

МЕТОДИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОНТРОЛЯ ВЫБРОСОВ ГАЗОВ

Ключевые слова: тяжелые металлы, контроль атмосферного воздуха, методическое обеспечение.

В данной статье приведен обзор существующих аккредитованных методик определения тяжелых металлов в воздухе с применением инструментальных методов аналитической химии, включающие в себя физические и физико-химические методы определения, позволяющие проводить как качественное, так и количественное определение. Этот процесс достаточно трудоемкий, так как требуется достаточно много времени для проведения анализов, квалифицированный персонал, да и стоимость таких анализов довольно высокая. Поэтому авторами предлагается использовать сочетания расчетных и экспериментальных методов контроля с предварительным выявлением металлов-маркеров, что позволит создать модель загрязнения с последующим проведением анализов в аккредитованных лабораториях, если это будет необходимо, что позволит сократить время и стоимость.

Key words: heavy metals, control of air, methodological support.

This article provides an overview of the existing methods for determining accredited heavy metals in the air with the use of instrumental methods of analytical chemistry, including physical and physico-chemical methods for determining that allow for both qualitative and quantitative determination. This process is time consuming as it requires a lot of time for testing, skilled staff, and the cost of such analysis is quite high. Therefore, the authors propose to use a combination of computational and experimental control methods with preliminary identification of metal markers that will create a model of pollution, followed by analysis in accredited laboratories, if necessary, to reduce the time and cost.

Введение

Рассмотренные нами в предыдущей работе механизмы превращения и распределения тяжелых металлов в бытовом мусоре показали, что при его сжигании происходит концентрирование свободных металлов и их потенциально опасных соединений, отличающихся высокой токсичностью и летучестью [1]. При этом необходимо учитывать, что они образуются во всех видах отходов мусоросжигательных заводов (отходящих газах, летучей золе и шлаке), причем, поступая с выбросами в атмосферу, происходит бионакапливание металлов не только в воздухе, но и в почвах и растительности в окрестностях, прилегающих к заводам, во много раз превышающие фоновые значения. Согласно докладу Международной общественной природоохранной организации «Greenpeace», от деятельности мусоросжигательных заводов ежегодно в атмосферу поступает большое количество тяжелых металлов, перечень наиболее токсичных представлен на рисунке 1.



Рис. 1 - Выбросы тяжелых металлов мусоросжигательных заводов

Помимо атмосферного воздуха, тяжелые металлы при сжигании отходов концентрируются также в летучей золе и шлаке, причем их концен-

трация после термической утилизации возрастает до 10 раз (см. рис. 2).

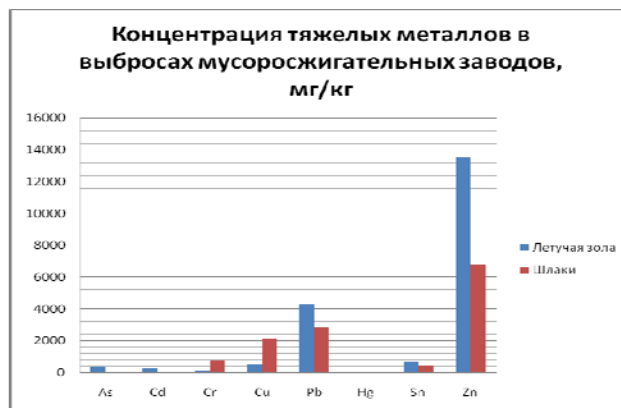


Рис. 2 - Сравнительный анализ концентраций тяжелых металлов в отходах мусоросжигательных заводов

Следует также отметить тот факт, что образующаяся при сжигании бытового мусора зола по весу составляет до 30% от исходного веса отходов, представляющая большую экологическую опасность для окружающей среды по сравнению с самим бытовым мусором [2].

Морфологический состав бытового мусора достаточно разнообразный и зависит от большого количества факторов. Одними из опасных компонентов мусора являются пластмассы, искусственная кожа, резина и другие представители полимеров. На их долю приходится от 2 до 5% от всего состава. Причем 50% от всего объема отходов составляет различный упаковочный материал, 30% из которого – это пластик [3]. Основным способом уничтожения полимерных отходов является термическая утилизация, хотя этот способ утилизации является экономически невыгодным и технически сложным, а, главное, экологически небезопасным, так как в резуль-

тате выделяются продукты неполного сгорания окрашенных полимеров, загрязняющих атмосферный воздух [4].

