

УДК 543.7 : 351.82 : 626.810

## **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ В НЕОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОДАХ ПРИ СОБЛЮДЕНИИ ГОСУДАРСТВЕННЫХ НОРМАТИВОВ ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ**

© 2007 А.Е.Васюков\*, В.И.Уберман\*, И.И.Лютенко\*\*

На примере титриметрического, фотометрического и потенциометрического определения сульфидов в неочищенных сточных водах, поступающих в канализацию, показано влияние на результаты химического анализа этапов отбора и подготовки проб. Обоснована необходимость определения в сточных водах растворимых форм сульфидов при контроле соблюдения государственных нормативов водопользования.

В действующих нормативно-правовых актах и нормативно-технических документах, как правило, отсутствуют указания относительно вида химического анализа, например валового или локального, вещественного или фазового [1]. Для определения общего содержания или растворенных форм контролируемого вещества составлены соответствующие нормативные документы [2], и природопользователи выбирают ту или иную методику в зависимости от поставленной цели. Несложно предположить, что контролирующие органы стремятся выбирать методики анализа, результаты которых приближаются к общему содержанию контролируемого вещества, а предприятия, сбрасывающие сточные воды, стремятся получить результаты анализа, близкие к концентрации растворенных форм контролируемого вещества.

Цель данной работы - обосновать необходимость контроля в сточных водах, поступающих в системы канализации, растворимых форм сульфидов при соблюдении государственных нормативов водопользования и на примере определения сульфидов в сточных водах 3-я методиками (методами) показать влияние на результаты химического анализа этапов отбора и подготовки проб.

Растворенные или нерастворенные формы загрязняющих веществ по-разному ведут себя в системе канализации и в водных объектах. Поэтому, сравнивая результаты анализов сточных вод с установленными нормативами допустимых концентраций (ДК), следует руководствоваться объективным содержанием экологических нормативов, которое следует из определений в водном законодательстве. Если норматив ДК установлен для растворенной формы вещества, то следует определять исключительно растворенные формы.

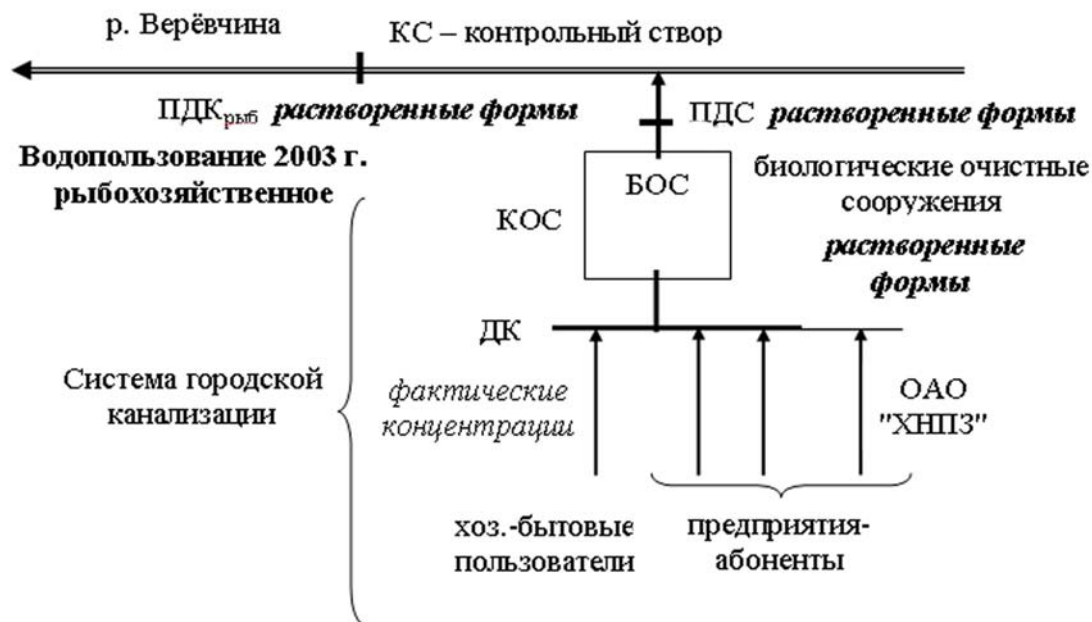
Правомерность этих выводов следует из структуры системы государственных нормативов экологической безопасности, которые регулируют отведение сточных вод г. Херсона в р. Верёвчину (рис.) в соответствии с водным законодательством (ст. 36, 38, 42, 44, 70 Водного кодекса Украины). Для этой реки установлена рыбохозяйственная категория водопользования. При разработке рыбохозяйственных ПДК применяется специальная система исследований, включающая оценку влияния загрязняющего вещества на процессы самоочищения воды, первичного продуцирования органического вещества и на жизнедеятельность отдельных видов гидробионтов [3]. Тест-объектами являются представители различных звеньев трофической цепи водных экосистем (бактерии, водоросли, моллюски, ракообразные, рыбы). Методом последовательного разбавления концентрации загрязняющего вещества в воде тест-системы природной водой, взятой из чистого водоема и профильтрованной через капроновое сито, за ПДК принимается наибольшая концентрация исследуемого вещества, при которой не наблюдается нарушение ни в одном трофическом звене водоема. Таким образом, рыбохозяйственные ПДК для химических веществ непосредственно связаны с концентрацией в воде их растворенных форм. Поэтому, если норматив ПДК установлен для растворимых форм вещества, то необходимо в сточных водах, поступающих в водоем, определять именно растворенные формы.

