}_2\text{O}$	-1,57

Приложение 7

Справочные материалы для определения платы за загрязнения окружающей среды (из постановления Правительства Российской Федерации от 12.06.2003 № 344)

Таблица П 7.1

Нормативы платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными источниками

Наименование загрязняющих веществ		Нормативы платы за выброс 1 тонны загрязняющих веществ (рубли)	
		в пределах установленных допустимых нормативов выбросов	в пределах установленных лимитов выбросов
1	Азота диоксид	52	260
2	Азота оксид	35	175
3	Акролеин	68	340
4	Акрилонитрил	68	340
5	Альдегид пропионовый	205	1025
6	Альдегид масляный	137	685
7	Алюминия окись	52	260
8	Аммиак	52	260
9	Амины алифатические	683	3415

10	Аммиачная селитра	7.5	37.5
11	Ангидрид малеиновый (пары аэрозоль)	40	200
12	Ангидрид серный (серы триоксид)	21	105
13	Ангидрид сернистый (серы диоксид)	40	200
14	Ангидрид уксусный	68	340
15	Ангидрид фталевый (пары, аэрозоль)	21	105
16	Ангидрид фосфорный	41	205
17	Анилин	68	340
18	Ацетон	6.2	31
19	Ацетальдегид (уксусный альдегид)	205	1025
20	Ацетофенон (метилфенилкетон)	683	3415
21	Барий углекислый (в пересчете на барий)	513	2565
22	Белок пыли белково- витаминого концентрата (БВК)	2049	10245
23	Бенз(а)пирен (3,4- бензпирен)	2 049 801	10 249 005
24	Бензин (нефтяной, малосернистый в пересчете на углерод)	1,2	6
25	Бензин сланцевый (в пересчете на углерод)	41	205
26	Бензол	21	105
27	1,3-Бутадиен	2,5	12,5
28	Бутилацетат	21	105

29	Бутил хлористый	30	150
30	Бор аморфный	205	1025
31	Бром	52	260
32	Бензил хлористый (бензилхлорид)	41	205
33	Ванадия пятиоксид	1025	5125
34	Взвешенные твердые вещества (нетоксичные соединения, не содержащие полициклических ароматических углеводородов, металлов и их солей, диоксида кремния)	13,7	68,5
35	Винил ацетат	13,7	68,5
36	Винил хлористый	410	2050
37	Водород бромистый	21	105
38	Водород мышьяковистый (арсин)	1025	5125
39	Водород фосфористый (фосфорин)	2050	10250
40	Водород хлористый (соляная кислота)	11,2	56
41	Водород цианистый (водорода цианид, синильная кислота)	205	1025
42	Вольфрам, вольфрама карбид, силицид	21	105
43	Гексаметилендиамин	2050	10250

44	Гексан	0,05	0,25
45	Гексахлорциклогексан (гексахлоран)	68	340
46	Диоксан (диокись этилена)	30	150
47	Дифенилметандиизоци анат	2050	10250
48	Диметиламин	410	2050
49	4,4-Диметилдиоксан- 1,3	513	2565
50	0, 0-Диметил-0-(4- нитрофенил) тиофосфат	257	1285
51	0, О-Диметил-0-(1- окси-2,2,2- трихлорэтил) фосфонат (хлорофос)	103	515
52	Диметилсульфид	26	130
53	Диметилформамид	68	340
54	Динил (смесь 25% дифенила и 75% дифенилоксида)	205	1025
55	Дихлорфторметан (фреон-12)	0,2	1
56	Дибутилфталат	21	105
57	Дивинилбензол	513	2565
58	Диоктилфталат	103	515
59	Дихлорпропан	11,2	56
60	Диэтиламин	41	205
61	Дихлорэтан	2,5	12,5
62	Диэтилбензол	410	2050
63	Диэтиловый эфир	3,7	18,5

