

СОВРЕМЕННЫЕ методы определения содержания общего АЗОТА и УГЛЕРОДА в пробах ПРИРОДНЫХ ВОД

Рассмотрены вопросы контроля содержания общего азота и различных форм углерода в пробах природных и сточных вод методом высокотемпературного окисления в присутствии катализатора. Изложены устройство и принцип действия анализаторов элементного состава «ТОПАЗ», приведены результаты пробных измерений содержания общего азота и углерода, полученные с помощью этого прибора. Показана возможность реализации методик ISO/TR 11905-2 и ГОСТ Р 52991-2008 с помощью анализаторов элементного состава «ТОПАЗ».

Введение

В последние годы предпринято много усилий по развитию аналитических методов для определения в окружающей среде микроколичеств токсичных веществ различной природы как органических соединений, так и неорганических, в том числе тяжёлых металлов. Однако, говоря об экологическом благополучии водных объектов, необходимо учитывать, что избыточное или недостаточное количество тех или иных широко распространённых веществ также будет оказывать своё влияние. К этим элементам относятся те вещества, которые составляют основу биологической формы жизни, прежде всего азотсодержащие соединения и соединения углерода. Такие вещества получили общее название «биогенные элементы». К биогенным элементам относят также водород, фосфор и серу. Избыточное поступление биогенных элементов в воды поверхностных водоёмов, как правило, связано с антропогенными факторами, например, со сбросом в поверхностные водоёмы недостаточно очищенных сточных вод. Такого рода сбросы могут нанести значительный ущерб экологической системе любого региона, поэтому проблема контроля качества очистки сточных вод от этих соединений так же актуальна, как и контроль

содержания биогенных соединений в воде поверхностных водоёмов.

Материалы и методы исследования

Для определения различных форм содержания азота традиционно используют так называемые методы «мокрой химии». Рассмотрим некоторые из них.

Для определения содержания аммонийного азота, как правило, применяют относительно недорогой, простой и доступный фотометрический метод с использованием реактива Несслера. С аналитической точки зрения метод не отличается высокой селективностью, на результат анализа оказывает влияние состав пробы. В частности, присутствие органических соединений в некоторых случаях может дать вклад до 30-35% от измеренной величины, что превышает допустимую погрешность измерения. Более совершенный метод – капиллярный электрофорез. Этот метод обладает высокой селективностью и даёт достоверную информацию о содержании аммонийного азота в пробе.

Для контроля содержания нитратов также может использоваться фотометрический метод (основанный на реакции нитратов с салицилатом натрия). Определению мешает присутствие в анализируемой пробе окрашенных веществ, а также нитрит-иона. Определение массовых концентраций нитрит-иона может быть выполнено по методике с реактивом Грисса.

Нередко используется показатель «содержание азота по Кьельдалю» (сумма органического и аммонийного азота). Для определения этого показателя требуется длительное кипячение пробы в концентрированной серной кислоте, отгонка аммиака, а затем титриметрическое и фотометрическое измерение. Весь процесс достаточно длительный (3-4 часа), трудоёмкий и связан с использовани-

Г.В. Ягов*,
к.ф.-м.н.,
ООО
«Информаналитика»

* Адрес для корреспонденции: yagov.gennady@gmail.com

ем опасных веществ. Этот показатель не даёт полной характеристики исследуемой пробы по содержанию азота, поскольку азот нитратов и азот нитритов исключаются из рассмотрения.

Для определения нагрузки на очистные сооружения, а также для характеристики экосистемы водоёмов, в которые сбрасываются очищенные сточные воды, используют показатель «общий азот», определяемый как сумма содержания всех растворимых форм органического и неорганического азота.

Химические методы определения общего неорганического азота отсутствуют, значение этого показателя рассчитывается как сумма азота аммонийного, азота нитратов и азота нитритов. Также не существует единого аналитического метода для определения общего органического азота. Этот показатель рассчитывается математически как разность между величиной общего азота и неорганического азота. Та же величина может быть определена как разность между величинами «азот по Кьельдалю» и аммонийный азот.

Видно, что это достаточно трудоёмкие процедуры, плохо поддающиеся автоматизации и требующие для своей реализации значительные площади лабораторных помещений. Поэтому сейчас происходит переориентация методов химической аналитики на использование автоматизированных приборов, позволяющих получать достоверную информацию об объекте исследования быстрее, с меньшими трудозатратами и с возможностью исключения субъективных ошибок. Одно из перспективных направлений создания инструментальных методов контроля содержания азота связано с использованием метода, описанного в ISO/TR 11905 «Качество воды. Определение содержания азота».