Окрашенные полимеры получают введением в их матрицу неорганических или органических пигментов, в состав которых входят тяжелые металлы [5]. Например, красный железистоокисный пигмент Sicotrans Red K 2819 с массовой долей соединений железа 93,5 – 97% (BASF) применяется для объемного окрашивания резины и ПВХ; концентрат «бирюзовый 5500» (Degussa) представляет смесь оксидов кобальта, лития, титана и цинка и предназначен для окраски полиэтилена, полипропилена и других полиолефинов. Пигменты синего цвета Pigmentblau 5050, 5100 и 5200, как и зеленый пигмент Pigmentblau 6060 (Degussa), содержащие кобальт, применяются для пластмасс. Аналогично, используются концентраты с неорганическими пигментами, состоящими из различных смесей оксидов металлов в непластифицированном ПВХ, полиолефинах и других пластмассах, такие как желтый Gelb 10401 (титанат никеля и сурьмы), желтый Gelb 10406 и 10408 (титанаты хрома и сурьмы) и коричневый Braun 10364 (титанат сурьмы и марганца) (Ciba) [6].

Как уже отмечалось выше, сжигание бытовых отходов – один из распространенных способов утилизации, использующийся в более 20 странах мира, в том числе и в России. Однако доля России по количеству мусоросжигательных заводов по сравнению с ведущими странами составляет примерно 2% [3].

В настоящее время во многих странах Европейского союза из-за ужесточения норм по охране окружающей среды большинство мусоросжигательных заводов либо закрыты, либо отправлены на реконструкцию. Например, в Голландии из имеющихся 12 заводов 4 уже ликвидировали, а на оставшихся проводится полное переоборудование материально-технической базы [7]. В начале 90-х годов в Великобритании функционировало 780 заводов, к 1999 году их стало 110, а в 2001 г. – 12.

В России практически все мусоросжигательные заводы оснащены морально и технически устаревшим оборудованием, что на сегодняшний день привело к необходимости полного обновления технической базы для повышения экологической безопасности [7].

Таким образом, контроль качества атмосферного воздуха от выбросов мусоросжигательных заводов остается главной задачей, как для самих заводов, так и для городских властей.

Методическое обеспечение при контроле атмосферного воздуха

Уже с 70-х гг. активно начали разрабатывать методики определения загрязняющих веществ, отличающиеся своей надежностью и действенностью. Это связано с тем, что осуществляемый контроль, а также разработка новых и усовершенствование уже имеющихся методик по определению тяжелых металлов в газовых выбросах является трудоемкой и достаточно сложной задачей [8].

В настоящее время при контроле загрязняющих веществ в воздухе (в частности, тяжелых металлов) применяют инструментальные методы аналитической химии, включающие в себя физические и физико-химические методы определения, позволяющие проводить как качественный, так и количественный анализ.

Физико-химические методы подразделяются на электрохимические и спектральные (оптические) [9]. Преимуществом этих методов является небольшая продолжительность анализа и небольшой объем пробы, а также они обладают высокой чувствительностью и экспрессностью. Кроме этого, возможно автоматизировать процесс определения. В отличие от классических методов химического анализа они позволяют определять загрязняющие вещества при низких пределах обнаружения [10].

В основе этих методов лежит измерение физических свойств веществ (аналитический сигнал) в зависимости от природы и количества исследуемой пробы [10, 11].

Ферментативные методы определения, которые стоят обособленно от всех, также используются при контроле тяжелых металлов в объектах природной среды [12]. Помимо своей экспрессности, простоты при использовании оборудования и проведения самого эксперимента, экономичности, они отличаются также высокой чувствительностью и селективностью за счет высокой каталитической активности и специфического действия биокатализаторов. Эти методы используются совместно с инструментальными, а именно фотометрией, вольтамперометрией и др. [13].

Существует достаточно много методик определения тяжелых металлов с использованием ферментативных методов. Так, например, методики определения металлов по их ингибирующему действию на нативные ферменты (определяемые металлы – Ag, Hg, Pb, Cd, Bi, Zn), а именно уреазу, инвертазу, глюкозооксидазу, ксантинооксидазу, АДГ (алкогольдегидрогеназу) из пекарских дрожжей, печени лошади [14-22].

На сегодняшний день электрохимические методы определения занимают одно из ведущих мест среди физико-химических методов определения из-за простоты и автоматизации проведения самой процедуры анализа и дешевизны оборудования [23]. Эти методы основаны на изучении процессов, проходящих на поверхности электрода или в приэлектродном пространстве.

Электрохимические методы являются одним из методов контроля тяжелых металлов, а для ряда металлов (Cd, Pb, Tl, Bi) используются чаще из-за более низкого предела обнаружения за счет использования классического ртутного электрода [24]. Спектральные методы анализа, по сравнению с электрохимическими, все же являются более избирательными и универсальными.

