

УДК 543.420

АНАЛИЗ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ХАРЬКОВА НА СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

© 2003 О.И. Юрченко, Н.П. Титова, О.В. Козлова

Атомно-абсорбционным, спектрофотометрическим и флуориметрическим методами проведены исследования питьевой воды г. Харькова на содержание микроэлементов и анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ). Показано, что содержание микроэлементов и АПАВ в питьевой воде изменяется во времени. Проведено сопоставление результатов определения АПАВ, полученных двумя методами. Показаны преимущества флуориметрического метода. Проведены исследования по аттестации методики флуориметрического определения АПАВ в питьевой воде. Суммарная относительная погрешность результата анализа 1%.

Вода является необходимым условием и составной частью жизни на Земле. Здоровье и благополучие людей зависит от водных ресурсов. Контроль за качеством воды во всех городах Украины ведется постоянно. Отклонение от установленных норм стандарта по санитарно-химическим и бактериологическим показателям в пробах, взятых из водопровода, составляет в среднем больше 12% по Украине. Однако, говорить о качестве питьевой воды и ее соответствии или несоответствии установленным нормам можно только на основании максимально полного химического и бактериологического анализа.

Проблема определения микроэлементов в природных водах фоновых районов биосферы представляет чрезвычайный интерес в связи с необходимостью иметь уровень отсчета для оценки возрастающего антропогенного влияния на состояние водных систем. Оценка состояния окружающей среды, в частности, природных вод, неразрывно связана с совершенствованием имеющихся и разработкой новых высокоеффективных методов определения в них тяжелых металлов [1]. Для решения этой задачи одно из ведущих мест занимает атомно-абсорбционный метод [2-6].

Атомно-абсорбционное определение микроэлементов в питьевой воде из различных источников.

В статье представлены результаты анализа питьевой воды из различных источников г. Харькова, выполненных на протяжении многих лет. Для уменьшения потерь микроэлементов вследствие сорбции на стенках сосудов отбор проб производили в емкости, предварительно за сутки и более заполненные водой из определенного источника. Перед наполнением емкости содержимое выливали, и трижды споласкивали водой из источника. Кроме того, стремились по возможности уменьшить время транспортировки и хранения проб от момента их отбора до обработки. Время не превышало 1 суток. Для анализа отбирали 500 мл воды и конц. HNO_3 устанавливали $\text{pH}=2$ (предварительно нами были проведены исследования по выбору объема воды для упаривания и установления необходимого значения pH).

Затем пробы упаривали до 30-40 мл, переносили в мерные колбы вместимостью 50 мл, до метки доводили бидистиллированной водой и тщательно перемешивали. Путем варирования пробы от 100 мл до 1000 мл установлено, что методика не содержит исключаемых систематических погрешностей. Вся мерная посуда была откалибрована, а реактивы тщательно очищены.

Градуировочные растворы для диапазона оптимальных концентраций металла готовили путем разбавления раствора с концентрацией металла 1 г/л. Измерение аналитического сигнала производили на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 в пламени воздух – пропан - бутан при оптимальных параметрах определения металлов. Все растворы распылялись в атомизаторе в течение 2 минут для достижения стабильного сигнала.

Результаты исследований питьевой воды из различных источников г. Харькова (на протяжении многих лет) на содержание меди, цинка, свинца, кадмия, железа и марганца,

Анализ питьевой воды Харькова на содержание микроэлементов и анионных поверхностно-активных веществ

рассчитанные из пяти параллельных определений, представлены в табл. 1. Правильность методик подтверждена методом "введено – найдено". При числе опытов $n = 5$ относительное стандартное отклонение S_r не превышало 0,025.

Таблица 1. Результаты атомно-абсорбционного определения микроэлементов в питьевой воде из различных источников г. Харькова