64	Диэтилртуть (в пересчете на ртуть)	6833	34165
65	Железа диоксид (в пересчете на железо)	52	260
66	Железа трихлорид (в пересчете на железо)	513	2565
67	Железа сульфат (в пересчете на железо)	293	1465
68	Золы углей: березовских, назаровских, ангренских, донецких, подмосковных, экибастузских, карагандинских)	103	515
69	Золы углей кузнецких	7	35
70	Зола сланцевая	21	105
71	Изопропиламин	205	1025
72	Изопрен	52	260
73	Изобутилен (2-метилпропен)	21	105
74	Изопропилбензол (кумол)	147	735
75	Кадмий (оксид кадмия, в пересчете на кадмий)	6833	34165
76	Кальция оксид	7,5	37,5
77	Канифоль (флюс канифольный активированный)	5	25
78	Калия оксид	21	105

79	Капролактam	35	175
80	Керосин	2,5	12,5
81	Кислота азотная	13,7	68,5
82	Кислота акриловая	52	260
83	Кислота валериановая	205	1025
84	Кислота капроновая	410	2050
85	Кислота масляная	205	1025
86	Кислота борная	103	515
87	Кислота ортофосфорная	103	515
88	Кислота пропионовая	137	685
89	Кислота себациновая	26	130
90	Кислота серная	21	105
91	Кислота терефталевая	2050	10250
92	Кислота уксусная	35	175
93	М-Крезол	103	515
94	Кремния диоксид	41	205
95	Кобальт металлический	2050	10250
96	Кобальта оксид	2050	10250
97	Ксилол (смесь изомеров о-, м-, п-)	11,2	56
98	Ксилидины (диметиламинобензолы) (мета-, орто- и параизомеров)	171	855
99	Магния оксид	41	205

100	Марганец и его неорганические соединения (в пересчете на диоксид марганца)	2050	10250
101	Меди сульфат хлорид (в пересчете на медь)	2050	10250
102	Медь (оксид меди, в пересчете на медь)	1025	5125
103	Мышьяк и его неорганические соединения	683	3415
104	Мезидин	683	3415
105	Метил хлористый (метила хлорид)	35	175
106	Метан	0,05	0,2
107	Метилаль	13,7	68,5
108	Метилен хлористый (метилена хлорид)	0,2	1
109	Метилмеркаптан	20498	102 490
110	альфа-Метилстирол	52	260
111	Метилэтилкетон	21	105
112	Метилловый эфир метакриловой кислоты (метилметакрилат)	205	1025
113	Натр едкий (гидрат оксида натрия, гидроксид натрия)	205	1025
114	Натрия оксид	205	1025

115	Натрия карбонат (сода кальцинированная)	52	260
116	Нафталин	683	3415
117	бета-Нафтол	342	1710
118	альфа-Нафтахинон	410	2050
119	Никель металлический	2050	10250
120	Никеля оксид (в пересчете на никель)	2050	10250
121	Никель, растворимые соли	10249	51 245
122	Нитробензол	257	1285
123	Озон	68,3	341,5
124	Олова хлорид (в пересчете на олово)	41	205
125	Пентан	0,08	0,4
126	Перхлорбензол	683	3415
127	Пропилен	0,6	3
128	Пропилена окись	26	130
129	Пропиленхлоргидрин	205	1025
130	Пиридин	26	130
131	Пыль древесная	13,7	68,5
132	Пыль извести и гипса	13,7	68,5
133	Пыль каменноугольная	13,7	68,5
134	Пыль коксовая и агломерационная	41	205
135	Пыль лубяная, хлопчатобумажная, хлопковая, льняная	41	205
136	Пыль шерстяная, пуховая, меховая	68	340

137	Пыль неорганическая, содержащая диоксид кремния в процентах: выше 70 процентов (динас и др.)	41	205
	70—20 процентов (цемент, оливин, апатит, глина, шамот каолиновый)	21	105
	ниже 20 процентов (доломит, слюда, тальк и др.)	13,7	68,5
138	Пыль стекловолокна	35	175
139	Пыль стеклопластика	35	175
140	Пыль пресс-порошков	21	105
141	Пыль цементных производств	103	515
142	Пыль катализатора	41	205
143	Соединения ртути (в пересчете на ртуть)	6833	34165
144	Ртуть металлическая	6833	34 165
145	Растворитель древесноспиртовой марки А	17,4	87,0
146	Сажа	41	205
147	Свинец сернистый	1206	6030
148	Свинец и его соединения, кроме тетраэтилсвинца (в пересчете на свинец)	6833	34 165
149	Сероводород	257	1285