При контроле объектов окружающей среды, и в частности атмосферного воздуха, среди электрохимических методов определения особое место занимает инверсионная вольтамперометрия (ИВ), где определяется зависимость силы тока от

потенциала в электрохимической ячейке. Для повышения чувствительности осуществляют предварительное концентрирование определяемого компонента путем его перевода из объема раствора на поверхность электрода или в его объем, образуя амальгаму или пленку на поверхности электрода. Данный перевод возможен за счет проведения соответствующей электрохимической реакции или в результате процесса адсорбции. Затем определяемый компонент подвергается электрохимическому окислению или восстановлению. Весь процесс проводится в трехэлектродной электрохимической ячейке, состоящей из электрода сравнения, индикаторного (рабочего) электрода и вспомогательного электрода.

Так, например, для контроля воздуха за загрязнениями Pb, Cu, Cd предлагается использовать ИВ, где в качестве рабочего электрода используется ртутный пленочный электрод на импрегнированной графитовой подложке. Предел обнаружения составляет 10^{-6} г/м³ [25].

Также возможно определение ртути, которое заключается в предварительной экстракции ртути в воздухе с последующим вольтамперометрическим определением на золотом электроде. Предел обнаружения – 0 – 100 мкг/м³ [26].

Многими фирмами-разработчиками приборов контроля предлагается ряд методик определения тяжелых металлов в атмосферном воздухе, уже аттестованных и прошедших апробацию в лабораториях и на промышленных предприятиях. Например, фирмой «Аквилон» предлагается вольтамперометрический анализатор АКВ-07МК с пакетом аттестованных методик определения [27]. Перечень методик представлен в таблице 1.

Таблица 1 - Методики проведения инверсионных методов анализа

Название	Определяемые элементы	Нормативный документ
Методика выполнения измерений массовой концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов в атмосферном воздухе, воздухе жилых и общественных зданий методом инверсионной вольтамперометрии	Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn	ПНД Ф 13.2:3.51-06
Методика выполнения измерений массовой концентрации тяжелых металлов и токсичных элементов в воздухе рабочей зоны методом инверсионной вольтамперометрии	Cd, Pb, Cu, Zn, Bi, Tl, Ag, Fe, Se, Co, Ni, As, Sb, Hg, Mn	ФР.1.34.2005.0172 9

При сравнительном анализе метода ИВ с другими методами контроля следует выделить следующие достоинства [28]:

1. определение достаточно большого количества тяжелых металлов;
2. совместное определение двух и более компонентов и их соединений при различных концентрациях;
3. низкий предел обнаружения ($10^{-9} - 10^{-10}$ М);
4. большая селективность;
5. автоматизация процесса определения;
6. простота и дешевизна приборного оснащения.

К ограничениям метода ИВ, в прочем как ко многим другим методам контроля воздушной среды, можно отнести достаточно небольшое количество метрологического обеспечения методик определения.

Многие авторы при контроле за содержанием тяжелых металлов в атмосфере, помимо инверсионной вольтамперометрии, выделяют следующие современные методы анализа: атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный, рентгенофлуоресцентный, спектрофотометрический и масс-спектральный [8,29-37].

Спектральными методами возможно определять широкий спектр загрязнений в воздухе, так например, использование спектрофотометрии в видимой, УФ- и ИК-областях позволяет контролировать содержание в воздухе следующих металлов: Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Se, Cd, Mo, Te, W, Pb; с помощью атомно-эмиссионной спектрометрии – Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Fe, Ni, Zn, Cd, Sn, Pb; методом атомно-абсорбционной спектрометрии – Zn, Ni, Cd, Ba, Cr, Mn, Fe, Tl, Cu, Sn, Hg, Pb; рентгенофлуоресцентным анализом – Na, Al, Si, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Cd, Sn, Sb, Pb, Hg [8].

Согласно [37], выделяют, как наиболее приоритетный метод контроля воздуха, метод атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС).

Следует отметить, что при сравнении атомно-эмиссионного анализа с атомно-абсорбционным, он практически ничем не уступает, а в некоторых случаях является более универсальным (например, при суммарном определении большого числа элементов). Но в это же время сразу возникает проблема, которую необходимо решать безотлагательно, а именно отсутствие надежных, методологически аттестованных и в тоже время быстрых методик определения тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Авторами предлагается химико-спектральная методика, основанная на количественном определении широкого спектра металлов в воздухе. Суть определения: предварительно отбор пробы проводится с помощью аналитических аэрозольных фильтров с последующим спектральным анализом зольного остатка фильтра. При проведении атомно - эмиссионного анализа в качестве вида атомизации используется электрическая дуга [37].

