

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
СЕВАСТОПОЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ЖИДКОВА ЛЮДМИЛА БОРИСОВНА

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В
ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ С АВТОМАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ДАННЫХ

05.26.04 – технические средства охраны
окружающей среды

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Севастополь, 1995



Работа выполнена в Севастопольском государственном техническом университете

- Научный руководитель - доктор технических наук
Сапожников Николай Евгеньевич
- Научный консультант - доктор химических наук, профессор
Одаровский Семен Григорьевич
- Официальные оппоненты - доктор технических наук, профессор
Кравченко Алексей Анисимович
- к.т.н., старший научный сотрудник
Каинов Дмитрий Алексеевич
- Ведущая организация - Институт биологии южных морей
НАН Украины

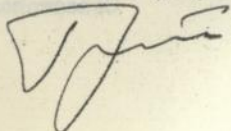
Защита диссертации состоится "28 декабря" 1995 года
в ауд. А-201 в 14⁰⁰ часов на заседании Специализированного Со-
вета Д 11.03.04 в Севастопольском Государственном техническом
университете по адресу: 335053, г.Севастополь, Стрелецкая балка
Студгородок, Сев.ГТУ.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке универси-
тета.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных гербовой печатью,
направлять в адрес Ученого Совета.

Автореферат разослан "27 ноября" 1995 года.

Ученый секретарь Специализированного Совета
кандидат технических наук, доцент

 Гутник С.А.

А к т у а л ь н о с т ь т е м ы. Проблема загрязнения природных вод возникла в результате ухудшения естественной среды под воздействием современной цивилизации и сегодня представляет большую опасность для человека, поскольку загрязняющие вещества могут растворяться в гидросфере или же во взвешенном состоянии переноситься на огромные расстояния от места сброса.

К особоопасным загрязнителям относят мышьяк, который в зависимости от концентрации может выступать как лечебное и стимулирующее средство и как яд.

К настоящему времени известны токсичные, канцерогенные, биогенные свойства мышьяка, изучены формы его существования в морской воде, способность его аккумулироваться почвой, растениями и живыми организмами, включаясь в биогеохимический круговорот, последним звеном которого является человек, очень чувствительный к малым концентрациям этого микроэлемента.

Следует отметить, что содержание мышьяка в окружающей среде имеет тенденцию к увеличению за счет сбросов металлургических, химических, химико-фармацевтических, кожевенных, текстильных, деревообрабатывающих, стекольных, лакокрасочных, керамических производств, сжигания ископаемого топлива, хранения и переработки боевых отравляющих веществ, смыва с полей, обрабатываемых мышьяксодержащими пестицидами.

Поэтому возникает необходимость изучения поведения мышьяка в водных объектах, пути его миграции, а также перспектива накопления As и возможность реальной оценки влияния этого микроэлемента на жизнедеятельность человека.

Изложенное отражает очевидную актуальность проблемы, на-

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

правленную, прежде всего, на разработку надежных, простых, точных, чувствительных, доступных в экспедиционных условиях методов определения мышьяка в водных объектах.

Ц е л ь и з а д а ч и р а б о т ы. Целью настоящей работы является изучение особенностей распределения мышьяка в водных объектах средиземноморского бассейна, а также прогнозирование выбора и поиск оптимальных подходов к разработке простых и надежных методов определения общего неорганического мышьяка и его разновалентных форм в природных водах с целью их экологической оценки. В соответствии с поставленной целью основными направлениями исследования являлись:

- проведение анализа существующих методов определения мышьяка в объектах окружающей среды и его влияние на живые организмы и человека;
- разработка методов определения общего неорганического мышьяка и его разновалентных форм в природных водах;
- изучение особенностей распределения мышьяка, его накопления в водных объектах средиземноморского бассейна.

Н а у ч н а я н о в и з н а р а б о т ы. На основании теоретических и экспериментальных исследований:

- разработан осадительно-колориметрический метод определения общего неорганического мышьяка в природных водах, который характеризуется простотой, надежностью и доступностью в экспедиционных условиях;

- разработан газо-жидкостно хроматографический (ГЖХ) метод определения трех- и пятивалентного мышьяка в пробах водных объектов без их предварительной обработки;
- предложена автоматизированная система обработки хроматографических данных, оснащенная пакетом программного обеспечения;
- дано научное обоснование возможности использования теории нелинейного вероятностного преобразования информации для обработки хроматограмм в реальном масштабе времени;
- составлены ряды распределения микроэлементов в биосфере и на их основе исследованы закономерности распределения мышьяка в различных её сферах;
- составлена методика оценки накопления мышьяка в эстуарных зонах, которая может быть использована для характеристики других микроэлементов.