Аргументы в пользу определения растворенных форм веществ в сточных водах предприятий касаются целевого назначения и технических особенностей отдельных участков системы кана-

\* Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, г. Харьков

\*\* ОАО «Херсоннефтепереработка», г. Херсон

лизации. Нерастворенные формы веществ, в том числе и сульфидов, поступают в сеть городской канализации со сточными водами предприятий и существуют в сточной воде как взвешенные вещества. При транспортировании по канализационной сети они не могут переходить в растворенные формы из-за ограничений pH сточной воды [4]. При поступлении на очистные сооружения нерастворенные формы эффективно отделяют, как правило, отстаиванием в первичных отстойниках и поступают на биологические очистные сооружения в ограниченном количестве. Поэтому нерастворенные формы сульфидов не оказывают вредного воздействия ни на работу биологических сооружений, ни на состояние водного объекта, в который сбрасываются очищенные сточные воды.



**Рис.** Объектная схема системы государственных нормативов водопользования, которые регламентируют водоотведение г. Херсона:

ПДК<sub>рыб</sub> – государственный норматив экологической безопасности водопользования (ст. 36 Водного кодекса Украины);

ПДС – государственный норматив предельно допустимого сброса загрязняющих веществ (ст. 36 Водного кодекса Украины);

ДК - местный норматив допустимой концентрации [5, п. 1.5].

В соответствии с требованиями водного законодательства и общегосударственного нормативного документа, норматив ДК является расчетным производным от норматива ПДК. Поэтому производный норматив должен иметь отношения к тому же объекту нормирования, что и исходный норматив, на основании которого производный норматив рассчитывался. Из этого следует, что норматив  $ДК=0,9 \text{ мг/дм}^3$  для сульфидов в сточной воде, поступающей в канализацию, должен касаться растворенных форм сульфидов. Этот вывод, как правило, не принимается контролирующей стороной, что приводит к хозяйственным спорам. Для их решения по согласию спорящих сторон привлекаются независимые эксперты, которые выполняют судебные химико-аналитические исследования по программе, содержащей следующие позиции:

- согласование времени проведения и участников испытаний (лиц, принимающих участие, их статус, права и обязанности);
- определение внешних условий проведения испытаний;
- обсуждение предложенного порядка испытаний, знакомство с установленными требованиями;
- объекты и предметы испытаний;
- нормативно-методические требования к испытаниям;
- схема испытаний;

- способы сравнения полученных результатов;
- требования к выполнению отдельных этапов испытаний;
- требования к материально-техническому обеспечению испытаний;
- требования к результатам (форма и содержание) испытаний и их подаче.