150	Сероуглерод	410	2050
151	Синтетические моющие средства	205	1025
152	Скипидар	2,5	12,5
153	Спирт амиловый	205	1025
154	Спирт бутиловый (бутанол)	21	105
155	Спирт диацетоновый	7,5	37,5
156	Спирт изобутиловый	21	105
157	Спирт изооктиловый	13,7	68,5
158	Спирт изопропиловый (пропанол-2)	3,7	18,5
159	Спирт метиловый (метанол)	5	25
160	Спирт этиловый (этанол)	0,4	2
161	Стирол	1025	5125
162	Теллура диоксид	4100	20500
163	Тетраэтилсвинец	51245	256 225
164	О-Толуидин	82	410
165	Тетрагидрофуран	11,2	56
166	Тетрахлорэтилен (перхлорэтилен)	35	175
167	Титана диоксид	5	25
168	Толуилендиизоцианат	103	515
169	Толуол	3,7	18,5
170	Трихлорметан (хлороформ)	68	340
171	1,1,1 –Трихлорэтан (метилхлороформ)	11,2	56
172	Трихлорэтилен	2,5	12,5
173	Триметиламин	13,7	68,5

174	Трихлорбензол	257	1285
175	Триэтаноламин	52	260
176	Триэтиламин	15	75
177	Уайт-спирит	2,5	12,5
178	Летучие низкомолекулярные углеводороды (пары жидких топлив, бензилов и др.) по углероду	1,2	6
179	Углерода окись (углерода оксид)	0,6	3
180	Углерод четырёххлористый	3,7	18,5
181	Фенол	683	3415
182	Формальгликоль (диоксолан-1,3)	0,4	2
183	Фтор трихлорметан (фреон-11)	0,2	1
184	Формальдегид	683	3415
185	Фтора газообразные соединения	410	2050
186	Фтористые соединения, хорошо растворимые (гексафторид натрия, фторид натрия)	205	1025
187	Фтористые соединения, плохо растворимые (гексафторалюминат натрия, кальция)	68	340

	фторид и алюминия фторид)		
188	Фосген	683	3415
189	Фурфурол	41	205
190	Хлор	68	340
191	М-Хлоранилин	205	1025
192	Хлорбензол	21	105
193	Хлоропрен	1025	5125
194	Хром (Сг<5+)	1366	6830
195	П-Хлорфенол	205	1025
196	Циклогексан	1,2	6
197	Циклогексанол	35	175
198	Циклопентан	21	105
199	2,5-Циклогександиен-1,4-диондиоксим	21	105
200	Цинка оксид (цинка окись)	41	205
201	Хлорэтил (этил хлористый)	11,2	56
202	Циклогексанон	52	260
203	Эпихлоргидрин	11,2	56
204	Этиленамин	2050	10250
205	Этилацетат	21	105
206	Этилбензол	103	515
207	Этиленимин	0,6	3
208	Этилена окись	68	340
209	Этиленгликоль	2,5	12,5
210	Этиленхлоргидрин	205	1025

Выбросы загрязняющих веществ рассчитываются в тоннах в год. Для определения платы за природопользование полученные данные необходимо по каждому из загрязнителей умножить на

нормативное значение платы за выбросы загрязняющих веществ в атмосферу, гидросферу и т.д. Общая плата за загрязнение окружающей среды для предприятия суммируется по всем видам загрязняющих веществ.