Существует ряд методик, где в качестве атомизатора при спектральном анализе используется индуктивно связанная плазма. Этот вид АЭС на сегодняшний день является перспективным [38].

Таблица 2 - Перечень методик определения различных металлов в воздухе [31]

Название методики	Вид атомизации	Длина волны, нм	Погр., %
Методика определения концентрации хрома атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,04 – 20%	Пламя смеси ацетилена с закистью азота	357,9	±15
Методика определения концентрации марганца атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1 – 55%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	279,5	±10
Методика определения концентрации никеля атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,05 – 0,3%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	232,0	±15
Методика определения концентрации цинка атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1 – 2,0%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	213,9	±15
Методика определения концентрации алюминия атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,4 – 3,3%	Пламя смеси ацетилена с закистью азота	309,3	±25
Методика определения концентрации железа атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,3 – 55%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	248,3	±10
Методика определения концентрации свинца атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,02 – 0,5%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	283,3	±25
Методика определения концентрации меди атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 0,1 – 4%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	324,7	±10
Методика определения концентрации магния атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли	Пламя смеси ацетилена с воздухом	285,2	±12

0,1 – 20%			
Методика определения концентрации кальция атомно-абсорбционным методом при массовой доле в пыли 2 – 14%	Пламя смеси ацетилена с воздухом	422,7	±10

Однако в ряде работ рекомендуется использовать атомно-абсорбционную спектроскопию [30], хотя было доказано, что этот вид анализа может давать систематические погрешности, связанные с недостаточной минерализацией пробы [32]. Также сравнительный анализ чувствительностей АЭС-ИСП и беспламенной ААС для ряда металлов показал сопоставимость этих методов контроля [39]. Согласно [40], для As, Se, Hg, Pb этот метод будет менее чувствительным, по сравнению с ААС, если не использовать дополнительно генератор гидридов.

Так при определении таких металлов, как Si, Fe, Al, Zn, Pb, Cu, Mn, Ti, методика определения заключается в том, что пробу воздуха пропускают через пористый полистирол (фильтр), собирают эти частицы с фильтра и делают из них суспензию, которую потом распыляют в плазму [41].

Предлагается также методика определения Hf, Ag и его солей, Ta и его оксидов [42]. Отличительной особенностью данной методики является предварительная обработка целлюлозных фильтров раствором HNO_3 (конц.) для определения Ag или смесью $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$ – для Hf и Ta.

Атомно-абсорбционная спектрометрия также рекомендована при контроле тяжелых металлов в воздухе [43-47].

В большей части методик определение тяжелых металлов в воздухе происходит в несколько этапов, а именно, их концентрирование, а потом определение в спектрометре. Лучшим способом все же считается ввод пробы непосредственно в атомизатор прибора [8]. Это возможно в двух случаях, когда воздух проходит через накаливаемый уголь, образуя оксид углерода, а затем через кювету, расположенную в самом атомно-абсорбционном спектрофотометре. Получаемый оксид углерода восстанавливает металлы в виде свободных атомов. С помощью этой методики можно определять только летучие металлы. Второй способ определения осуществляется следующим образом: воздух проходит через графитовую трубку, где происходит адсорбция металлов. Эту трубку помещают в спектрометр, где уже происходит переход металлов в атомы и непосредственно определение. Второй способ определения считается более высокочувствительным, простым при проведении эксперимента. Например, при определении соединений свинца как неорганических, так и органических используется методика с атомизацией, описанная во втором способе [48]. Предел обнаружения – 10 нг/м^3 . Селен в воздухе определяется подобным способом [49].

Предварительное концентрирование металлов, которое часто применяется в методиках определения, также проводят на аэрозольных фильтрах с последующими вариантами озоления (сухое или мокрое).

Для одновременного определения от двух и более компонентов методом ААС используют следующую методику при приготовлении пробы для анализа: фильтр, через который потом пропускают воздух, загрязненный тяжелыми металлами, сначала обрабатывают смесью $\text{HClO}_{4(\text{к})} + \text{HNO}_{3(\text{к})}$, а затем упаривают, затем еще раз $\text{HNO}_{3(\text{к})}$ и добавляют дистиллированную воду. Только после этого проводят спектрометрический анализ [38].

При определении хрома в воздухе пробу предварительно обрабатывают буферным раствором ($\text{pH} = 3 - 5$) и фильтруют через катионо- и анионообменные смолы, в результате чего выделенные соединения хрома контролируют атомно-абсорбционным методом.

Существует много методик определения ртути в атмосферном воздухе. Отличие их друг перед другом заключается в способах концентрирования анализируемых проб перед анализом [49-53].

Также рассмотрены методики определения с использованием не только пламенной, а также и электротермической атомизацией пробы (табл. 3) [30,31,43,54,55].