Практическая ценность работы :

- с помощью разработанных методов определения мышьяка изучено содержание и пространственно-временное распределение общего, органического и неорганического As в водных объектах средиземноморского бассейна;
- полученные данные позволили впервые оценить статьи ориентировочного баланса этого микроэлемента в водах Черного моря и прогнозировать его накопление в эстуарных зонах с целью экологической оценки данного региона.

Полученные в работе результаты могут служить научным обоснованием при планировании перспективных направлений по водохранным мероприятиям. Кроме того, основные положения и выводы

могут быть использованы организациями планирующих и контролирующих органов, деятельность которых направлена на охрану окружающей среды и охрану труда.

Результаты диссертационной работы внедрены в Государственную инспекцию по охране Черного моря г.Севастополя, в ГЕОХИ им. Е.И.Бернадского (г.Москва) и СГП "Атлантика" (г.Севастополь).

А п р о б а ц и я р а б о т ы . Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на УП конференции по химии моря (г.Москва, 1975 г.); на Всесоюзном симпозиуме по изучению Черного и Средиземного морей, использованию и охране их ресурсов (г.Севастополь, 1978 г.); на Бассейновых конференциях по изученности Черного и Азовского морей (г.Севастополь, 1979, 1981 г.г.); на конференции "Экология и рациональное использование природных ресурсов Южного района Украины (г.Севастополь, 1980 г.); на семинарах отдела химии моря СО ГОИНа; гидрохимии и мониторинга морской среды ГОИНа (г.Севастополь, 1980-1982 г.г.; г.Москва, 1986 г.); на XIX научно-технической конференции СЭМИ (г.Севастополь, 1986 г.); на Второй Международной научно-технической конференции "Проблемы экологического мониторинга и охраны труда" (г.Севастополь, 1994 г.).

П у б л и к а ц и и . По теме диссертации опубликовано 6 научных работ.

С т р у к т у р а и о б ъ е м р а б о т ы . Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов, спис-

ка литературы и приложений. Список литературы включает 127 наименований. Изложена на 137 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 25 таблиц. Нумерация страниц сквозная, рисунков и формул - в пределах раздела. В приложениях помещены акты о внедрении результатов диссертационной работы, тексты программ и алгоритмы, методики определения мышьяка.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, их практическая значимость, а также изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор состояния вопроса, обобщено влияние мышьяка на живые организмы и человека, подвержены анализу методы его определения, формы существования и содержание в морской воде, а также сформулированы задачи исследования.

Анализ влияния мышьяка на живые организмы и человека показал, что в определенных концентрациях для организма он необходим, так как принимает участие в нуклеиновом обмене, имея прямое отношение к синтезу белка и гемоглобина, хотя и не входит в их состав. Некоторые его соединения медицина использует в качестве лечебных средств, например, при лечении анемии, некоторых желудочно-кишечных заболеваний, сонной болезни.

Многие органические соединения мышьяка обладают низкой или умеренной токсичностью по сравнению с неорганическими и по-

этому их использование в сельском хозяйстве в качестве гербицидов, на первый взгляд, кажется вполне возможным и достаточно безопасным, но при систематическом использовании наблюдается их накопление в почве, что губительно влияет на развитие растений. Из почвы мышьякорганические соединения вымываются и попадают в реки и моря, где постепенно переходят в неорганические соединения As , которые характеризуются высокой токсичностью и канцерогенностью.

Другими источниками поступления мышьяка в окружающую среду являются стоки промышленных предприятий, продукты сжигания минерального топлива, а также производство, переработка и хранение мышьяксодержащих боевых отравляющих веществ.

Поступление соединений мышьяка в окружающую среду может увеличить общую концентрацию этого элемента в воде, откуда по пищевым цепям он может попадать в организмы животных и человека, что обуславливает необходимость строгой метрологической оценки содержания As в объектах окружающей среды.

Анализ методов определения мышьяка в водных объектах показал, что аналитическая химия общего и неорганического мышьяка в настоящее время базируется на спектрофотометрических, нейтронно-активационных, атомно-абсорбционных и визуально-колориметрических методах определения.