Реализация такой программы в г. Херсоне дала возможность объяснить результаты химического анализа двух контрольных проб сточной воды, отобранных спорящими сторонами в их посуду из одной общей емкости (объемом около 8 л) в присутствии независимых экспертов.

Первая лаборатория (аналитическая лаборатория НИИ сектора Херсонского госуниверситета) применяла метод йодометрического титрования [5, с.915]. Он специально предназначен для определения общего содержания сульфидов в сточной воде, т.к. нефильтрованную пробу после перемешивания отобранной воды в общей емкости специальной кружкой наливали в колбу в количестве около 300 см<sup>3</sup> и на месте ее консервировали раствором ацетата кадмия и раствором гидроксида натрия. В лаборатории образовавшийся осадок растворяли в кислоте, что приводило к растворению не только сульфида кадмия, но и всех других сульфидов, которые попали в отобранную пробу в составе взвешенных веществ.

**Таблица 1.** Результаты определения сульфидов в сточных водах ОАО «Херсоннефтепереработка», поступающих в городскую канализацию

Наименование лаборатории	Метод определения	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>	
		Проба № 1	Проба № 2
Аналитическая лаборатория НИИ сектора Херсонского госуниверситета	йодометрическое титрование [5, с.915] (V <sub>о</sub> ≈ 300 см <sup>3</sup> )	26,4; 34,6; 38,3; 30,7 c̄=31,9	8,4; 8,1; 7,7; 8,6 c̄=8,4
Лаборатория охраны окружающей среды ОАО «Херсоннефтепереработка»	фотометрия [5, с.911] (V <sub>о</sub> = 5 см <sup>3</sup> )	8,4; 7,7; 7,9 c̄=8,0	5,1; 5,0; 4,9 c̄=5,0
	потенциометрия [5, с.925] (V <sub>о</sub> = 50 см <sup>3</sup> )	1,76; 1,87; 2,1 c̄=1,9	0,95; 1,05; 1,00 c̄=1,0

V<sub>о</sub> – объем пробы, взятый для анализа.

Первая лаборатория определила в пробах сточной воды общее содержание сульфидов – сумму растворенных и нерастворенных форм (табл. 1). Следует отметить высокую сходимость полученных результатов.

Вторая лаборатория (охраны окружающей среды ОАО «Херсоннефтепереработка») для определения сульфидов в сточной воде пользовалась двумя методами: фотометрическим методом с диметилпарафенилендиамином [5, с. 911] и потенциометрическим [5, с. 925]. В первом из методов при высоких концентрациях сульфидов пробу необходимо разбавлять, т.к. используется градуировочная характеристика в интервале концентраций от 0,02 до 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. Поэтому в межлабораторных испытаниях во второй лаборатории для анализа отбирали из общей емкости пипеткой не 100 см<sup>3</sup>, а 5 см<sup>3</sup> пробы, что привело к совместному отбору и небольшой части мелкодисперсных взвешенных частиц. Так как в ходе анализа отобранная вода подкислялась, как и при йодометрическом определении сульфидов, то при этом схватывалась часть нерастворенных сульфидов, но заметно меньшая, чем найденная титриметрически: для пробы №1 в 4 раза, а для пробы №2 в 1,7 раза (см. табл. 1).

Такое различие результатов объясняется не только особенностями стадии отбора проб в упомянутых методиках, но и высоким содержанием взвешенных веществ в пробах неочищенной сточной воды (табл. 2).

