

Определение содержания поливалентных металлов в сточных водах

В. Г. Свириденко, Ю. А. Пролесковский, Е. Л. Зыкова

Все многообразие природных вод, являющееся важным компонентом биосферы Земли, подвержено мощному антропогенному влиянию в виде химического загрязнения широким спектром самых разнообразных веществ, в том числе и тяжелых металлов. Качество природных вод изменяется вследствие спуска в них промышленных сточных вод и коммунальных отходов [1]. Огромные масштабы коммунального, сельскохозяйственного и промышленного использования вод, сопоставимые в настоящее время с природными ресурсами, определяют огромную важность проведения химического анализа вод как природного, так и техногенного характера.

Попадая в различные природные водоемы, металлы вовлекаются в естественный круговорот веществ, в ходе которого переходят и в живые организмы различных уровней организации. Реакция организма на катионы тяжелых металлов является двойкой: как избыточное, так и недостаточное количество данного элемента оказывает негативное воздействие на жизнедеятельность. При низком поступлении металла развиваются патогенные эффекты, связанные с его недостатком; при высоком – проявляются токсические эффекты действия избыточных концентраций [2, 3].

О метаболизме чужеродных неорганических веществ, в отличие от органических, известно мало. С помощью высокочувствительных аналитических методов, обнаружено, что в биологических системах присутствуют в следовых количествах многие металлы, хотя их физиологическая функция не всегда известна. Все это определяет целесообразность обоснования аналитической химии природных и сточных вод как научной проблемы, решение которой, кроме всего прочего, заключается в разработке более эффективных и усовершенствовании уже существующих методов анализа (как качественного, так и количественного характера), а также необходимости постоянного и объективного контроля за состоянием вод биосферы [4, 5].

Обнаружение отдельных элементов или ионов, входящих в состав веществ, является задачей качественного анализа. Качественный анализ обычно предшествует количественному и позволяет дать представления о количестве тех или иных элементов или ионов. Зная качественный состав, можно выбрать наиболее подходящий метод количественного определения данного компонента, устранить мешающее влияние других веществ. Таким образом, качественный анализ важен не только сам по себе, но и во многом определяет точность, правдивость, характер и ход последующего количественного анализа [3].

Для установления качественного состава используются те или иные схемы дробного или систематического хода анализа с присущими им аналитическими реакциями, свойства которых, такие как чувствительность, селективность, характер аналитического эффекта, определяют и свойства схем в целом, а следовательно, характер и полноту получаемых с их помощью сведений.

Количественный анализ позволяет судить не только о качественном составе исследуемых объектов, но позволяет выявить и количественные соотношения отдельных компонентов.

Количественный состав растворов изучается, преимущественно, физико-химическими методами анализа. Их широкое распространение связано высокой чувствительностью, возможностью определения следовых количеств элементов в многокомпонентных системах.

Целью настоящей работы стало исследование качественного состава и количественного содержания ионов тяжелых металлов в городских и промышленных сточных водах.

Объект и методы исследования

Объектом исследований являлись сточные воды предприятий Светлогорской ТЭЦ и Мозырского НПЗ, а также городов Гомеля, Речицы, Жлобина и Рогачева.

Отбор проб сточных вод осуществлялся еженедельно на протяжении 2007-2008 гг. Из еженедельно отобранных проб составлялись средние ежемесячные пробы, которые подвергались качественному анализу и количественному определению в пятикратной повторности. Всего, таким образом, было отобрано в отношении шести источников сброса сточных вод 144 средние ежемесячные пробы.

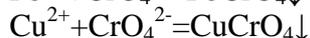
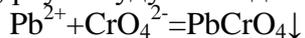
Для оценки качества сточных вод использовались предельно-допустимые концентрации, принятые для водоемов рыбохозяйственного и хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Определение количественного состава поливалентных элементов осуществлялось атомно-абсорбционным методом в соответствии с методиками.

Результаты и их обсуждение

В результате анализа и обобщения литературных данных о химических свойствах ионов Fe (III), Cu (II), Zn, Ni (II), Cr (III), Cd, Hg(II) и Pb(II), аналитических реакций, используемых в химическом анализе для качественного определения вышеуказанных катионов, были разработаны 7 схем анализа. В результате практической апробации разработанных методик на модельных растворах, содержащих катионы всех аналитических групп, были определены оптимальные условия ведения процессов разделения и качественного определения данных катионов и была предложена следующая схема качественного анализа:

1. На смесь, содержащую рассматриваемые катионы, действуют раствором хромата калия. При этом все катионы, кроме катиона Ni^{2+} , выпадают из раствора в виде осадков соответствующих хроматов. При этом наиболее полно будет осаждаться катион свинца, поскольку его ПР самое низкое и составляет $1,8 \cdot 10^{-14}$, а осаждение катионов меди будет неполным, так как его хромат имеет более высокую растворимость в воде. Ионы кадмия, железа, хрома, цинка, ртути будут осаждаться в виде основных солей.

