

АТОМНО-АБСОРБЦИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА

Поплавская О.Е., магистрант

Научный руководитель Габдрахманова Г.Н.

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ», Казань

Разработана методика атомно-абсорбционного определения ионов железа в сточных водах производства синтетического каучука. Построен градуировочный график ($R^2 = 0,9991$). Установлена высокая эффективность адсорбционной очистки (97,6%). Методика рекомендована для производственного экологического контроля.

Ключевые слова: сточные воды, эффективность очистки, атомно-абсорбционная спектрометрия, спектрофотометр АА-7000.

Современное промышленное производство синтетического каучука методом эмульсионной полимеризации сопровождается образованием значительных объемов сточных вод, насыщенных разнообразными органическими и неорганическими загрязнителями. Согласно Постановлению Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398, предприятия по производству синтетического каучука относятся к I категории объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, что обуславливает необходимость внедрения эффективных систем очистки и регулярного производственного экологического контроля [1].

Особую опасность среди загрязняющих веществ представляют ионы тяжелых металлов, в частности соединения железа (II, III), которые обладают способностью к биоаккумуляции и оказывают токсическое действие на гидробионты. Сточные воды завода синтетического каучука характеризуются концентрацией ионов железа до 12 мг/л, что в 40 раз превышает установленную предельно допустимую концентрацию (ПДК = 0,3 мг/л). Помимо железа, в сточных водах присутствуют сульфаты (199 мг/л, превышение ПДК в 1,99 раза), нитриты (0,142 мг/л, превышение в 1,78 раза), взвешенные вещества (50 мг/л, превышение в 200 раз) и органические соединения с высоким показателем БПК полного (5,6 мг/л, превышение в 1,86 раза).

Для обеспечения экологической безопасности и объективной оценки эффективности работы очистного оборудования необходим чувствительный, селективный и воспроизводимый метод анализа, способный определять низкие концентрации металла после очистки (на уровне ПДК и ниже). Этим требованиям в полной мере отвечает метод атомно-абсорбционной

спектрометрии (ААС), который является «золотым стандартом» для определения тяжелых металлов в природных и сточных водах.

Объектом исследования служили сточные воды завода синтетического каучука, отобранные в двух точках: на входе в адсорбционную установку и на выходе из нее. Отбор проб осуществляли в соответствии с требованиями ПНД Ф 12.15.1-08, пробы консервировали азотной кислотой до $\text{pH} < 2$ и хранили в полиэтиленовой таре при температуре 4°C [2].

Производственный экологический контроль на предприятии включает следующие мероприятия: организация регулярного экологического мониторинга в контрольных точках; выявление источников загрязнения и установление лимитов сбросов; контроль соблюдения нормативов допустимых сбросов (НДС); документирование результатов анализа для отчетности в надзорные органы. Периодичность контроля ионов железа установлена ежемесячно, что позволяет оперативно реагировать на возможные нарушения технологического режима очистки.

Количественное определение массовой концентрации ионов железа (II, III) выполняли на атомно-абсорбционном спектрофотометре «АА-7000» с пламенным атомизатором. Прибор оборудован трехмерной двухлучевой оптической системой, охватывающей диапазон длин волн от 185 до 900 нм, автоматической сменой и юстировкой атомизаторов, а также двойной системой коррекции фона [3].

Условия анализа: длина волны 248,3 нм (резонансная линия железа), ширина щели 0,2 нм, источник излучения – лампа с полым катодом на железо. Пламя формировали смесью ацетилена (расход 1,5 л/мин) и воздуха (расход 8,0 л/мин), температура в зоне атомизации составляла $2000\text{--}2300^{\circ}\text{C}$. Каждый образец распыляли трехкратно, регистрировали среднее значение абсорбции. Фоновую коррекцию проводили по дейтериевой лампе для учета неселективного поглощения.

Приготовление градуировочных растворов осуществляли из государственного стандартного образца железа с концентрацией 1 мг/см^3 . Рабочий раствор с массовой концентрацией 100 мг/дм^3 готовили следующим образом: $5,0\text{ см}^3$ стандартного раствора переносили в мерную колбу вместимостью 50 см^3 , после чего объем довели до метки раствором азотной кислоты (1:1). Далее в мерных колбах вместимостью 100 см^3 готовили серию градуировочных образцов с концентрациями железа: 0,07736; 0,11602; 0,12153; 0,12773; 0,16204; 0,17374; 0,20061; 0,26132; 0,28365 и 0,83181 мг/л. Все растворы доводили до метки раствором азотной кислоты. Приготовленные градуировочные образцы хранили не более 1 месяца в темном прохладном месте.

Для каждого градуировочного раствора проводили измерения абсорбции при установленных параметрах. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные для градуировочных растворов

Номер образца	Концентрация Fe, мг/л	Абсорбция, отн. ед.
1	0,07736	0,0881
2	0,11602	0,1307
3	0,12153	0,0475
4	0,12773	0,1436
5	0,16204	0,1814
6	0,17374	0,1943
7	0,20061	0,2239
8	0,26132	0,2908
9	0,28365	0,3154
10	0,83181	0,9194

Как видно из таблицы, наблюдается четкая зависимость между концентрацией железа и величиной абсорбции: с ростом концентрации от 0,077 до 0,832 мг/л абсорбция увеличивается с 0,0881 до 0,9194 отн. ед.