Дата анализа	Концентрация микроэлемента, мг/ л					
	железо	кадмий	марганец	медь	свинец	цинк
<i>Предельно допустимая концентрация в питьевой воде, мг/ л</i>						
	0,3	0,001	0,1	1,0	0,03	5,0
<i>Источник в Саржином Яру "Харьковская-1"</i>						
июнь 1988 г.	-	0,001	0,002	0,005	0,05	0,008
апрель 1998 г.	0,07	0,0015	0,005	0,005	0,026	0,013
<i>Источник "Харьковская-2" (Тюрик)</i>						
июнь 1988 г.	-	0,001	0,020	0,015	0,017	0,007
апрель 1998 г.	0,08	0,0017	0,027	0,007	0,028	0,010
июль 1998 г.	0,03	0,0014	0,031	0,100	0,031	0,017
август 1999 г.	0,03	0,0013	0,002	0,007	0,021	0,008
<i>Источник в районе Пантелеимоновской церкви</i>						
апрель 1998 г.	0,10	0,0025	0,030	0,006	0,026	0,009
июль 1998 г.	0,05	0,0021	0,003	0,007	0,031	0,014
август 1999 г.	0,13	0,0015	0,236	0,008	0,031	0,014
<i>Источник в районе Завода пищевых кислот</i>						
июнь 1988 г.	-	0,0010	0,050	0,025	0,017	0,011
сентябрь 1997 г.	0,03	0,0019	0,012	0,007	0,051	0,037
март 1998 г.	0,07	0,0015	0,024	0,007	0,017	0,069
июль 1998 г.	0,07	0,0013	0,004	0,010	0,023	0,013
август 1999 г.	0,09	0,0013	0,002	0,037	0,025	0,015
<i>Источник в районе ул. Уборевича</i>						
июнь 1988 г.	-	0,002	0,002	0,025	0,012	0,010
сентябрь 1997 г.	0,08	0,0028	0,006	0,015	0,041	0,061
апрель 1998 г.	0,07	0,0019	0,007	0,004	0,022	0,006
июль 1998 г.	0,03	0,0015	0,002	0,008	0,031	0,031
август 1999 г.	0,07	0,0013	0,004	0,010	0,023	0,013
<i>Источник в районе парка "Юность"</i>						
июнь 1988 г.	-	0,002	0,310	0,030	0,022	0,013
сентябрь 1997 г.	0,02	0,0014	0,520	0,009	0,041	0,022
апрель 1998 г.	0,08	0,0019	0,013	0,007	0,030	0,014
июль 1998 г.	0,13	0,0015	0,236	0,008	0,031	0,014
август 1999 г.	0,04	0,0011	0,001	0,003	0,031	0,012

Как видно из табл. 1, содержание микроэлементов в питьевой воде на протяжении 10 лет изменяется в довольно широком диапазоне. Это, по всей видимости, связано с процессами, происходящими в недрах Земли, а также с работой промышленных предприятий. Содержание кадмия превышает ПДК во всех образцах питьевой воды, а содержание свинца и марганца лишь в некоторых.

Определение содержания АПАВ в питьевой воде г. Харькова.

В соответствии с ГОСТ 2761-84 "Источники централизованного хозяйствственно-питьевого водоснабжения" содержание анионных ПАВ является одним из санитарных показателей качества воды. Предельно допустимая концентрация суммы АПАВ составляет 0,5 мг/ л. Наибольшее распространение при определении АПАВ в различных объектах получили спектрофотометрические методы [7]. Нами проведено сравнение результатов определения АПАВ в питьевой воде, подаваемой г. Харькову, спектрофотометрическим и флуориметрическим методами. Мы определяли сумму АПАВ. Стандартные растворы АПАВ готовили

из стандартного образца состава АПАВ (ГСО 7195-95). Сравнение результатов производили согласно рекомендациям работы [8]. Спектрофотометрическая методика позволяет определять АПАВ в питьевых, природных и сточных водах в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,8 мг/ л. Метод основан на образовании комплекса АПАВ с метиленовым синим в водных растворах, экстрагируемого хлороформом. В щелочной среде возникает бесцветная лейкоформа, переходящая при изменении рН в окрашенную форму. Мы использовали для таких измерений фотоэлектролориметр КФК-2. Флуориметрическая методика рассчитана на диапазон содержаний АПАВ в водах от 0,025 до 2,0 мг/ л. Метод основан на экстракции хлороформом ионных ассоциатов АПАВ с красителем акридиновым желтым и измерении интенсивности флуоресценции полученного экстракта. В настоящей работе для измерений использовали анализатор жидкости "Флюорат-02". Каждым методом проведено анализ 10 проб воды городского водопровода в г. Харькове, по 2 параллельных в каждой серии ($P = 0,95$):

	КФК	Флюорат
n (число параллельных анализов)	10	10
\bar{x} (средний результат), мг/ л	0,0712	0,0703
S (выборочное стандартное отклонение), мг/ л	0,0025	0,0016

Сравнение дисперсий по критерию Фишера $\frac{S_1^2}{S_2^2} = 2,47 < 3,23 = F$ ($(\bar{P} = 0,95, f_1 = f_2 = 9)$,

где \bar{P} - односторонняя доверительная вероятность, f_1 и f_2 – числа степеней свободы, показывает, что результаты, полученные двумя методами, можно считать равноточными.