Для определения трех- и пентавалентного мышьяка используют метод экстрагирования с последующим количественным измерением мышьяка различными инструментальными методами (нейтронно-активационным, атомно-абсорбционным и др.).

В последнее десятилетие в практике гидрохимических работ

для определения арсенидов и арсенатов используют метод их восстановления до гидридов тетрагидроборатом в щелочной или боргидридом натрия в кислой среде. Но эти методы не нашли применения для проведения массового контроля за загрязнением мышьяком водных объектов природной среды, так как не содержат условий проведения анализа, метрологических характеристик метода, но с устранением отмеченных недостатков и разработкой их аппаратного оформления они могут конкурировать с другими.

В Черном море впервые концентрация мышьяка была определена М.Ф.Федосовым (1940 г.). Затем подобные исследования проводили Е.М.Любимова (1956 г.), В.Вольян (1972 г.), М.Ф.Пилипчук (1974 г.). Полученные данные характеризуются противоречивыми сведениями и не позволяют оценить сезонный и межгодовой характер распределения мышьяка в море.

Причиной малой изученности содержания мышьяка в водных объектах средиземноморского бассейна являются, прежде всего, отсутствие надежных, простых, метрологически опробованных методов анализа.

В итоге первой главы сформулирована цель и поставлены задачи исследования.

Вторая глава посвящена разработке методов определения мышьяка в водных объектах.

В результате проведенных исследований разработан, опробован, метрологически оценен осадительно-колориметрический метод определения неорганического мышьяка в пробах любого типа вод (морских, речных, атмосферных).

Метод основан на выделении мышьяка из пробы воды в виде арсина и поглощении его поглотителем с образованием окрашенных соединений. По интенсивности окраски оценивают концентрацию мышьяка в пробе.

Интенсивность окраски зависит от размера поглощающей части фильтра. На основании проведенных исследований выбран оптимальный рабочий диаметр фильтра, равный 2 мм. С целью повышения предела обнаружения вдвое, точности определения на 20% методика анализа дополнена операцией концентрирования мышьяка путем его селективного соосаждения гидроксидом железа (III). Обнаружено мешающее влияние сероводорода на определение мышьяка в пробах морской воды и разработана аналитическая процедура для его устранения. Определены требования к реактивам, методики их приготовления, а также условия отбора, фильтрации и хранения проб. Разработана аналитическая процедура приготовления стандартной шкалы, имеющая одиннадцать точек, соответствующих определенным значениям концентраций неорганического мышьяка в 1 л пробы. Определены метрологические характеристики метода. Проведено сравнение разработанного осадительно-колориметрического метода с арбитражными атомно-абсорбционным, фотометрическим и нейтронно-активационными методами. Надежность осадительно-колориметрического метода измерения микроколичества мышьяка в пробах воды достаточно велика, на что указывает удовлетворительная сходимость результатов.

Далее представлены результаты исследования по разработке ГЖХ метода определения трех- и пятивалентного мышьяка в пробах воды.

Установлены условия количественного разделения трех- и пентавалентного мышьяка с применением боргидрида натрия в качестве восстановителя. Оптимальным условием восстановления As^{3+} (по данным исследования) является рН пробы равный 6 + 7, который надежно фиксируется трис-буферным раствором рН 6,2. Мышьяк (У) количественно восстанавливается только в кислой среде, но наиболее полно при рН равном 1 + 2.

Изучены условия и выработаны рекомендации приготовления, очистки, хранения реактивов и стандартных растворов мышьяка, а также определены объем исследуемой пробы, её подготовка к анализу и соотношение реактивов.

Создана автоматизированная система генерации, накопления и ввода арсина в хроматограф.

Хроматографирование арсина проводили на хроматографе "Цвет-134", в комплект которого входят пламенно-ионизационный детектор и катарометр. Из проведенных исследований по выбору детектора следует, что наиболее прост и надежен катарометр, фоновая линия которого стабильна. На основании проведенных исследований выбраны следующие условия хроматографирования: температура испарителя - $100^{\circ}C$; температура термостата колонок - $80^{\circ}C$; скорость газа-носителя гелия - 24 мл/мин; сила тока моста катарометра - 200 мА. Время удерживания по арсину составило 52 секунды. Хроматографирование проводили на колонке из нержавеющей стали длиной 1 м, диаметром 5 мм, заполненной силиконом ДС-550 (5% от массы носителя) на хроматоне N-AW-HMDS. Типичная хроматограмма арсина, полученная в данных условиях, представлена на рис. I.