Инструментальный метод определения общего азота

В основу работы автоматизированного анализатора общего азота, позволяющего определять в пробе валовое содержание всех форм азота, положен процесс термического окисления органических и неорганических форм азота на катализаторе и перевод их в форму монооксида азота (NO). На схеме, представленной на рис. 1, этот процесс протекает в реакционной трубке с катализатором, помещённой в печь, нагретую до 800 °С. Потоком воздуха продукты окисления соединений азота переносятся в патрон-осушитель и далее в реактор блока детектирования. В реакторе монооксид азота вступает во взаимодействие с озоном, в результате чего возникает хемилюминесценция.

Зависимость интенсивности хемилюминесценции от времени представляет собой колоколообразную кривую, а площадь под кривой является мерой содержания общего азота в исследуемой пробе воды. Таким образом, если провести предварительную калибровку прибора, получив соответствующие сигналы от растворов стандартных образцов с заранее известной концентрацией общего азота, то затем можно определить содержание азота в неизвестной пробе.

Анализатор жидкости «ТОПАЗ-N» – первый отечественный прибор для инструментального определения общего азота, освоённый в серийном производстве. Анализатор выполнен в виде одного блока, имеющего в верхней части устройство для ввода пробы. Структурная схема прибора соответствует схеме на рис. 1. Управление процессом измерения и обработка полученной информации осуществляются персональным компьютером при помощи специально разработанной программы «NORMA-N».

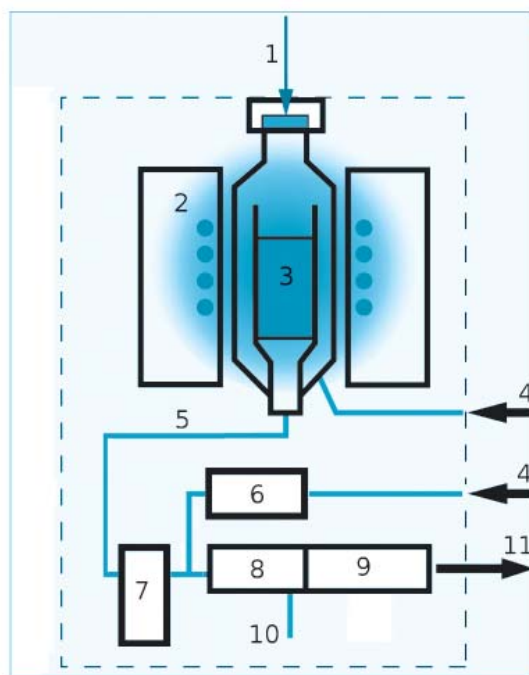


Рис. 1. Устройство анализатора общего азота.

Условные обозначения:

- 1 – ввод пробы для анализа общего азота,
- 2 – нагревательная печь,
- 3 – реакционная трубка с катализатором,
- 4 – вход газа-носителя,
- 5 – газовая магистраль,
- 6 – озонатор,
- 7 – влагопоглотитель,
- 8 – хемилюминесцентный реактор,
- 9 – детектор хемилюминесценции,
- 10 – выброс газа-носителя в атмосферу,
- 11 – вывод информации на компьютер

Ввод пробы осуществляется вручную при помощи хроматографического шприца. После введения пробы автоматически начинается процесс измерения и регистрации результатов. По окончании процесса измерения на экране компьютера отображается значение массовой концентрации общего азота. Для серии из нескольких измерений (повторностей) рассчитывается среднее значение и среднеквадратичное отклонение. Результаты измерений и данные градуировки архивируются и сохраняются в памяти компьютера.

Для обеспечения работоспособности анализатора «ТОПАЗ-N» необходим баллон со сжатым воздухом, снабжённый редуктором. На входе прибора устанавливается давление не менее 200 кПа. Поток воздуха используется в качестве газа-окислителя, а также обеспечивает перенос продуктов каталитического окисления пробы и озона, получаемого в озонаторе по измерительному тракту прибора. Диапазон измерений массовой концентрации общего азота при объёме вводимой пробы от 10 до 100 мкл составляет от 0,2 до 100 мг/дм³ (без разбавления пробы).

Применение автоматизированного анализатора общего азота «ТОПАЗ-N» позволяет получить достоверный результат, свободный от субъективных ошибок при выполнении измерений. Процесс однократного измерения занимает не более 4 минут, что важно как для контроля за процессом очистки сточных вод, так и при выполнении экологических обследований водоёмов.