Анализ полученных данных показал, что образец №3 является статистическим выбросом – его абсорбция примерно в три раза ниже ожидаемой. Вероятной причиной могла быть ошибка при приготовлении данного градуировочного раствора либо загрязнение кюветы. Данный образец был исключен из дальнейшей обработки. Для оставшихся девяти образцов был построен градуировочный график в координатах «концентрация – абсорбция». На рисунке 1 представлен градуировочный график зависимости абсорбции от концентрации железа.

Коэффициент детерминации $R^2 = 0,9991$, что свидетельствует о высокой степени линейной зависимости и пригодности градуировочного графика для количественных определений. Чувствительность метода, рассчитанная как утроенное стандартное отклонение холостого опыта, деленное на угловой коэффициент градуировочного графика, составила 0,02 мг/л. Это значение позволяет надежно контролировать содержание железа в очищенной воде на уровне ПДК (0,3 мг/л) и ниже.

Разработанная методика была апробирована при анализе реальных проб сточных вод завода синтетического каучука. Пробы отбирали до поступления воды на адсорбционную установку и после нее. В качестве сорбента использовали природный цеолит фракцией 1-3 мм, который обладает высокой ионообменной способностью по отношению к катионам железа [4].

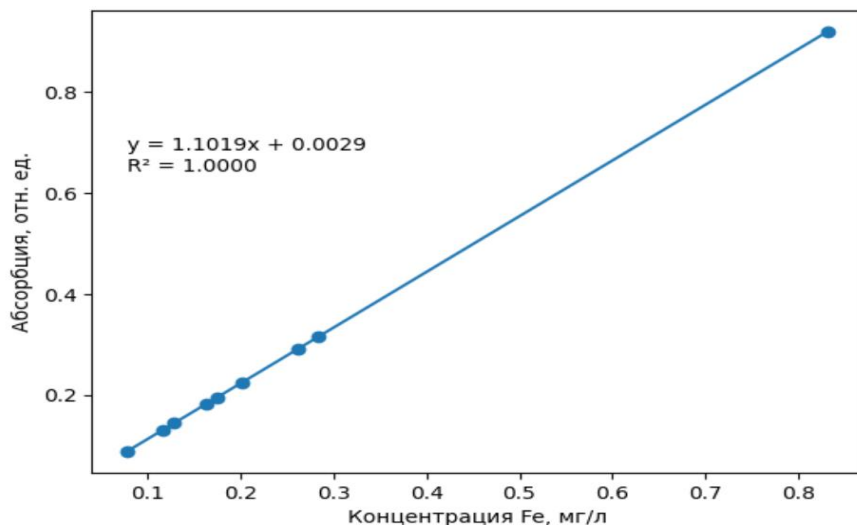


Рисунок 1 – Градуировочный график зависимости абсорбции от концентрации железа

Обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов позволила получить уравнение линейной регрессии:

$$A = 1,102 \cdot C + 0,0037 \quad (1)$$

где A – абсорбция (отн. ед.); C – массовая концентрация железа (мг/л).

Результаты контроля эффективности адсорбционной очистки представлены в таблице 2.

Таблица 2 – результаты контроля эффективности очистки

Точка отбора	Концентрация Fe, мг/л	Абсорбция, от. ед.	Степень удаления, %
Вход в адсорбер (исходная вода)	$11,9 \pm 0,6$	13,12	-
Выход из адсорбера (очищенная вода)	$0,28 \pm 0,03$	0,312	97,6

Анализ данных таблицы 2 показывает, что исходная сточная вода содержит ионы железа в концентрации $11,9 \pm 0,6$ мг/л, что подтверждает 40-кратное превышение ПДК. После прохождения через адсорбер с цеолитовой загрузкой концентрация железа снижается до $0,28 \pm 0,03$ мг/л, что ниже установленного норматива. Степень удаления загрязнителя, рассчитанная по формуле 2:

$$\eta = \frac{C_1 - C_2}{C_1} \cdot 100\% \quad (2)$$

Относительная погрешность измерений, оцененная по результатам трех параллельных определений для каждой пробы, не превышает 7%, что допустимо для задач производственного контроля. Воспроизводимость метода для концентрации 0,3 мг/л составила 5,2%, что соответствует требованиям ПНД Ф 14.1:2:4.139-98.

Предложенная методика атомно-абсорбционного определения железа позволяет не только контролировать соблюдение нормативов ПДК, но и объективно оценивать эффективность работы адсорбционного оборудования. Полученные данные подтверждают, что адсорбция на природном цеолите является высокоэффективным методом очистки сточных вод от ионов железа.

Литература:

1. Постановление Правительства РФ от 31.12.2020 № 2398 «Об утверждении критериев отнесения объектов, оказывающих негативное воздействие на окружающую среду, к объектам I, II, III и IV категорий» // Собрание законодательства РФ. – 2021. - № 2. – Ст. 428.
2. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98. Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектроскопии. – М., 1998. – 25 с.
3. Ганеев, А.А. Атомно-абсорбционный анализ : учеб. пособие / А.А. Ганеев, С.Е. Шолупов, А.А. Пупышев, А.А. Большаков. – СПб. : Лань, 2022. – 80 с.
4. Тунакова, Ю.А. Использование природного цеолита для очистки вод / Ю.А. Тунакова, В.С. Валиев, Г.Н. Габдрахманова // Ползуновский вестник. – 2024. – № 1. – С. 179–185.