Проведено сравнение результатов анализа мышьяка в пробах

морской воды осадительно-колориметрическим и ГЖХ методами. Коэффициент сходимости, равный 0,99, указывает на хорошую сходимость результатов.

Третья глава посвящена исследованию принципов построения автоматизированной системы обработки данных хроматографического анализа арсина, позволяющей кроме площади хроматограммы получить такие важные её характеристики, как время удерживания, величину и положение максимума и другие.

Получение таких характеристик возможно при цифровой записи результатов хроматографирования и последующего анализа этих данных на универсальной ЭВМ.

Исходя из поставленной задачи, автором работы предложена структура автоматизированной системы-канала преобразования и записи информации, состоящей из измерительного усилителя, аналого-цифрового преобразователя, интерфейсного блока и ПЭВМ.

Канал обработки преобразует выходное аналоговое напряжение хроматографа в цифровой код, поступающий на ЭВМ.

При оценке математической обработки данных хроматографического анализа арсина исходили из того, что площадь хроматограммы (рис.1) можно представить функцией $f(x)$ непрерывной на отрезке $[a, b]$, численно равной определенному интегралу:

$$f(x) = \int_a^b f(x) dx \quad (1)$$

Для вычисления площади хроматограммы арсина использовали формулу Симпсона

$$\int_a^b f(x) dx = \frac{b-a}{3n} [\sum y^{k0} + 4\sum y^{h0} + 2\sum y^{c0}] \quad (2)$$

где $Y^{ко}$ - крайние ординаты;
 $Y^{но}$ - нечетные ординаты;
 $Y^{чо}$ - четные ординаты.

Данная формула выбрана за основу алгоритма вычисления площади хроматограммы.

При составлении программы по вводу цифровых данных в ЭВМ необходимо учитывать особенности хроматограммы (рис.1). В верхней части рисунка указаны основные этапы прохождения хроматограммы после пуска ЭВМ; внизу - области ввода цифровых данных в ЭВМ с их сортировкой "писать", "не писать".

Программное обеспечение включает в себя обслуживание интерфейса между ЭВМ и АЦП, ввод цифровых данных хроматограммы в ЭВМ и вычисление её площади.

Предложен вариант выполнения оперативного экспресс-анализа хроматограмм для случая, когда применение ЭВМ может оказаться невозможным.

В качестве экспресс-анализа выбран метод вероятностного преобразования, при котором обработке подвергается информация, представленная в виде вероятностных отображений.

Суть метода заключается в том, что любому значению параметра преобразуемой величины (в данном случае аналоговое напряжение) можно привести в соответствие некоторую вероятность.

Процесс этого преобразования выполняется в соответствии с правилом:

$$Y_{ij} = \begin{cases} 1 & \text{при } R(t_{ij}) < x_i ; \\ 0 & \text{при } R(t_{ij}) \geq x_i , \end{cases} \quad (3)$$

- где x_i - значение параметра преобразуемого сигнала $X(t)$;
 $R(t_{ij})$ - значение параметра вспомогательного случайного сигнала $R(t)$, изменяющегося в интервале $X(t)$;
 $i=1,2...N$ - число циклов преобразования сигнала $X(t)$;
 $j=1,2...K$ - количество статистических испытаний каждого значения внутри интервала $\Delta t_i = t_{i+1} - t_i$;
 Y_{ij} - значение вероятностного отображения параметра сигнала x_i из ряда

$$Y_i(t) = \{Y_{i1}; Y_{i2}; \dots Y_{ij} \dots Y_{iK}\} \quad (4)$$

В случае, если вспомогательный сигнал $R(t)$ имеет равномерный закон распределения мгновенных значений в соответствии с

$$F(R) = \begin{cases} 0 & \text{при } \tau = 0 \\ \tau & \text{при } 0 < \tau \leq 1 \\ 1 & \text{при } \tau > 0 \end{cases} \quad (5)$$

в качестве оценки параметра преобразуемого сигнала x_i имеем

$$x_i = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K Y_{ij} \quad (6)$$

Таким образом, при преобразовании параметра сигнала в вероятность, для получения исходного значения следует подсчитать количество единиц в отображении (4), отнести его к количеству статистических испытаний K и выполнить функциональное преобразование в соответствии с законом распределения вспомогательного сигнала $R(t)$.