Определение содержания соединений углерода в пробах воды

Содержание органического углерода в водах, согласно существующим нормативам в природоохранной деятельности, характеризуется так называемым химическим потреблением кислорода (ХПК). Определение этого показателя проводится с помощью «мокрого» окисления пробы различными реагентами. Наиболее распространены способы окисления перманганатом, бихроматом или персульфатом калия. К сожалению, ни один из этих методов не даёт гарантии 100%-ного извлечения определяемого элемента, и, тем более, не даёт представления о форме нахождения углерода в объекте анализа.

Введенный в действие ГОСТ Р 52991-2008 «Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода» устанавливает методику выполнения измерений, позволяющую заменить устаревший показатель ХПК, на метод прямого определения массовой концентрации органического углерода. К позитивным отличиям

можно также отнести значительную экономию трудозатрат на выполнение анализов, а также отсутствие необходимости в использовании токсичных и опасных веществ. Эта методика распространяется на все типы природных и сточных вод, а также на воду питьевую, в том числе и на расфасованную в ёмкости.

Сущность метода, описанного в ГОСТ Р 52991-2008, заключается в каталитическом окислении соединений углерода, находящихся в пробе воды, при температуре от 550 °С до 1000 °С в присутствии кислорода или кислородсодержащего газа до диоксида углерода (IV) и последующем определении общего и неорганического углерода с использованием детектора инфракрасного излучения.

Устройство анализатора углерода

Схема устройства для анализа различных форм углерода представлена на рис. 2. В состав устройства входят: высокотемпературная печь с реакционной трубкой, заполненной катализатором (5), реактор с кислотой (3), детектор инфракрасного излучения (9).

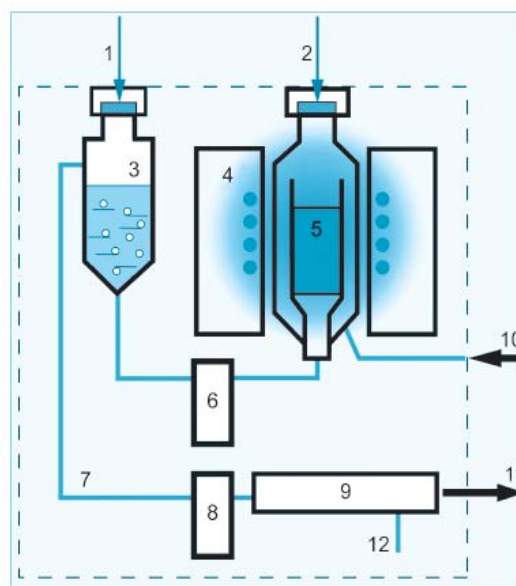


Рис. 2. Устройство анализатора общего углерода.

Условные обозначения:

- 1 – ввод пробы для анализа неорганического углерода,
- 2 – ввод пробы для анализа общего углерода,
- 3 – реактор с кислотой,
- 4 – нагревательная печь,
- 5 – реакционная трубка с катализатором,
- 6 – газовая магистраль,
- 7 – влагопоглотитель,
- 8 – охлаждаемый влагопоглотитель,
- 9 – ИК-детектор,
- 10 – вход газа-носителя,
- 11 – вывод информации на компьютер,
- 12 – выброс газа-носителя в атмосферу.

Газовая магистраль последовательно связывает все эти устройства в единую цепь и обеспечивает транспортировку продуктов разложения пробы, вплоть до выброса в атмосферу.

Определение содержания общего углерода

При определении содержания общего углерода проба (от 20 до 100 мкл) вводится внутрь реакционной трубки (5), попадает на катализатор, где под действием кислорода происходит разложение всех форм углеродсодержащих соединений с образованием углекислого газа. Поток газа-носителя эти продукты разложения переносятся по газовой магистрали к детектору (9). Детектор настроен на регистрацию поглощения инфракрасного излучения молекулами углекислого газа. Сигнал поглощения преобразуется в электрический, регистрируется внешним компьютером, в котором происходит расчёт содержания всех форм углерода, находившихся в пробе. Расчёт производится по специально разработанной программе с заранее установленными характеристиками, измеренными в процессе градуировки анализатора по тестовым образцам с известной концентрацией общего углерода.

Определение содержания неорганического углерода

Определение неорганического углерода производится устройством, включающим реактор (барботёр), в который заливается раствор ортофосфорной кислоты и вводится определенный объём пробы (от 20 до 100 мкл). В результате реакции кислоты с карбонатами образуется углекислый газ CO_2 , который регистрируется неселективным детектором инфракрасного излучения.