Таблица П 7.2

Нормативы платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ передвижными источниками (для различных видов топлива) в рублях

Вид топлива		Единица измерения	Нормативы платы за 1
1	Бензин неэтилированный	Тонна	1,3 1
2	Дизельное топливо	Тонна	2,5
3	Керосин	Тонна	2,5
4	Сжатый природный газ	тысяча куб. метров	1,2
5	Сжиженный газ	Тонна	1,2

Таблица П 7.3

Нормативы платы за сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты в рублях

Наименование загрязняющих веществ	Нормативы платы за сброс 1 тонны загрязняющих веществ	
	в пределах установленных допустимых нормативов сбросов	В пределах установленных лимитов сбросов

1	Азот аммониевых соединений	689	3445
2	Алкилсульфонаты натрия (на основе керосина)	552	2760
3	Алкилсульфонаты – СПАВ	551,6	2758
4	Алюминий (Al^{3+})	6887	34435
5	Аммиак (по азоту)	5510	27550
6	Анилин	2 754 809	13774045
7	Ацетон	5510	27550
8	Бензол	552	2760
9	Бор (по B^{3+})	16205	81 025 ,
10	Бор (по B^{3+} , для морских водоемов)	27	135
11	Висмут	2755	13 775
12	Ванадий	275481	1377405
13	Взвешенные вещества	366	1830
14	Вольфрамат (соли вольфрамовой кислоты)	344 352	1 721 750
15	Гидразингидрат	1 101 924	5 509 620
16	Глицерин	276	1380
17	Декстрин (смесь полисахаридов)	276	1380
18	1,2-Дихлорэтан	2755	13775
19	Диссолван 4411 (полиоксипропиленгликоль)	307	1535

20	Железо, включая хлорное железо (по Fe)	55096	275480
21	Изопрен (2-метилбута-1,3-диен)	27548	137740
22	Кадмий	55096	275 480
23	Калий (K ⁺)	6,2	31
24	Кальций (Ca ²⁺)	1,2	6
25	Капролактam	27548	137 740
26	Краситель органический прямой бирюзовый светопрочный К	6887	34435
27	Краситель органический хромовый черный О	9183	45915
28	Краситель органический кислотный черный С	5510	27550
29	Краситель органический прямой черный З	1378	6890
30	Ксантогенат бутиловый натриевый	9183	45915
31	Ксилол (смесь изомеров)	5510	27550
32	Кобальт (Co ²⁺)	27548	137 740
33	Латекс БС-85М	552	2760
34	Латекс СКН-40ИХМ	2755	13775

35	Латекс сополимера винилиденхлорида, винилхлорида, бутилакрилата и итаконовой кислоты ВД ВХ БАИк 63Е-ПАЛ	27548	137 740
36	Лимонная кислота	276	1380
37	Магний (Mg^{2+})	7,5	37,5
38	Марганец (Mn^{2+})	27548	137 740
39	Масло соляровое	27548	137 740
40	Масло легкое талловое (ТУ-81-05-100-70)	2755	13 775
41	Медь (Cu^{2+})	275481	1 377405
42	Метанол	2755	13 775
43	Моноэтаноламин	27548	137 740
44	Молибден	229 568	1 147840
45	Мочевина	3,7	18,5
46	Мышьяк	5510	27550
47	Натрий (N^{3+})	2,5	12,5
48	Нефть и нефтепродукты	5510	27550
49	Нефтяной сульфонат натрия	2755	13775
50	Никель (Ni^{2+})	27548	137 740
51	Нитрат-ион	31	155
52	Нитрит-ион	13775	68875
53	Олово (Sn^{2+})	417	2085
54	Олово (Sn^{4+})	27548	137 740

55	ОЖК- оксиэтилированные жирные кислоты	71	355
56	ОН- 7 флотореагент	918	4590
57	ОН- 10 флотореагент	552	2760
58	Пигмент железоокисный желтый	2755	13775
59	Пигмент железоокисный красный (марка КБ)	552	2760
60	Пиридин	27548	137 740
61	Роданиды	2755	13775
62	Ртуть (Hg^{2+})	27548091	137740455
63	Рубидий (Rb^{+})	2755	13775
64	Свинец (Pb^{2+})	2755	13775
65	Селен	172 176	860 880
66	Скипидар	1378	6890
67	Стирол	2755	13775
68	Сероуглерод	276	1380
69	Сульфат-ион (сульфаты)	2,5	12,5
70	Сульфид-ион (сульфиды)	27548091	137740455
71	Сульфит-ион (сульфиты)	145	725
72	Сурьма	5510	27550
73	Таннины	27,3	136,5
74	Тетраэтилсвинец	27548091	137740455
75	Тиомочевина	276	1380
76	Толуол	552	2760
77	Трилон-Б	552	2760