Исходя из общих положений метода, впервые предлагается оценивать концентрацию вещества (мышьяковистого водорода) по

вероятностному отображению хроматограммы (рис.1).

Для оценки площади хроматограммы получена формула

$$S^* = \frac{t_i}{K} \sum_{i=1}^K \sum_{j=1}^N \cdot y_{ij} \quad (7)$$

Число членов вероятностного отображения для каждого отчета равняется K . Количество отчетов для хроматограммы примем равным N .

Учитывая, что $t_{i/k} = \text{const}$, получаем, что для определения оценки площади необходимо подсчитать количество единиц в вероятностных отображениях всех отчетов хроматограммы и умножить его на постоянный коэффициент.

Значение t_i следует определять в соответствии с теоремой Котельникова, а величину K из анализа погрешности измерения хроматограммы.

Предложен вариант построения вероятностного анализатора, преобразующего информацию в вероятностную форму представления и позволяющий анализировать вероятностно отображенные сигналы.

В четвертой главе рассматриваются основные закономерности пространственно-временной изменчивости концентраций неорганического мышьяка в некоторых экосистемах средиземноморского бассейна.

Установлено, что неорганический мышьяк в водной толще Черного моря распределен неравномерно. Диапазон колебаний его концентраций за период исследования (1973-1978 года) составлял 0,25-5,0 мкг/л, что не превышает значение ПДК (5,0 мкг/л). Причем минимальные концентрации мышьяка обнаружены только в по-

верхностном горизонте. При появлении в воде сероводорода содержание его достигает максимального значения и далее до глубины 2000 м остается практически постоянным. Таким образом, поверхностные (кислородные) воды значительно чище в отношении неорганического мышьяка по сравнению с водами, зараженными сероводородом, что обнаружено впервые. В поверхностном слое хорошо выражен сезонный ход содержания мышьяка, который имеет годовой цикл с наибольшим содержанием зимой и наименьшим летом. Объясняется это биологическим потреблением мышьяка в теплое время года, на что указывают и другие авторы (Ловенталь, 1977 год; Джонсон, 1979 год; Бенсон, 1980 год).

При рассмотрении обмена мышьяком через проливы отмечается, что воды Азовского моря и Керченского пролива характеризуются равномерностью в вертикальном и горизонтальном направлениях при среднем значении As в них 1,1 мкг/л, что совпадает со средними значениями этого элемента в северо-восточной части Черного моря. Поверхностные воды проливной зоны (Мраморное море, проливы Босфор, Дарданеллы) находятся под влиянием черноморских вод, а глубинные — средиземноморских, содержание мышьяка в которых (2,5 мкг/л) значительно выше, чем в водах Черного моря (0,9 мкг/л).

Оценка поступления неорганического мышьяка речными стоками определялась путем анализа его концентраций в пробах устьевой области в летнюю межень и период зимнего паводка в реках северо-западного и восточного побережья Черного моря.

Анализ средних многолетних наблюдений (1974–1978 годы) позволил выделить реки с наибольшими концентрациями в них мышьяка: Дунай, Южный Буг в западном районе моря со средними значе-

ниями концентраций, равными 3,6 мкг/л и 3,0 мкг/л соответственно; Чорохи – река Кавказского побережья с максимальной концентрацией мышьяка равной 5,0 мкг/л, что хорошо совпадает с данными исследования Супаташвили (5,2 мкг/л). Сравнительная оценка вклада исследованных рек в загрязнение моря позволяет установить, что в Черное море с водами Дуная поступает 81% неорганического мышьяка от всего поступления с речными стоками. Расчет показал, что в Черное море с речными стоками поступает 871 т.год^{-1} неорганического мышьяка.

Оценка поступления неорганического мышьяка в море из атмосферы проводилась на основе определения его концентраций в пробах дождевой воды, отобранных на метеостанциях г.Севастополя и г.Николаева. Полученные данные указывают на постоянство содержания мышьяка в причерноморском районе. Градиент средней концентрации составляет 0,25 мкг/л. Следует отметить, что эта величина в 2 раза ниже содержания мышьяка в атмосферных осадках промышленных районов Верхней Волги (0,663 мкг/л) и почти в пять раз ниже, чем в атмосферных осадках рудопромышленных районов (1,2 мкг/л). Годовое поступление неорганического мышьяка в Черное море из атмосферы по абсолютной величине составляет 45 т.год^{-1} , что почти в 20 раз ниже поступления с речными стоками.