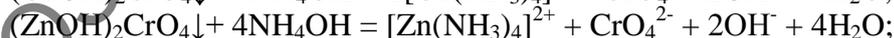
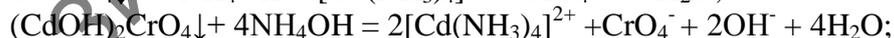
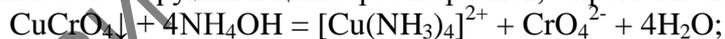


Центрифугированием отделяли осадок хроматов свинца, меди, кадмия, железа, хрома, цинка и ртути. В надосадочной жидкости определяли катионы никеля реактивом Чугаева:



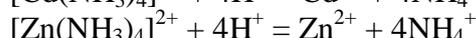
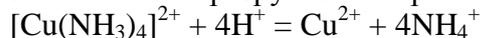
При наличии никеля наблюдается выпадение аморфного ало-красного осадка.

2. Осадок обрабатывали раствором гидроксида аммония. При этом хроматы катионов VI-й аналитической группы и цинка растворялись, а хроматы свинца и железа оставались в осадке:

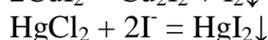
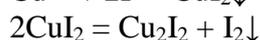
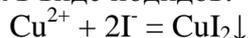


Наличие ярко-синей окраски раствора аммиакатов указывало на присутствие ионов меди.

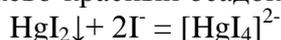
3. Аммиакаты разрушали нагреванием с разбавленной соляной кислотой:



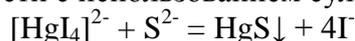
Далее к раствору добавляли йодид калия. При этом катионы меди и ртути выпадали в осадок в виде йодидов:



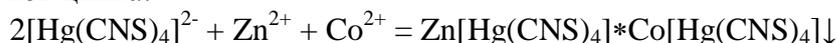
Оранжево-красный осадок йодида ртути легко растворяется в избытке реактива:



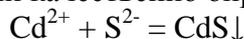
Дополнительную проверку на содержание двухвалентной ртути проводили в надосадочной жидкости с использованием сульфида натрия:



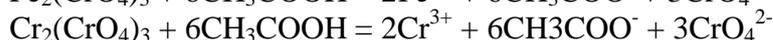
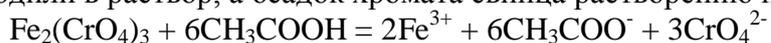
4. После отделения осадка йодидов из отдельной пробы капельным методом с тетрароданомеркураиатом аммония в присутствии ионов меди или кобальта проводили определение ионов цинка:



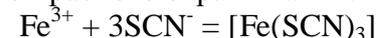
Кадмий качественно определяли в уксуснокислой среде реакцией с сульфидом натрия:



5. Осадок хроматов растворяли в уксусной кислоте. При этом катионы железа и хрома переходили в раствор, а осадок хромата свинца растворению не подвергался



6. Определение железа проводили роданидом калия с образованием характерного кроваво-красного окрашивания:



Из другой порции этого же раствора проводили качественное определение катиона хрома окислением до Cr (VI). В качестве окислителя использовали перманганат натрия в кислой среде. При этом катионы Cr (III) окислялись до хромат-анионов, что приводило к обесцвечиванию малиновой окраски перманганата и появлению оранжево-желтой окраски бихромата:



Данная схема отличается высокой эффективностью, рациональностью и легкостью своего выполнения, несмотря на относительно большой перечень катионов, разделяемых и качественно определяемых с ее помощью, не требует использования органических растворителей, концентрированных кислот и щелочей, дорогостоящих и редких химических реактивов, выполнения сложных химико-аналитических операций.

Из шести рассматриваемых источников сброса сточных вод только два являются промышленными. Это ОАО “Мозырский нефтеперерабатывающий завод” и ТЭЦ г. Светлогорска. Очистные сооружения этих предприятий, помимо очистки собственных стоков, очищают и городские стоки. Остальные четыре источника являются предприятиями жилищно-коммунального хозяйства, основное назначение которых – это очистка стоков коммунального сектора. Помимо этого, они очищают и сточные воды промышленных предприятий городов, которые и являются первоисточником попадания тяжелых металлов в природные воды. Промышленные сточные воды формируют подавляющую часть содержания металлов, находящихся в городских стоках. Так, металлургическая и металлообрабатывающая промышленность являются приоритетным источником поступления в сточные воды железа, меди, цинка, марганца, свинца, никеля; электротехническая – меди, никеля, хрома. В таблице приведены данные, отражающие среднегодовое содержание ионов тяжелых металлов в сточных водах городских и промышленных источников сброса, и размер выброса тяжелых металлов в окружающую среду за 2007 – 2008 гг.