Варианты определения содержания органического углерода

В ГОСТ Р 52991-2008 описаны два способа определения содержания органического углерода, растворенного в воде. Первый метод предполагает раздельное определение содержания общего углерода и общего неорганического углерода с последующим вычислением содержания общего органического углерода по разности между содержанием общего углерода и содержанием неорганического углерода. Во втором методе вначале производится удаление из пробы неорганического углерода, а затем определяется лишь та часть общего углерода, которая обусловлена наличием органических соединений.

Метод 1 заключается в том, что доля органического углерода определяется как разность между содержанием общего углерода и неорганического углерода.

Ключевые слова:

качество воды,
загрязнители воды,
общий углерод,
общий азот,
элементный анализ

Метод 2 предполагает предварительное удаление неорганического углерода путём обработки пробы соляной кислотой и продувкой воздухом для удаления продуктов реакции. Последующее определение содержания органического углерода производится анализатором углерода при введении пробы в реакционную трубку, заполненную катализатором.

Следует подчеркнуть, что каждый из методов обладает своими особенностями. В первом случае погрешность определения органического углерода будет складываться из погрешностей двух измерений – погрешности определения общего углерода и погрешности определения неорганического углерода. Во втором методе статистическая погрешность будет меньше, т.к. концентрация органического углерода определяется за одно измерение, но необходимо иметь в виду, что в этом случае процесс обработки пробы соляной кислотой неизбежно будет приводить к дополнительной неконтролируемой погрешности.

Для реализации метода, изложенного в ГОСТ Р 52991-2008, могут быть использованы анализаторы общего органического углерода импортного производства, а также отечественные анализаторы того же класса – «ТОПАЗ», выпускаемые фирмой «Информаналитика». Этот анализатор производится в трёх модификациях: «ТОПАЗ-С» «ТОПАЗ-Н» и «ТОПАЗ-НС», первая из них предназначена для определения массовой концентрации только углеродсодержащих соединений, «ТОПАЗ-Н» служит для анализа общего азота, а модификация «ТОПАЗ-НС» позволяет определять содержание в пробе воды не только различных форм углерода, но и общего азота.

Результаты и их обсуждение

Результаты измерений загрязнённости водных объектов

Для исследования возможностей анализатора в области экологических и природоохранных исследований были выполнены измерения содержания различных форм углерода в природных водах. Для исследования были выбраны река Нева с притоками и другие природные водоёмы и водотоки, расположенные в различных районах Ленинградской области, а также образцы подземных вод различного происхождения. Все измерения выполнены с использованием анализатора жидкости «ТОПАЗ-НС», работающего в демонстрационном режиме в лаборатории ООО «Информаналитика».

Результаты практических измерений общего азота

Исследования содержания общего азота проведены по всему течению реки Невы от Петрокрепости до устья в районе Адмиралтейского канала (схема отбора проб представлена на *рис. 3*). Пробы отбирались на стрежне реки, на трёх горизонтах: подповерхностном, на глубине 0,5 м; приблизительно на половине глубины реки и в придонном слое, на расстоянии 0,5 м от дна. Пробы отбирались батометром Молчанова и разливались в стеклянную посуду, консервация проб не производилась.

Результаты измерений содержания общего азота в отобранных пробах представлены в *табл. 1*. Видно, что все полученные результаты укладываются в диапазон погрешности измерения и, по-видимому, не носят характер распределения содержания общего азота по течению Невы. Вследствие этого среднее значение измеренной концентрации общего азота в водах реки Невы составляет: $(0,5 \pm 0,1)$ мг/дм³.

В *табл. 2* представлены результаты измерений содержания общего азота в притоках Невы. Видно, что содержание общего азота в реках, впадающих в Неву, значительно выше, чем среднее значение этого показателя в Неве. Иногда точки отбора пробы в Неве совпадали с положением створов полного перемешивания притоков (Тосна, Ижора, Славянка, Охта), однако видно, что притоки не оказывают существенного влияния на уровень содержания общего азота в водах реки Невы. Это связано, прежде всего, с огромной разницей в величине стока Невы и любого из её притоков.



Рис. 3. Точки отбора проб на определение общего азота.

Таблица 1

Содержание общего азота в р. Невы, (мг/дм³)

Номер точки отбора пробы	Верхний слой	Половина глубины	Придонный слой
1	0,48	0,47	0,47
2	0,60	0,50	0,48
3	0,52	0,50	0,49
4	0,51	0,48	0,47
5	0,49	0,47	0,47
6	0,48	0,47	0,46
7	0,46	0,45	0,45
8	0,49	0,50	0,58
9	0,47	0,45	0,46
10	0,54	0,51	0,50
Среднее	0,50	0,48	0,48

Таблица 2

Содержание общего азота в притоках р. Невы

№ точки	Точка отбора пробы	Подповерхн. слой, мг/дм ³
1	р. Мга	0,63
2	р. Тосна	0,60
3	р. Ижора	2,78
4	р. Славянка	6,46
5	р. Мурзинка	2,19
6	р. Охта	4,05
7	р. Невы (среднее)	0,50

Результаты практических измерений форм углерода

Пробы воды крупных водоисточников отбирались на нескольких вертикалях и двух-трёх горизонтах для каждого водоёма. Пробы воды из скважины и колодца отбирались после тщательной прокачки этих водоисточников. Отобранные пробы доставлялись в лабораторию без какой-либо консервации, измерения производились в день доставки проб.