Таблица 3 - Перечень методик, рекомендованных Международным комитетом по стандартизации

Название методики	Определяемый элемент	Предел обнаружения, мкг/л
Измерение концентрации кобальта, никеля, меди, цинка, кадмия, свинца, железа, марганца, молибдена, олова, вольфрама (в сварочном аэрозоле)	Co	0,01-2
	Ni	0,005-0,5
	Cu	0,02-5
	Zn	0,01-5
	Cd	0,02-2
	Pb	0,01-10
	Fe	0,01-10
	Mn	0,02-3
	Mo	0,5-20
	Sn	0,5-500
	W	3,3-50
Методика определения концентрации алюминия атомно-абсорбционным методом	Al	0,4-3,3%
Методика определения концентрации марганца, меди, хрома, никеля, свинца, цинка атомно-абсорбционным методом	Mn	0,1-55%
	Cu	0,1-4%
	Cr	0,04-20%
	Ni	0,05-0,4%
	Pb	0,02-0,5%
	Zn	0,1-2%
Атомно-абсорбционный метод определения свинца в воздухе	Pb	0,02-0,5%
Атомно-абсорбционный метод определения свинца в воздухе рабочих мест	Pb	0,02-0,5%
Метод определения концентрации ртути	Hg	0,0001-0,004

Рентгенофлуоресцентный анализ также используется для контроля выбросов тяжелых металлов в атмосферу. Одним из достоинств этого метода является отсутствие предварительной пробоподготовки, что позволяет ускорить процедуру анализа [56].

Как уже отмечалось выше, ограниченность существующих аттестованных и широко используемых методик определения тяжелых металлов в атмосферном воздухе определяет использование этого метода в качестве метода контроля. Среди имеющихся методик определения можно выделить следующие:

1. «Методика выполнения измерений массовой концентрации тяжелых металлов в вентиляционных выбросах рентгенофлуоресцентным методом» (Свид-во Госстандарта РФ № 2420/89-99). Определяемые металлы – Pb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr.

2. «Методика выполнения измерений массовой концентрации тяжелых металлов в воздухе рабочей зоны рентгенофлуоресцентным методом» (Свид-во Госстандарта РФ № 2420/62-2001 МУК утв. 16.05.03 № 4.1. 1354-03). Определяемые металлы – Bb, Zn, Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, V. Количественное определение ванадия, висмута, меди, кобальта, марганца, никеля, цинка и свинца осуществляется в пределе обнаружения – 0,02 – 5,0 мг/м³; хрома – 0,005 – 5,0 мг/м³ и железа – 0,02 – 50,0 мг/м³. Ограниченность метода - присутствие в воздухе одновременно Cr (III) и Cr (IV); также неравномерное распределение частиц воздуха на фильтре.

Использование масс-спектрального анализа с совместным использованием более простых методов инструментального анализа при определении загрязняющих веществ в воздухе позволило расширить круг определяемых тяжелых металлов. Следует обратить внимание, что загрязняющие вещества, а именно тяжелые металлы могут находиться в воздухе не только в свободном состоянии в виде чистых металлов, а также – различных соединений как неорганических, так и органических, что существенно осложняет контроль воздушного бассейна. В связи с этим анализ усложняется тем, что предварительно необходимо провести разделение сложной смеси с последующей идентификацией. С этой целью масс-спектральный анализ объединяют с хроматографическим разделением (хромато-масс-спектральный анализ). Но в тоже время, при проведении такого анализа усложняется само аппаратное обеспечение и процедура определения [8,57]. Использовании метода хромато-масс-спектрометрии для определения следов тяжелых металлов достаточно ограничен, так как практически все методики определения направлены на контроль углеводородов и их производных [31]. В настоящее время большое распространение получила масс-спектрометрия с использованием индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС), где такой вид атомизации необходим для получения ионов с последующим детектированием с помощью масс-спектрометра [33].

Суть определения заключается в отборе пробы на специальный фильтр с эффективностью улавливания твердых частиц воздуха 95% [58].

Многие авторы описывают использование масс-спектрометрии как метода прямого определения загрязняющих веществ в воздухе с использованием лазерной абляции [59]. Чаще встречаются работы, где описывается определение состава пробы с предварительным разложением аэрозольного фильтра [60]. Так, авторами предлагается проводить разложение фильтра при температуре 550°C при сплавлении с сульфатом аммония и последующей обработкой смесью кислот. С помощью данной методики можно определять следующие металлы в воздухе: Na, K, Ca, Fe – предел обнаружения 0,3 – 3 мкг/м³; Mg, Al, Sc, Ti, Cr, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sn – 300 – 30 нг/м³; Be, V, Mn, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb, W – 30 – 3 нг/м³ и Li, Co, Ag и др. редкоземельные металлы - < 3 нг/м³. При этом погрешность определяется в зависимости от ряда металлов, приведенных выше, и варьируется в диапазоне 10 – 30%.