78	Фенол	275481	1377405
79	Флотореагент таловый	5510	27550
80	Фосфаты (по Р)	1378	6890
81	Формальдегид	2755	13 775
82	Фосфор треххлористый	2755	13 775
83	Фосфор пятихлористый	2755	13 775
84	Фтор (F ⁻)	368	1840
85	Фурфурол	27 548	137 740
86	Хлор свободный (хлор активный) (Cl ⁻)	27548091	137740455
87	Хлориды (Cl ⁻)	0,9	4,5
88	Хром (Cr ³⁺)	55100	275 500
89	Хром (Cr ⁶⁺)	192850	964 250
90	Цинк (Zn ²⁺)	27548	137 740
91	Цезий (Cs ⁺)	276	1380
92	Цианиды	5510	27550
93	Этиленгликоль Пестициды (по действующим веществам):	1102	5510
94	Атразин	55096	275480
95	Бентазон	196	980
96	Глифосфат	275481	1377405
97	Десметрин	550 962	2 754 810
98	Дельта-Метрин	137740456 0	6 887 022 800
99	Диазинон	27548091	137740455
100	Дикват	640 654	3 203 270
101	Дифлубензурон	688 702	3443510

102	Дихлорпрол	445	2225
103	ДДТ	27548091	137740455
104	Каптан	459 136	2 295 680
105	Квартазин	275481	1 377405
106	Краснодар 1	27548	137 740
107	Ленацил	688 702	34435 10
108	Лямбдацигалотрин	13 774 045 600	68 870 228 000
109	Малатион	27 548 091	137 740 455
110	Металаксил	27548	137 740
111	Метолахлор	1 252 187	6 260 935
112	Метрибузин	275480912	1377404560]
113	Мивал	276	1380
114	Молинат	393 545	1 967 725
115	Нитрафен	3061	15305
116	Перметрин	16 204 759	81 023 795
117	Пиримикарб	393 545	1 967 725
118	Пиримифосметил	27548091	137740455
119	Прометрин	5510	27550
120	Пропаргит	68871	344 355
121	Пропиконазол	4 591 348	22 956 740
122	Тиабендазол	550 962	2754810
123	Тиобенкарб	1377405	6 887 025
124	Тирам	27 548 091	137740455
125	Токсафен	27548091	137740455
126	Триадименол	229 568	1 147840
127	Триадимефон	196 772	983 860
128	Триаллат	787 088	3 935 440
129	Трихлорацетат натрия	7871	39355
130	Трифлуралин	918 270	4 591 350

131	Фенфалерат	2 295 674 267	11478371335
132	Фенитротион	2 754 809 120	13 774 045 600
133	Фенмедифан	4 591 348	22 956 740
134	Фентион	27 548 091	137 740 455
135	Флуазифоп-II-бутил	275481	1377405
136	Фозалон	9 182 698	45913490
137	Хлоридазон	27548	137 740
138	Хлорпирифос	27 548 091	137 740 455
139	Циклоат	2 754 809	13 774 045
140	Циперметрин	2 754 809 120	13 774 045 600
141	Эндосульфан	11977431	59887155
142	ЭПТЦ	3443511	17 217555

Примечание. При оценке сброса загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты по биохимической потребности в кислороде (БПКполн) и сухому остатку нормативы платы в пределах установленных допустимых нормативов сбросов и в пределах установленных лимитов сбросов применяются соответственно в следующих размерах (рублей за тонну): по БПКполн - 91 и 455, по сухому остатку - 0,2 и 1.