Математический анализ полученных данных показал, что различие результатов измерений, полученных в обследованных точках пробоотбора, статистически незначимо для каждого водоёма, что дало основания для усреднения результатов по водоёмам (водотокам), полученные результаты представлены в *табл. 3*.

Определение массовой концентрации органического углерода выполнялось по методу 1, описанному в ГОСТ Р 52991-2008, т.е. концентрация органического углерода рассчитывалась как разность между результатами измерения массовой концентрации общего углерода и неорганического углерода.

Рассматривая данные, приведённые в *табл. 3*, можно отметить следующие особенности результатов, полученных в ходе исследований:

Таблица 3

Средние значения содержания различных форм углерода в водоисточниках

	Водоём (водоток)	Органический углерод, мг/дм ³	Общий углерод, мг/дм ³	Неорганический углерод, мг/дм ³
1	р. Нева	8,9	15,6	6,7
2	оз. Разлив	18,0	21,6	3,6
3	пруд-накопитель (Петергоф)	5,2	31,5	26,3
4	колодец	9,4	39,6	30,2
5	скважина	2,3	60,6	58,3

В поверхностных водах (р. Нева и оз. Разлив) наблюдается достаточно высокое содержание органического углерода, причём в малопроточном озере Разлив содержание органического углерода особенно велико.

В пруду-накопителе системы Петергофских фонтанов отмечено высокое содержание неорганического углерода, что неудивительно, т.к. эти пруды-накопители подпитываются из подземных источников, расположенных в районе Ропши, воды которых характеризуются повышенной карбонатной жёсткостью.

Повышенное содержание карбонатов и, соответственно, неорганического углерода наблюдается также для грунтовых и подземных вод (колодец и скважина).

Высокое содержание органического углерода в пробе воды из колодца косвенно свидетельствует о плохой защищённости водоносного слоя от проникновения поверхностных загрязнений.

В ходе исследования технических характеристик анализатора «ТОПАЗ-НС» при измерении содержания различных форм углерода был установлен диапазон измерений от 1,0

до 100 мг/дм³ (без учёта разбавления пробы), среднеквадратическая погрешность при этом не более $(19-0,14 \cdot C_u)\%$, где C_u – измеренное значение массовой концентрации общего углерода или неорганического углерода. Это же значение погрешности может быть распространено на измерение массовой концентрации органического углерода при выполнении измерений по методу 2, описанному в ГОСТ Р 52991-2008. Продолжительность однократного измерения (по любому из показателей) не более 5 мин.

Заключение

Разработанные химико-аналитические методы (и освоенные к серийному выпуску приборы, реализующие эти методы) позволяют решить проблемы оперативного получения информации и повышения её достоверности по сравнению с традиционными методами. Используемые в современных приборах компьютерные технологии позволяют автоматизировать управление процессом измерения и расчет получаемых данных, что снижает вероятность ошибок, связанных с субъективными факторами. Кроме того, возможно архивирование и хранение полученной информации в электронном виде.

Результаты тестовых испытаний показали, что анализаторы «ТОПАЗ» могут использоваться для измерений содержания биогенных элементов (азота и углерода) в пробах воды природных водоёмов. Чувствительность и точность измерений соответствуют требованиям, предъявляемым к измерениям, выполняемым для природоохранных целей.



G.V. Jagov

MODERN METHODS OF TOTAL NITROGEN CONTROL AND CARBON CONTROL IN NATURAL WATER SAMPLES

Issues of total nitrogen control and carbon of different forms control in natural and waste water samples using high-temperature oxidation method in the presence of catalyst were studied. The concept of action and the structure of «Topaz» elemental composition

analyzer are represented. The results of total nitrogen and carbon measurements, which were obtained using this apparatus, are given. Implementation possibility of ISO/TR 11905-2 and ГОСТ Р 52991-2008 methods with the help of «Topaz»

elemental composition analyzer is shown.

Key words: water quality, water pollutants, total carbon, total nitrogen, elemental analysis