Спектрофотометрический анализ достаточно широко применяется при контроле объектов окружающей среды. Он широко используется при определении одного металла либо при определении массовой концентрации тяжелых металлов в воздухе. Так, например, для определения меди в аэрозолях воздуха часто предлагается в качестве метода контроля атомно-абсорбционный или рентгенофлуоресцентный анализы [61,62]. К недостаткам этих методов по сравнению с фотометрическим анализом относят, по мнению этих авторов, использование дорогостоящего оборудования, которое не всегда имеется в наличии многих экоаналитических лабораторий. Согласно [63], при определении различных форм меди в воздухе проводилось фотометрическое определение с использованием диэтилдитиокарбамата натрия. Методика определения проводится в несколько стадий (осаждение твердых частиц меди воздуха на фильтр, с последующей обработкой его смесью кислот; дополнительное выделение диэтилдитиокарбамата меди с помощью экстракции), что значительно усложняет процедуру анализа. Поэтому авторами следующей работы [64] была предложена своя методика определения, где в качестве реагента выбран пикрамин-эпсилон, использование которого позволяет исключить проведение дополнительной стадии при определении. Определение проводилось при $\lambda = 550$ нм. Предел обнаружения составляет 0,5 мкг/м³. Погрешность определения - $\pm 20\%$.

Подобным образом определяется никель в воздухе рабочей зоны [65].

В таблице 4 приведен перечень методик определения тяжелых металлов с использованием спектрофотометрического анализа в различных областях спектра электромагнитного излучения [31].

Таблица 4 - Спектрофотометрическое определение тяжелых металлов в воздухе

Название методики определения	Длина волны, нм	Погрешность определения
Методика определения концентрации марганца фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,02 – 2%	530 - 550	$\pm 25\%$

Методика определения концентрации никеля фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,05 – 0,4%	520 - 540	$\pm 25\%$
Методика определения концентрации алюминия фотометрическим методом при массовой доле в пыли 0,05 – 1,5%	-	$\pm 25\%$

Многими фирмами-разработчиками аппаратного и методологического обеспечения также предлагаются методики определения загрязняющих веществ при выбросах промышленных предприятий, представленные в следующей таблице. Следует заметить, что перечисленные ниже нормативно-методические документы, как в принципе и аппаратное обеспечение, возможно, приобрести у этих фирм.

Таблица 5 - Перечень методик, предлагаемые фирмами-разработчиками [66 - 68]

Нормативный документ	Название	Диапазон определения
МВИ-07-04	Методика выполнения измерений массовой концентрации железа (Fe^{3+}) в промышленных выбросах фотометрическим методом	1,0 – 1500 мг/м ³
М-О-11/99	Методика выполнения измерений массовой концентрации марганца и его соединений в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом	0,15 – 1500 мг/м ³
М-12.ФР.1.31.201 1.11263	Методика выполнения измерений массовой концентрации алюминия и его соединений в промышленных выбросах в атмосферу фотометрическим методом с алюминоном	-
№ЛПЭ-13/04	Методика определения аэрозолей свинца и его неорганических соединений в выбросах стекольного производства (фотометрический метод)	-
ПНД 13.1.31-02 Ф	Методика выполнения измерений массовой концентрации хрома шестивалентного в промышленных выбросах фотометрическим методом	0,08 – 100 мг/м ³
М-О-10/01	Методика выполнения измерений массовой концентрации паров и летучих соединений ртути в источниках загрязнения атмосферы фотометрическим методом	0,14 – 0,54 мг/м ³

В заключении можно сделать следующий вывод о том, что существует большое количество

методов контроля атмосферного воздуха. К сожалению, все они трудоемкие и требуют много времени на проведение анализа (с затратой дополнительного времени на пробоотбор и пробоподготовку), дорогостоящего и громоздкого оборудования. Поэтому нами предлагается использовать сочетания расчетных и экспериментальных методов контроля с предварительным выявлением металлов-маркеров, что позволит создать модель загрязнения с последующим проведением анализов в аккредитованных лабораториях, если это будет необходимо, что позволит сократить время и стоимость анализов.