В пятой главе рассматриваются результаты исследований, подтверждающие биогенные свойства мышьяка, особенности его химико-физического поведения в глубинных водах Черного моря, а также прогноз и особенности накопления этого микроэлемента в эстуарных зонах.

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

С целью оценки этих процессов исследованы закономерности распределения микроэлементов в различных средах. Для этого составлены ряды распределения микроэлементов в биосфере и проведено их сравнение для сред: атмосферные осадки - земная кора; морская вода - земная кора. Мышьяк, по приведенным данным, относится к элементам с большим разбросом содержания в биосфере. Наибольшее распределение его имеет место в земной коре. Средой с наименьшей концентрацией является морская вода, а содержание As в атмосферных осадках значительно выше, чем в морской воде, но несколько ниже, чем в земной коре. Так как круговорот воды на $7/9$ проходит над океанами и морями, то атмосферные осадки являются потенциальным источником накопления этого микроэлемента в морской воде. Другими источниками поступления As в Черное море (по данным исследований в гл.4) являются воды речных стоков, нижне-босфорского течения и поверхностные воды Керченского пролива. Из статей расхода наиболее активной является перенос мышьяка в донные осадки (777 т.год^{-1}), причем этот процесс наиболее интенсивен в районах с повышенной биологической продуктивностью и носит антропогенный характер.

Несмотря на то, что среднее значение концентрации мышьяка в черноморской воде в 2 раза ниже ПДК, однако наблюдается тенденция его роста, что подтверждают исследования в Севастопольской бухте (1993 год) по определению в ней загрязняющего фактора (ЗФ) по мышьяку. Для Севастопольской бухты эта величина составляет $690 \text{ кг } As$. Основными источниками загрязнения для бухты являются сточные воды, среднее значение концентрации мышьяка в которых равно 1 мкг/л . Предельная концентрация мышьяка в сточных водах, соответствующая загрязняющему фактору, составляет $5,9 \text{ мкг/л}$. Эта

величина почти в шесть раз превышает среднее значение концентрации As в сточных водах (1,0 мкг/л), поэтому опасности загрязнения мышьяком Севастопольской бухты на современном этапе нет. Но необходимо вести контроль его содержания в сточных водах бухты, выявлять источники загрязнения с содержанием в них As близким к значению предельной концентрации (5,9 мкг/л). С этой целью в практику Государственной инспекции охраны Черного моря внедрены результаты распределения мышьяка в Черном море и метод оценки его накопления в эстуарных зонах.

В заключении представлены результаты практического выхода работы.

В Ы В О Д Ы

1. Анализ существующих методов определения общего неорганического мышьяка и его разновалентных форм в объектах окружающей среды, а также анализ влияния этого микроэлемента на живые организмы и человека позволил установить, что разработка простых надежных в экспедиционных условиях методов определения мышьяка явилось необходимым условием для изучения пространственно-временного распределения и накопления его в некоторых водных объектах средиземноморского бассейна, что позволило оценить их экологическое состояние.

2. Разработан осадительно-колориметрический метод определения неорганического мышьяка в водных объектах с нижним пределом обнаружения 0,25 мкг/л. Определены метрологические характеристики метода и проведено его сравнение с арбитражными (атомно-абсорбционным, фотометрическим, нейтронно-активационным) методами, в результате чего доказана надежность его применения

для оценки содержания мышьяка в водных объектах.

3. Разработан газо-жидкостно хроматографический метод определения трех- и пентавалентного мышьяка в водных объектах с применением боргидрида натрия в качестве восстановителя с нижним пределом обнаружения 0,1 мкг/л. Метод дополнен автоматизированной системой генерации, накопления и ввода арсина в хроматограф, что позволяет анализировать пробы воды без их предварительной обработки. Метрологическая оценка метода характеризуется низким показателем воспроизводимости (0,83-0,45) и суммарной погрешностью не выше 30%.

4. Предложена автоматизированная система обработки хроматографических данных, преобразующая аналоговое выходное напряжение хроматографа в кодовый сигнал, поступающий в ОЗУ ПЭВМ. Для канала обработки хроматографических данных составлен пакет программного обеспечения.