Таблица П7.4

Нормативы платы за размещение отходов производства и потребления в рублях

Вид отходов (по классам опасности для окружающей среды)	Единица измерения	Нормативы платы за размещение 1 единицы
---	-------------------	---

			измерения отходов в пределах установлен ных лимитов размещения отходов*
1	Отходы I класса опасности (чрезвычайно опасные)	тонна	1739,2
2	Отходы II класса опасности (высокоопасные)	тонна	745,4
3	Отходы III класса опасности (умеренно опасные)	тонна	497
4	Отходы IV класса опасности (малоопасные)	тонна	248,4
5	Отходы V класса опасности (практически неопасные): добывающей промышленности перерабатывающей промышленности	тонна куб. метр	0,4 15

Нормативы платы за размещение отходов производства и потребления в пределах установленных лимитов применяются с использованием: коэффициента 0,3 при размещении отходов на специализированных полигонах и промышленных площадках, оборудованных в соответствии с установленными требованиями и расположенных в пределах промышленной зоны источника негативного воздействия; коэффициента 0 при размещении в соответствии с установленными требованиями отходов, подлежащих временному накоплению и фактически использованных (утилизированных) в течение 1 года с момента

размещения в собственном производстве в соответствии с технологическим регламентом или переданных для использования в течение отчетного периода либо 1 года с момента образования отходов.

Таблица П7.5

**Коэффициенты, учитывающие экологические факторы
(состояние атмосферного воздуха и почвы), по территориям
экономических районов Российской Федерации**

Экономические районы Российской Федерации	Значение коэффициента	
	для атмосферного воздуха*	для почвы**
Северный	1,4	1,4
Северо-Западный	1,5	1,3
Центральный	1,9	1,6
Волго-Вятский	1Д	1,5
Центрально-Черноземный	1,5	2
Поволжский	1,9	1,9
Северо-Кавказский	1,6	1,9
Уральский	2	1,7
Западно-Сибирский	1,2	1,2
Восточно-Сибирский	1,4	1,1
Дальневосточный	1	1,1
Калининградская область	1,5	1,3

Таблица П7.6

**Коэффициенты, учитывающие экологические факторы
(состояние водных объектов), по бассейнам морей и рек**

Бассейны морей и рек	Значение коэффициента
Бассейн Балтийского моря	
Бассейн р. Невы Республика Карелия Ленинградская область Новгородская область Псковская область Тверская	1,13 1,51 1,14 1,12 1,51 1,04

область Город Санкт-Петербург Прочие реки бассейна Балтийского моря	
--	--

Приложение 8

Таблица П 8.1

Предельно допустимые концентрации веществ, загрязняющих атмосферный воздух

Наименование вещества	Нормативное значение определяемого показателя, мг
1	2
1. Ацетон	ПДК _{мах.раз.} * ¹⁾ – 0,35
2. Аммиак	ПДК _{мах.раз.} – 0,2
3. Азотная кислота	ПДК _{мах.раз.} – 0,4
4. Бутиловый спирт	ПДК _{мах.раз.} – 0,1
5. Бензол	ПДК _{мах.раз.} -1,5
6. Бензин нефтяной сланцевый	ПДК _{мах.раз.} – 5,0 0,05
7. Бенз(а)пирен	ПДК _{с.с.} * ²⁾ - 1,0Нг/м ³
8. Бутилацетат	ПДК _{мах.раз.} – 0,1
9. Водород фтористый	ПДК _{мах.раз.} – 0,02
10. Водород хлористый	ПДК _{мах.раз.} – 0,2
11. Водород цианистый	ПДК _{с.с.} - 0,01
12. Диоксид азота	ПДК _{мах.раз.} – 0,085
13. Диоксид серы	ПДК _{мах.раз.} – 0,5
14. Изопропиловый спирт	ПДК _{мах.раз.} – 0,6
15. Ксилолы	ПДК _{мах.раз.} – 0,2
16. Керосин	ОБУВ* ³⁾ – 1,2
17. Марганец и его соединения	ПДК _{мах.раз.} -0,01
18. Метил-метакрилат	ПДК _{мах.раз.} -0,1
19. Оксид углерода	ПДК _{мах.раз.} -5,0
20. Оксид азота	ПДК _{мах.раз.} -0,4
21. Оксид хрома Cr ₂ O ₃	ОБУВ – 0,01