Литература

- О.С. Егорова, Э.В. Гоголь, Р.Р. Шипилова, Ю.А. Тунакова, Вестник КТУ, **16**, 19, 71 – 75 (2013).
- О.М. Черп, В.Н. Виниченко, Проблема твердых бытовых отходов: комплексный подход. Эколайн, Москва, 1996.
- И.Новикова, Туалеты, компосты, утилизация отходов. Вече, Москва, 2005. 192 с.
- Вторичная переработка полимеров и пластмасс [Электронный ресурс]. (<http://www.polimech.com/home/artcles/vybor.html>).
- А.М. Прохоров, Большая Советская Энциклопедия. (В 30 томах). Т.19. Советская Энциклопедия, Москва, 1975. 648 с. с илл.
- Мировой рынок красителей для полимеров [Электронный ресурс]. (<http://www.newchemistry.ru>).
- В.В. Куриленко, И.И. Подлипский, Система управления бытовыми отходами в России: экологические проблемы и методы утилизации [Электронный ресурс]. (<http://www.burim24.ru/статьи/система-управления-бытовыми-отходами>)
- Ю.С. Другов, А.Б. Беликов, Г.А. Дьякова, В.М. Тульчинский, Методы анализа загрязнений воздуха. Химия, Москва, 1984. 384 с., ил.
- А.П. Крешков, Основы аналитической химии. Физические и физико-химические (инструментальные) методы анализа. Химия, Москва, 1977. 486 с.
- В.П. Васильев, Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. Высшая школа, Москва, 1989. 384 с.
- Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др., Основы аналитической химии. Высшая школа, Москва, 2004. 361 с.
- Т.Н. Шеховцова, С.В. Мугинова, И.А. Веселова, Жур. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева, **XLVIII**, 4, 73 – 82 (2004).
- Кинетические и ферментативные методы [Электронный ресурс]. (<http://khimie.ru/analiticheskaya-himiya/kineticheskie-i-fermentativnyie-metodyi>)
- B. Krajewska, A. Leszko, W.J. Zaborska, Chem. Technol. Biotechnol., **48**, 337-350 (1990)
- H. Weisz, K. Rothmaier, Anal. Chim. Acta, **80**, 2, 357-359 (1975)
- E.C. Toren, F.J. Burger, Mikrochim. Acta, **5**, 1949 (1968)
- D. Meador, A. Townshend, Ibid., **15**, 12, 1371 (1968)
- J. Maslovskaya, T. Leszczynnska, Talanta, **32**, 9, 883-886 (1985)
- E.C. Toren, F.J. Burger, Mikrochim. Acta, **3**, 538 (1968)
- G.G. Guibault, D.N. Kramer, P.L. Carron, Anal. Chem., **36**, 3, 606-610 (1964)
- A. Townshend, A. Vaughan, Talanta, **17**, 4, 299 (1970)
- A. Townshend, A. Vaughan, Talanta, **16**, 7, 929 (1969)
- Г.Б. Слеченко, Н.П. Пикула, Н.М. Дубова, Т.И. Щукина, О.С. Жаркова, Известия Томского политех. ун-та, **314**, 3, 59 – 70 (2009)
- Ф. Выдра, К. Штулик, Э. Юлакова, Инверсионная вольтамперометрия. Мир, Москва, 1980, С. 257 – 265
- P. R. Harrison, J. W. Winchester, Atmospheric Environment, **5**, 863 (1971)
- Е.О. Аверьякина, С.С. Ермаков, Л.Н. Москвин, VII конференция "Аналитика Сибири и Дальнего Востока - 2004" (Новосибирск, Россия, 11-16 октября, 2004). Новосибирск, 2004.
- Официальный сайт научно-производственной компании «Аквилон» [Электронный ресурс]. (<http://www.akvilon.su>)
- Х.З. Брайнина, Е.Я. Нейман, В.В. Слепушкин, Инверсионные электроаналитические методы. Химия, Москва, 1988. 239 с.
- В.Н. Майстренко, Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. Химия, Москва, 1996. 319 с.
- РД 52.04.186-89. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Госкомгидромет СССР, Москва, 1991. 693 с.
- Сборник методик по определению концентраций загрязняющих веществ в промышленных выбросах. Гидрометеиздат, Ленинград, 1987. 270 с.
- О.В. Кузнецова, Е.Н. Коржова, А.Н. Смагунова и др., Журн. аналит. химии, **59**, 1, 46 – 51 (2004)
- В.К. Карандашев, А.Н. Туранов, Т.А. Орлова и др., Заводская лаборатория, **73**, 1, 12 – 22 (2007)
- J. Tolgyessy, L. Olah, E.H. Klehr, J. Radioanal. and Nucl. Chem., **114**, 1, 101 – 104 (1987)
- M. Matherly, H. Nickel, Euroanalysis 5: 5th Eur. Conf. Anal. Chem. (Krakow, Polska, 1987). Book Abstracts. Krakow, 1984. P. 313
- В.А. Михайлов, С.Г. Пушкин, А.А. Назаров и др., В сб. тр. Зап. – Сиб. Регионального научно-исследовательского гидрометеорологического института. 1979. С. 40
- Т.В. Латыпова, Е.В. Петрова и др., Вестник ТГАСУ, С. 138 – 147 (2008)
- Гидрометеорология. Сер. «Контроль за загрязнениями природной среды». Обзорная информация. Госкомгидромет СССР, Обнинск, вып. 4, 1982. 35 с.
- R.D. Ediger, D.W. Hoult, Atom. Spectrosc., **1**, 2, P. 41 (1980)
- J. Cormic & e.a., Abstr. Pap. presented Pittsburgh Conf. and Expo. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. (New York, Atlantic City, 1982). New York, 1982. P. 653
- A. Sugimae, T. Mizoguchi, Anal. chim. acta, **144**, 2, P. 205 (1982)
- C. Gangadhar, Chemical Hazards in the Workplace. Measurement and Control. Ass Symp. Ser. 149, Washington, 1981.
- А.С. Алемасова, А.Н. Рокун, И.А. Шевчук, Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. Донецк, 2003. 327 с.
- D.L. Fox, H.E. Jeffries, Anal. Chem., **53**, 5, 1 (1981)
- М.Э. Брицке, Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. Химия, Москва, 1982
- D.L. Fox, H.E. Jeffries, Anal. Chem., **55**, 5, 233 (1983)
- J.E. Hwang, Anal. Chem., **44**, 14, 2140 (1972)
- W. Jonghe, F. Adam, Anal. Chim. acta, **108**, 1, 21 (1979)
- F. Slemr & e.a., Anal. Chim. acta, **110**, 1, 35 (1979)
- G. Holzer & e.a., J. Chromatogr., **142**, 2, 755 (1977)
- W. Averill, J.E. Purcell, 29th Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. (Cleveland, Ohio, 1978). Abstracts. Cleveland, 1978. P. 441
- А.В. Киселев, Я.И. Яшин, Газоадсорбционная и жидкостная хроматография. Химия, Москва, 1979
- R.E. Cullen, M.T. Michand, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., **39**, 8, 684 (1978)
- Методические указания по определению вредных веществ в сварочном аэрозоле, Москва, 1992