Сравнение средних результатов по t -критерию Стьюдента:

$$\frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{1,2}} = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{S_{1,2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = 0,94 < t(P = 0,95; f_1 + f_2 = 18) = 2,10$$

(где P – двухсторонняя доверительная вероятность; $S_{1,2} = \sqrt{\frac{S_1^2 f_1 + S_2^2 f_2}{f_1 + f_2}} = 0,0021$ - среднезвешенное стандартное отклонение показывает, что расхождение средних двух методов незначимо и обусловлено случайными причинами.

Методики сопоставлены также по продолжительности проведения анализа (43 и 15 мин, соответственно), количеству реактивов и посуды, необходимых для выполнения анализа, а также по влиянию сопутствующих компонентов на результаты определения АПАВ в водах. Показано, что флуориметрический метод обладает существенными преимуществами. Правильность получаемых результатов подтверждена методом стандартных добавок. Для стандартных растворов с содержанием додецилсульфата натрия 0,03; 0,05; 0,07; 0,1; 0,5; 1,0 мг/ л, найдено соответственно – 0,029; 0,048; 0,069; 0,098; 0,486; 0,998 мг/ л АПАВ. Для фонового раствора концентрация АПАВ составила 0,009 мг/ л. Затем отобрали 5 проб питьевой воды и измерили концентрацию АПАВ, которая оказалась равной $(0,068 \pm 0,002)$ мг/ л. Затем ввели добавки додецилсульфата натрия. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты проверки правильности МВИ массовой концентрации АПАВ методом стандартных добавок ($n = 3; P = 0,95$)

Концентрация АПАВ в пробе воды, мг/ л	Введено АПАВ, мг/ л	Найдено АПАВ, мг/ л
$0,068 \pm 0,002$	0,034	$0,103 \pm 0,002$
$0,068 \pm 0,002$	0,068	$0,134 \pm 0,002$
$0,068 \pm 0,002$	0,136	$0,205 \pm 0,002$

Полученные данные были использованы для аттестации МВИ флуориметрическим методом массовой концентрации АПАВ в питьевой воде.

Суммарная погрешность результата анализа составила $\approx 1,0$ отн. %.

Указанная методика была использована для определения содержания АПАВ в воде городского водопровода в г.Харькова на протяжении года. Результаты собраны в табл. 3.

Таблица 3. Результаты определения АПАВ в питьевой воде с мая 2001 г. по май 2002 г. ($n = 5$; $P = 0,95$)

Дата анализа	Результаты анализа, мг/ л
<i>2001 год</i>	
Май	$0,045 \pm 0,001$
Июнь	$0,044 \pm 0,001$
Июль	$0,043 \pm 0,002$
Август	$0,0422 \pm 0,0007$
Сентябрь	$0,049 \pm 0,002$
Октябрь	$0,049 \pm 0,002$
Ноябрь	$0,051 \pm 0,002$
Декабрь	$0,0438 \pm 0,0007$
<i>2002 год</i>	
январь	$0,0348 \pm 0,0009$
февраль	$0,036 \pm 0,001$
март	$0,035 \pm 0,001$
апрель	$0,053 \pm 0,002$

Как видно из табл.3, содержание АПАВ в питьевой воде увеличивается в апреле и ноябре, но остается существенно более низким, чем ПДК.

В настоящее время методика флуориметрического определения АПАВ в пробах питьевой воды успешно применяется в "Харьковкоммунпромвод".

Литература

1. Резников А.А., Мулиновская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 448 с.
2. Коц Л.С., Оська В.Ф., Хейфец Л.Я.Химия и технология воды.1994.Т.16.№6.С.620-625.
3. Басаргин Н.Н., Сванидзе З.С., Розовский Ю.Г. Зав. лаб. 1993. 2. С. 8-9.
4. Юферова Н.В., Смагунова А.Н., Сизых Ю.И. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. №9. С. 905-907.
5. Шеховцова Т.Н., Ремизова А.А., Чумакова А.И. и др. Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49. №7. С. 755-759.
6. Захария А.Н., Чеботарев А.Н., Шериф Буктий М. и др. Укр. хим. журн. 1994. Т. 60. №10. С. 692-695.
7. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 251 с.
8. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л.: Химия, 1984. 168 с.

Поступила в редакцию 11 октября 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003 №596. Chemical Series. Issue 10(33). O.I.Yurchenko, N.P.Titova, O.V.Kozlova. Analysis of drinking water of Kharkov city for the content of trace elements and anionic surfactants

Content of trace elements and anionic surfactants (AS) was determined in drinking water of Kharkov city by atomic absorption, spectrophotometric and fluorometric methods. It has been shown that the trace elements and AS content changes in time. Comparison of the results obtained for AS using two methods was performed. Advantages of fluorometric method have been shown. Method of fluorometric determination of AS in drinking water has been attested. Total relative error of results of analysis is 1%.