Негативное влияние тяжелых металлов на окружающую среду сказывается, прежде всего, на качестве воды и почвы. Металлы в растворенном виде повышают токсичность водной среды и снижают качество питьевой воды, отрицательно влияя на ее органолептические свойства. Оценка осуществлялась по каждому из определяемых металлов в отдельности.

Промышленные и сточные вода характеризуются повышенным содержанием железа, количество которого находится на уровне от 0,06 (Светлогорская ТЭЦ) до 4,6 мг/л (Речицкий водоканал). В сбросах Речицкого водоканала зарегистрировано превышение ПДК в 1,53 раза. Учитывая количество сбрасываемых вод, данные источники привносят ежегодно в окружающую среду около 109 т железа. Наибольший вклад вносят сточные воды Речицкого, Гомельского водоканалов, а также промышленные воды Мозырского НПЗ.

Таблица – Среднее содержание и размер сброса тяжелых металлов в сточных водах очистных сооружений 2007-2008 гг. (n=5, p=0,95, Δ=5-7 %)

Параметр	Металлы						
	Fe	Cu	Zn	Ni	Cr	Cd	Pb
<i>Гомельский водоканал</i>							
Среднее содержание, мг/л	0,440	0,031	0,24	0,025	0,020	0,005	0,0036
Ежесуточный сброс, кг	67,320	4,740	36,720	3,825	3,060	0,765	0,550
Ежегодный сброс, т	24,57	1,73	13,40	1,40	1,20	0,28	0,20
<i>Речицкий водоканал</i>							
Среднее содержание, мг/л	4,6	0,13	0,017	0,085	0,007	–	–
Ежесуточный сброс, кг	115	3,25	0,425	2,125	0,175	–	–
Ежегодный сброс, т	41,97	1,18	0,15	0,75	0,06	–	–
<i>Жлобинский водоканал</i>							
Среднее содержание, мг/л	0,61	0,095	0,004	0,003	0,028	–	–
Ежесуточный сброс, кг	12,810	1,995	0,084	0,063	0,588	–	–
Ежегодный сброс, т	4,67	0,73	0,03	0,02	0,21	–	–
<i>Рогачевский водоканал</i>							
Среднее содержание, мг/л	0,088	0,009	0,009	0,002	0,003	–	–
Ежесуточный сброс, кг	1,320	0,135	0,135	0,03	0,045	–	–
Ежегодный сброс, т	0,48	0,05	0,05	0,01	0,016	–	–
<i>Мозырский НПЗ</i>							
Среднее содержание, мг/л	1,850	0,012	0,054	0,023	0,018	–	–
Ежесуточный сброс, кг	98,050	0,636	2,862	1,219	0,954	–	–
Ежегодный сброс, т	35,78	0,23	1,04	0,44	0,35	–	–
<i>Светлогорская ТЭЦ</i>							
Среднее содержание, мг/л	0,060	0,029	0,027	0,007	0,010	–	0,001
Ежесуточный сброс, кг	0,9	0,435	0,405	0,105	0,15	–	0,15
Ежегодный сброс, т	0,33	0,16	0,14	0,04	0,05	–	0,05
ПДК, мг/л	3	0,023	0,01	0,01	0,07	0,005	0,003

Наибольшее количество меди зарегистрировано в сточных водах с очистных сооружений Речицкого водоканала – 0,13 мг/л, что превышает ПДК в 5,6 раз. Высокие значения содержания меди выявлены в сточных водах Жлобинского водоканала – 0,095 мг/л (превы-

шение ПДК в 4,13 раз), Гомельского водоканала – 0,031 мг/л (превышение ПДК в 1,34 раза), Светлогорской ТЭЦ – 0,029 мг/л (превышение в 1,26 раз). Нормативно чистыми по этому показателю являются только сточные воды Мозырского НПЗ – 0,012 мг/л (52,2 % от ПДК) и Рогачева – 0,009 мг/л (39 %). Количество меди, сбрасываемое ежегодно этими источниками, составляет 4,5 т и определяется общими объемами сброса сточных вод.

Концентрации цинка в сточных водах зафиксированы в пределах от 0,04 до 0,24 мг/л. При этом только сточные воды г. Рогачева и г. Жлобина удовлетворяют значению ПДК. Во всех остальных пробах наблюдается превышение этого значения, в ряде случаев – весьма значительное: г. Гомель – в 24 раза, г. Речица – в 1,7 раза, г. Мозырь – в 5,4 раза, г. Светлогорск – в 2,7 раза. Общее количество цинка, сбрасываемое в природные воды в течение года вышеперечисленными источниками, составляет 14,3 т.