5. Предложен экспресс-анализ хроматограмм арсина, при котором обработке подвергается информация, представленная в виде вероятностных отображений.

6. Изучено распределение неорганического мышьяка в толще вод Черного моря, которое характеризуется неравномерностью и немонотонностью в пространстве и времени. Среднее значение неорганического мышьяка в водах Черного моря составляет 2,5 мкг/л.

7. Выявлено, что основными источниками поступления мышьяка в Черное море служат речные стоки и нижнебосфорское течение. Из статей расхода наиболее активными являются перенос мышьяка в донные осадки и верхнебосфорское течение. Процессы поступления и расхода мышьяка не являются равновесными и опре-

деляют тенденцию роста концентраций мышьяка в черноморской воде.

8. С помощью разработанной автором методики оценки накопления микроэлементов в эстуарных зонах рассчитан загрязняющий фактор мышьяка для Севастопольской бухты, который составляет 690 кг. Поступление такого количества мышьяка в бухту увеличит его содержание до ПДК (5 мкг/л), что приведет к нарушению демо-экологических факторов как для морской фауны, так и для человека. Поэтому необходимо вести постоянный контроль за содержанием этого микроэлемента в сточных водах, выявлять источники загрязнения с содержанием мышьяка в них близким к значению предельной концентрации, соответствующей загрязняющему фактору.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Романов А.С., Рябинин А.И., Жидкова Л.Б., Лазарева Е.А. Вопросы гидрохимии мышьяка в Черном море (по данным исследований 1973-74 г.г.). //Тезисы доклада на УП конференции по химии моря. - М.: 1975, с.11-12.

2. Романов А.С., Рябинин А.И., Лазарева Е.А., Жидкова Л.Б. Медь, мышьяк и ртуть в водах Эгейского моря (1974-75 г.г.) //Журнал "Океанология" № 2, 1977. - с.253-257.

3. Романов А.С., Рябинин А.И., Жидкова Л.Б. Колориметрическое определение мышьяка в морской воде. //Журнал "Гидрохимические материалы", том 70, 1977. с.43-47.

4. Рябинин А.И., Романов А.С., Жидкова Л.Б. Вопросы гидрохимии и баланса мышьяка в водах Черного моря. - Труды ГОИН, 1976. - вып.145; с.81-93.

5. Маутнер Г.С., Жидкова Л.Б. Метод атомно-абсорбционного определения мышьяка в морской воде и интеркалибрации его с ко-

лориметрическим и спектрофотометрическим методами. //В кн.:
Методики анализа морских вод. Л.: Метеоиздат, 1981. - с.72-77.

6. Жидкова Л.Б., Сапожников Н.Е., Малышев В.К. Автоматизи-
рованная система обработки результатов хроматографического
анализа. //Труды СВМИ, 1996, вып. -с.