При потенциометрическом определении сульфидов в сточной воде рН анализируемой воды доводят до 12 единиц раствором антиокислителя [5, с. 925], что позволяет определять только растворенные формы сульфидов, т.к. нерастворенные сульфиды в такой среде остаются в составе взвешенных частиц. Поэтому неслучайно результаты определения сульфидов потенциометрическим и двумя другими методами существенно отличаются (см. табл.1).

**Таблица 2.** Результаты определения сульфидов в сточных водах ОАО «Херсоннефтепереработка», поступающих в городскую канализацию

Наименование лаборатории	Проба	Найдено, мг/дм <sup>3</sup>		
		рН	сухой остаток	взвешенные вещества

Аналитическая лаборатория НИИ сектора Херсонского госуниверситета	Проба № 1	7,8	1687; 1701 $\bar{c}=1690$	292; 296 $\bar{c}=294$
	Проба № 2	7,8	1295; 1303 $\bar{c}=1300$	70; 73 $\bar{c}=40$
Лаборатория охраны окружающей среды ОАО «Херсоннефтепереработка»	Проба № 1	7,6	1794; 1784; 1790 $\bar{c}=1780$	187; 179; 192 $\bar{c}=40$
	Проба № 2	7,7	1529; 1514; 1518 $\bar{c}=1520$	41; 39; 40 $\bar{c}=40$

Результаты межлабораторных испытаний показали, что найденные содержания сульфидов в сточной воде по двум методам, предназначенным для определения общего содержания, существенно различаются из-за неконтролируемого влияния взвешенных веществ и различных стадий отбора проб. В тоже время концентрация растворенных форм сульфидов может быть менее 0,1 части от общего содержания сульфидов, найденного титриметрически (из данных табл. 3 следует, что в большинстве случаев в отстоянной сточной воде растворенные формы составляют 60-80 %).

**Таблица 3.** Результаты определения общего содержания и растворенных форм сульфидов в сточных водах ОАО «Херсоннефтепереработка»

Место отбора	Дата отбора	Найдено		
		общее содержание, мг/дм <sup>3</sup>	растворенные формы, мг/дм <sup>3</sup>	растворенных форм, %
Контрольный колодец №1	17.02.06	1,41	1,0	71
	22.02.06	3,75	2,4	64
	13.03.06	2,22	1,3	59
	28.03.06	1,63	0,9	55
Контрольный колодец №2	22.02.06	8,06	7,1	88
	13.03.06	5,80	4,0	69
	28.03.06	6,34	5,1	80
Контрольный колодец №3	21.04.06	3,24	2,2	68
Контрольный колодец №4	21.04.06	0,67	0,2	30

Таким образом, для объективной оценки качества сточных вод пользователей системы местной канализации при рыбохозяйственной категории водопользования следует определять растворенные формы сульфидов, а концентрации этих форм должны служить основными критериями при решении хозяйственных споров.

### Литература

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: Учебное пособие для вузов / Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высш.шк. – 2002. – 351с.
2. ДСТУ ISO 5667-3-2001. Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанова щодо зберігання та поводження з пробами. – К.: Держстандарт України. – 2002. – 33 с.
3. Методические рекомендации по установлению предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ для воды рыбохозяйственных водоемов. – М: ВНИРО, 1985. – 87 с.
4. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України" (затверджено наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєстровано у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за N 403/6691).
5. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть 1. Методы химического анализа вод. Т.1. Основные методы. М.: СЭВ, 1987. – 1244 с.

*Поступила в редакцию 2 апреля 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). A.E. Vasyukov, V.I.Uberman, I.I. Lutenko. Some peculiarities of sulphides determination in untreated wastewater under observing state norms of water use.

The influence of sampling stage and sample preparation stage on the results of chemical analyses is shown on the example of titrimetric, photometric and potentiometric determination of sulphides in untreated wastewater, entering the drainage system. The necessity is justified to control soluble forms of sulphides in wastewaters when the state norms of water use are observed.