55. ИСО 9855, 8515
56. Л.В. Осипова. Автореф. дисс. кан. тех. наук, Санкт-Петербургский гос. ун-т, Санкт-Петербург, 2001.
57. С. Катаев. *Хромато-масс-спектрометрия* [Электронный ресурс]. (<http://www.chromatec.ru>)
58. E. Gard, J.E. Mayer, B.D. Morrical, D.P. Fergenson, K.A. Prather, *Anal. Chem.*, **69**, 4083 (1997)
59. C.-J. Chin, C.-F. Wang, S.-L. Jeng, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 663 (1999)
60. V.K. Karandashev, S.A. Sklovski, D.V. Kaplun, *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXI* (Ankara, Turkey, September 5 – 10, 1999). Book of Abstracts. Ankara, 1999. P. 112
61. Е.Н. Коржова и др., *Ж. аналит. химии*, **66**, 3, 228 – 246 (2011)
62. Е.В. Морозкина, Ю.М. Полежаев, *Аналитика и контроль*, **3**, 4 – 10 (1999)
63. МУК 1618-77. *Методические указания на фотометрическое определение меди в воздухе*. Вып. 1-5. ЦРИА «Морфлот», Москва, 1981. 47 с.
64. К.С. Фульмес, А.В. Булатов, Ю.М. Дедков, Л.Н. Москвин, *Журн. Аналитика и контроль*, **16**, 3, 275 – 280 (2012)
65. *Abstracts 17-th Intern. Conf. on Flow Injection Analysis Including Related Techniques* (Krakow, Polska, 2011). Krakow, 2011. P. 162
66. Официальный сайт эколого-аналитического информационного центра «СОЮЗ» [Электронный ресурс]. (<http://www.center-souz.ru>)
67. Официальный сайт НПО «Крисмас-Центр» [Электронный ресурс]. (<http://www.ccentr.msk.ru>)
68. Официальный сайт НПО «Атмосфера» [Электронный ресурс]. (<http://www.atmosfera-npk.ru>).

© **О. С. Егорова** – ст. препод. каф. общей химии и экологии КНИТУ им. А.Н. Туполева-КАИ: egorova_olechka@mail.ru; **Э. В. Гоголь** – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, ellinagogol@bk.ru; **Ю. А. Тунакова** – д-р хим. наук, проф. каф. технологии пластических масс КНИТУ, juliaprof@mail.ru.