Жидкова

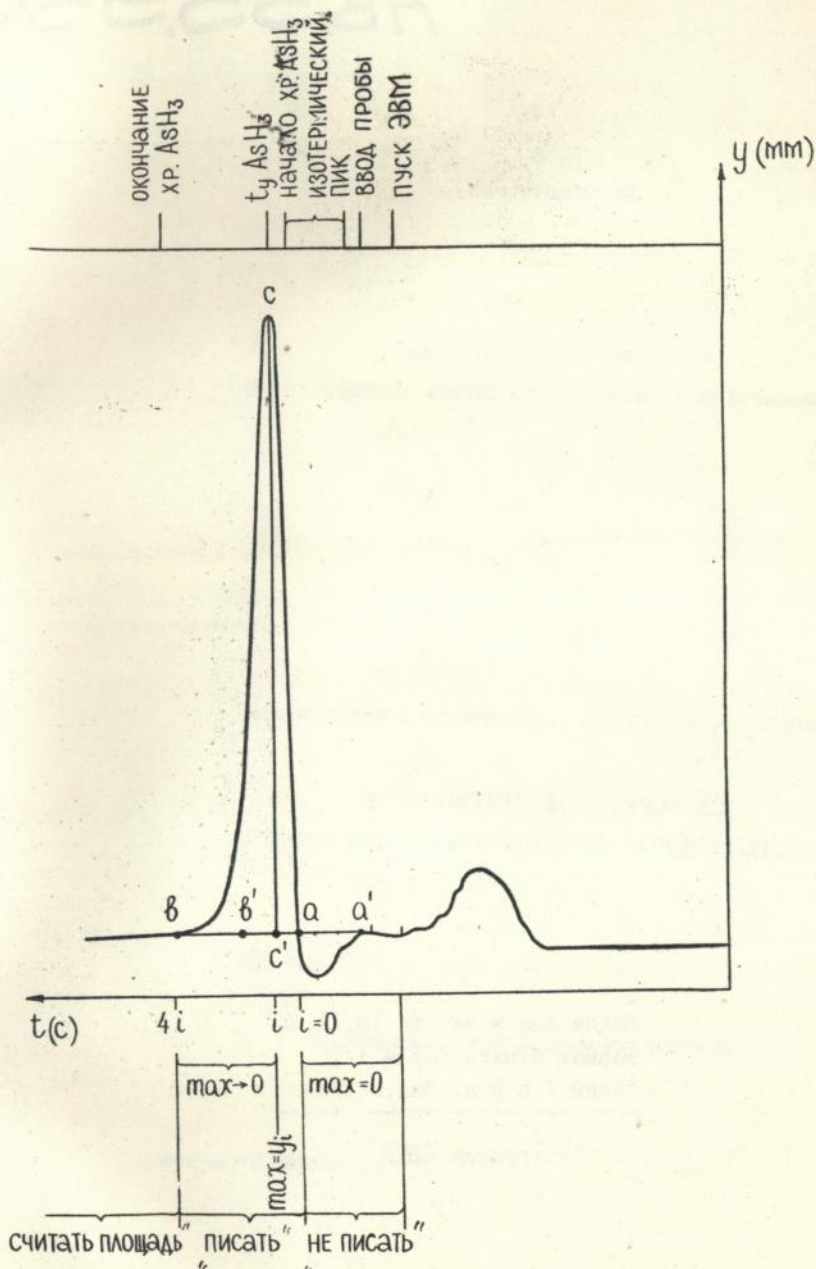
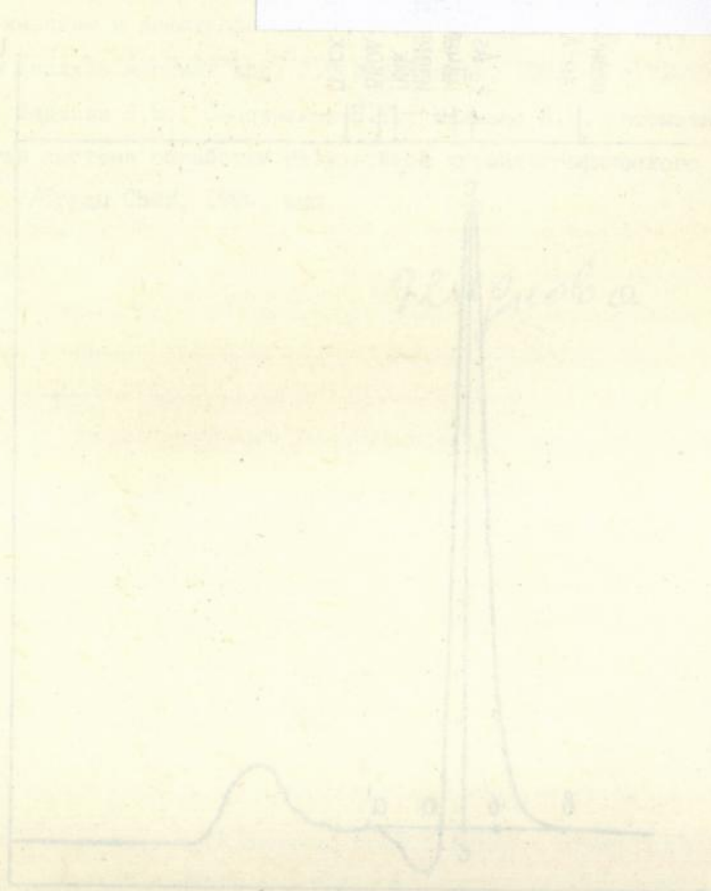


Рис. 1 Хроматограмма арсина

АВ 33.950

АВ 33.950



Подписано в печать 16.11.95

Формат бумаги 60x84 1/16

Объем 1,5 п.л. Зак.323/95

Типография СВМ