22. Оксид кремния SiO ₂	ОБУВ – 0,02
23. Оксид железа Fe ₂ O ₃	ПДКс.с. - 0,04
24. Оксид никеля	ПДКс.с.- 0,001
25. Оксид марганца	ПДКmax.раз. – 0,01
26. Оксид алюминия	ПДКс.с. - 0,01
27. Пыль металлическая абразивная	ПДКс.с. - 0,04 ОБУВ - 0,04
28. Пыль полипропиленовая	ОБУВ-0,1
29. Сажа	ПДКmax.раз. – 0,15
30. Серная кислота	ПДКmax.раз.- 0,3
31. Скипидар	ПДКmax.раз. – 2,0
32. Сольвент-нафта	ОБУВ - 0,2
33. Соединения ванадия	ПДКс.с. – 0,002
34. Соляная кислота	ПДКmax.раз. - 0,2
35. Стирол	ПДКmax.раз. – 0,04
36. Толуол	ПДКmax.раз. - 0,6
37. Трихлор-этилен	ПДКmax.раз. - 4,0
38. Уайт-спирит	ОБУВ-1,0
39. Углеводороды предельные	ПДКmax.раз.-1,0
40. Фенол	ПДКmax.раз.-0,01
41. Формальдегид	ПДКmax.раз. - 0,035
42. Фосфорная кислота	ОБУВ – 0,02
43. Фториды	ПДКmax.раз. – 0,03
44. Циклогексан	ПДКmax.раз.- 1,4
45. Циклогексанон	ПДКmax.раз. – 0,04
46. Этилбензол	ПДКmax.раз. – 0,02
47. Этиловый спирт	ПДКmax.раз. - 5,0
48. Этилацетат	ПДКmax.раз.-0,1
49. Этилцеллозольв	ОБУВ - 0,7

*1) ПДК_{тах.раз.} — предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в атмосферном воздухе максимально разовая [52].

* ПДК_{с.с.} — предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества в атмосферном воздухе средне-суточная [52].

* ОБУВ — ориентировочно безопасные уровни воздействия [52]

Таблица П 8.2

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования

Наименование показателя	Нормативное значение определяемого показателя*, мг/л
1. Водородный показатель рН	6,5-8,5
2. Взвешенные вещества (В.В.)	Увеличение В.В. не должно превышать 0,25 для хоз.-питьевого и 0,75 для культурно-бытового водопользования
3. Сухой остаток	1000
4. Нефтепродукты	0,1 (0,5)
5. Биохимическое потребление кислорода (БПК ₅)	3 — хозяйственно-питьевого; 6 — культурно-бытового водопользования
6. Бихроматная окисляемость (ХПК)	15,0 — хозяйст.-питьевого; 30,0 — культурно-бытового водопользования
7. Хлориды	350 (300)
8. Сульфаты	500 (100)
9. Фосфаты	3,5

10. Азот аммонийный	1,0 (0,5)
11. Азот нитритный	3,0 (0,08)
12. Азот нитратный	45,0 (40,0)
13. Железо общее	0,3 (0,1)
14. Железо ³⁺	0,3
15. Хром ⁶⁺	0,05 (0,02)
16. Хром ³⁺	0,5
17. Медь	1,0 (0,001)
18. Никель	0,1 (0,01)
19. Цинк	1,0 (0,01)
20. Фенол	0,001 (0,001)
21. Формальдегид	0,05 (0,25)
22. СПАВ (синтетические поверхностно-активные вещества) анионоактивные: Сульфонол НП-1; Алкилсульфонат неиногенные: Неонол ДФ9-12	0,5 (0,2) 0,5 (0,5) 0,1 (0,01)
* Нормативное значение определяемого показателя без скобок — предельно допустимая концентрация вредных веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения [82, 83]; в скобках — предельно допустимая концентрация вредных веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения [115]	