Количество никеля в сточных водах находится на уровне от 0,002 до 0,085 мг/л. Сбросы Рогачевского и Жлобинского водоканалов, Светлогорской ТЭЦ соответствуют нормам. Общее количество никеля, поступающее ежегодно в окружающую среду, составляет около 2,5 т.

Во всех исследованных случаях отмечено низкое содержание хрома, не превышающее значения ПДК. Повышенное содержание хрома наблюдалось только в сточных водах городов Гомеля (0,02 мг/л) и Жлобина (0,028 мг/л), в остальных случаях количество хрома составляло не более 0,01 мг/л.

Кадмий зафиксирован только в сточных водах Гомельского водоканала, где содержался в концентрации 0,005 мг/л, что находится на уровне ПДК.

Содержание свинца отмечено только в сбросе сточных вод с очистных сооружений Гомеля и Светлогорска – 0,0036 и 0,01 мг/л, соответственно. Наибольший вклад в формирование объема ежегодного сброса при этом вносит г. Гомель благодаря значительно большим объемам сброса свинецсодержащих вод (153000 м³/сут против 15000 м³/сут).

Катионы ртути в сбросах сточных вод исследуемых источников обнаружены не были.

С экологической точки зрения наиболее тревожной выглядит ситуация со сбросом в водную среду цинка – по 4 очистным сооружениям из 6 отмечено превышение ПДК (по Гомельскому водоканалу в 24 раза). Серьезные опасения вызывает содержание в сточных водах меди – превышение отмечено по четырем случаям из шести. Несколько менее напряженна ситуация по сбросу в окружающую среду никеля. Хотя кадмий выявлен только в сточных водах Гомельского водоканала, его содержание находится на уровне предельно допустимых значений и требует дальнейшего контроля. Количество поступающего в природные воды железа характеризуется самыми высокими значениями, однако только в случае Речицкого водоканала отмечается превышение ПДК. Сброс хрома по исследованным источникам опасений не вызывает, поскольку, в большинстве своем, значительно ниже нормативных показателей.

Рекомендуется оптимизировать работу очистных сооружений городов Речицы и Гомеля, так как в стоках Речицкого водоканала из пяти обнаруженных металлов по четырем зафиксировано превышение ПДК (от 1,53 раза до 8,5 раз), а сбросы Гомельского водоканала характеризуются повышенным содержанием меди, цинка, никеля, железа. Сточные воды Рогачевского водоканала представляют наименьшую опасность в экологическом плане, так как здесь не зафиксировано превышение ПДК ни по одному из определяемых элементов.

Заключение

В сточных водах исследуемых водоканалов и предприятий изучено содержание железа, меди, цинка, никеля, хрома, кадмия и свинца. Ионы ртути ни в одном из случаев не обнаружены. Суммарный ежегодный сброс всех семи элементов в бассейны соответствующих рек составляет 134 тонны. Наибольшее количество приходится на железо (свыше 80 %) и цинка (10,8 %).

Наибольший вклад в величину ежегодного сброса вносят Речицкий и Гомельский водоканалы. В случае г. Гомеля это обусловлено большими объемами сброса сточных вод, а в случае г. Речицы, вероятно, недостаточной очисткой сточных вод предприятиями промышленного сектора и неудовлетворительной эффективностью действия городских очистных со-

оружений, что приводит к повышенному содержанию тяжелых. Наибольшие опасения вызывает ситуация по сбросу в водоемы цинка и меди.

Abstract. The conditions of determining lead, iron, nickel, chrome, mercury, copper and cadmium in sewage has been studied by means of atom-absorption spectroscopy. The procedure of lead, iron, nickel, chrome, mercury, copper and cadmium determination is presented.

Литература

1. Лозанская, И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: науч. изд. / И.Н. Лозанская, Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова. – М.: Высш. шк., 1998. – 243 с.
2. Введение в химию окружающей среды. Пер. с англ. / Дж. Андруз [и др.]. – М.: Мир, 1999. – 271 с.
3. Мур, Дж. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / Дж. Мур, С. Рамамурти. – М.: Мир, 1987. – 228 с.
4. Алыкова, Т.В. Химический мониторинг объектов окружающей среды / Т.В. Алыкова. – Астрахань: Изд-во Астрах. гос. пед. ун-та, 2002. – 210 с.
5. Мониторинг сточных вод // Главный информационно-аналитический центр Национальной системы мониторинга окружающей среды РБ [электронный ресурс]. – 2007. – Режим доступа: <http://www.ecoinfoby.net> – Дата доступа: 15.02.2008.

Гомельский государственный
университет им. Ф. Скорины

Поступило 23.01.09