**Предельно допустимые концентрации веществ,
загрязняющих почву**

Наименование показателя	Нормативное значение определяемого показателя* ¹), мг/кг	На каких предприятиях определяются
1	2	3
1. Бензол	0,3	Депо, ППС, ШПЗ
2. Тoluол	0,3	Депо, ППС, ШПЗ
3. Ксилол	0,3	Депо, ППС, ШПЗ
4. Фенол	Сравнение с фоновым содержанием (в самом чистом месте)	Депо, ППС, ШПЗ, Станции
5. Нефтепродукты	Сравнение с фоновым содержанием (в самом чистом месте)	Депо, ППС, ШПЗ, Станции
6. Бензин	0,1	Депо, ППС, ШПЗ
7. Бенз(а)пирен	0,02	ШПЗ
8. Сернистые соединения	160,0	ШПЗ, станции
9. pH		ШПЗ, станции, депо
Тяжелые металлы * ²) 10. Ванадий	150	Депо, ППС, ШПЗ, станции

11. Кобальт (подвиж. формы)	при рН 4 300	Станции
12. Марганец	рН-5,1-6,0 400 рН > 6,0 500	ШПЗ, станции, депо
13. Медь подвижной Формы	3,0	ШПЗ, станции
14. Никель подвиж. Формы	4,0	ШПЗ, станции, депо
15. Свинец	32,0	Станции
16. Свинец подвиж. Формы	6,0	Станции
17. Хром	6,0	Станции, депо, ШПЗ
18. Цинк Удобрения:	23,0	Станции
19. Жидкие комплексные удобрения (ЖКУ) с добавкой Мп	80,0	Станции
20. Комплексные гранулированные азотно-калийные удобрения (КГУ)	120,0	Станции
21. ПАВ	0,2	Станции, НГС
22. Аммонийный азот	130	Станции, НГС
23. Нитраты	130	Станции, НГС
24. Хлориды (KCl)	560	Станции

*1) — значение из перечня ПДК и ОДК [139, 140].

*2) — выбор соответствующих показателей зависит от характера выбросов промышленных предприятия

Приложение 9

Таблица П 9.1

Физические свойства некоторых токсичных веществ

Название веществ	Химическая формула	Температура кипения, °С	Температура плавления, °С	Удельный вес, г/см ³
Закись азота	NO	– 88,5	–91,0	
Диоксид (двуокись) азота	NO ₂	21	–11,2	1,56 ¹
Оксид (окись) азота	N ₂ O ₃	– 151, 6	–163,6	
Диоксид (двуокись) серы	SO ₂	– 10,1	–75,46	1,460
Триоксид (трехокись) серы	SO ₃	44,8	16,8	
Сажа (углерод технический)	C			2,26
Оксид углерода (угарный газ)	CO	– 191, 5	– 205,02	
Акролеин		52,7	–87,7	1,25
Н–Амилоцетат		149, 2	–70,8	0,84
Аммиак	NH ₃	–36	–80	0,87

Ацетон	$\text{CH}_3\text{--COH}$	56,2 4	-95,35	0,681
Бензин (нефтяной) Бензин (сланцевый)	Смесь углеводоро дов		35– 195	0,790
Хлористый водород	HCl			0,7– 0,8
Гексахлоран	–	Смесь продуктов		
Хлор	Cl_2	– 34,1	-101	3,214
Тетраэтилсвинец	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{--}\text{CH}_2)_4$	200	–	1,65
Серовуглерод	CS_2	46,2	-111,9	1,26
Синильная кислота	HCN	25,7	13,3	0,687
Фенол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	182	43	1,07
Фосфин (фосфористый водород)	PH_3	– 87,4	-133,8	1,55
Гидразин	$(\text{CH}_3)_2\text{N--}\text{NH}_2$	113, 5	1,5	1,004
Окись этилена	$\text{CH}_2\text{--CH}_2$ \ / O	10,7	-112,5	0,871

Учебно-методическое издание

ЧУРЮКИНА СВЕТАНА ВАЛЕРЬЕВНА
СУХОВ ФИЛИПП ИГОРЕВИЧ
ПАШИНИН ВАЛЕРИЙ АЛЕКСЕЕВИЧ
АНУФРИЕВА СВЕТАНА МИХАЙЛОВНА

СБОРНИК ПРИМЕРОВ И ЗАДАЧ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ
СРЕДЫ. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ»

Учебно-методическое пособие к практическим занятиям
