

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования

«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ

Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К ЗАЩИТЕ
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ
ЗАИМСТВОВАНИЯ

Заведующий кафедрой

доктор хим. наук, профессор

Т. А. Кремлева

18 июня 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

(магистерская диссертация)

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД
СРЕДНЕГО ПРИОБЬЯ**

04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнила работу
студентка 2 курса
очной формы обучения

Демченко
Юлия
Вячеславовна

Научный руководитель
канд. хим. наук, доцент

Лебедева
Наталья
Николаевна

Рецензент
Начальник ЦЗЛ
АО «Антипинский НПЗ»

Уфимцева
Нина
Борисовна

г. Тюмень, 2019

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Глава I. Литературный обзор	6
1.1. Органические комплексы в природных водах.....	6
1.1.1. Органические кислоты.....	8
1.1.2. Углеводороды	8
1.1.3. Гумусовые кислоты.....	9
1.2. Тяжелые металлы в природных водах.....	12
1.2.1. Формы нахождения тяжелых металлов в водных объектах	15
1.2.2. Влияние на биохимические процессы.....	19
1.2.3. Причины попадания тяжелых металлов в природные воды.....	20
1.2.4. Комплексообразующая способность природных вод.....	23
1.3. Органические синтетические иониты	24
1.3.1. Аниониты	26
1.3.2. Катиониты	26
1.3.3. Амфотерные иониты.....	28
1.3.4. Обменная емкость	28
1.4. Методы анализа металлов и их форм в природных водных объектах....	29
1.4.1. Разделение металлов по формам в водных объектах	30
1.4.1.1. Мембранная фильтрация и ультрафильтрация	30
1.4.1.2. Капиллярный электрофорез	30
1.4.1.3. Диализ.....	31
1.4.1.4. Газовая хроматография.....	31
1.4.1.5. Ионообменная хроматография	32
1.4.1.6. Эксклюзионная и гель-хроматография	32
1.4.2. Определение форм металлов в водных объектах.....	33
1.4.2.1. Спектроскопические методы	33
Глава II. Экспериментальная часть	35
2.1. Отбор проб.....	35
2.2. Подготовка катионита к работе.....	37

	3
2.3. Разделение форм металлов методом ионного обмена.....	38
2.4. Оценка динамической емкости ионита до и после разделения форм металлов	38
2.4.1. Приготовление растворов и индикаторов.....	42
2.5. Изучение процесса комплексообразования в присутствии ионов меди.	43
2.6. Изучение процесса комплексообразования в присутствии ионов железа	44
2.7. Определение кислотности (рН).....	45
2.8. Определение общего органического углерода	45
2.9. Фракционирование гуминовых веществ	46
2.10. Фотометрический метод определения железа.....	48
2.11. Атомно-абсорбционная спектроскопия	50
2.12. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой	51
2.13. Определение удельной электрической проводимости	51
Глава III. Обсуждение результатов	52
3.1. Подбор метода определения свободных и связанных форм металлов в природных водах	52
3.2. Общая характеристика природных вод Надымского района ЯНАО.....	61
3.3. Комплексообразующая способность природных вод арктической зоны ЯНАО.....	64
3.3.1. Определение содержания свободных и связанных форм металлов	64
3.3.2. Комплексообразование по отношению к ионам меди	68
3.3.3. Комплексообразование по отношению к ионам железа	72
3.3.4. Суммарная комплексообразующая способность природных вод	75
3.4. Молекулярная масса растворенного органического вещества	80
ВЫВОДЫ	82
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	83
Приложение 1	89

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из всеобъемлющих проблем экологического состояния окружающей среды считается проблема состояния водных ресурсов. С водной экосистемой связано здоровье людей, животных и растений, благополучие и качество жизни. Качество природной среды определяется степенью чистоты поверхностных вод и является важнейшим показателем. Снижение биосферных функций и экологического значения происходит в результате загрязнения водоёма. Это происходит из-за поступления вредных веществ.

Тяжелые металлы представляют собой наиболее распространенный загрязнитель в настоящее время. Завышенные концентрации «тяжелых металлов», или «микроэлементов», могут оказывать негативное воздействие, вызывая физиологические нарушения, связанные с мутагенным, канцерогенным, токсическим действием.

Тяжелые металлы участвуют в круговороте веществ. В объектах гидросферы они существуют в двух состояниях: растворенном и адсорбированном. Тяжелые металлы, находящиеся в свободной ионной форме, являются наиболее токсичными. Буферная система природных вод связывает соли микроэлементов, которые переходят в слаборастворимые фосфаты, карбонаты, гидроокиси, сульфиды. Также происходит образование металлорганических комплексов.

Прямой анализ разных форм металлов, находящихся в водных объектах, осложнен в результате ограниченной избирательности. Наибольшее количество аналитических методов отличаются чувствительностью. Также сложность представляет разнородность соединений.

Цель работы: подбор оптимальной и подходящей методики, которая позволит разделить тяжелые металлы на свободную и связанную форму с комплексами растворенного органического вещества; оценка

комплексообразующей способности проб природных водных объектов, которые были отобраны на северо-западной окраине города Ноябрьска Надымского района Ямало-Ненецкого автономного округа.

Задачи исследования:

- подготовить ионит с целью разделения форм металлов и определить его исходную и остаточную обменную емкость;
- подобрать соответствующие методы определения концентрации форм металлов;
- определить содержание свободной и связанной формы металлов в пробах воды;
- оценить комплексообразующую способность природных вод.

Глава I. Литературный обзор

1.1. Органические комплексы в природных водах

Органические комплексы являются одной из сложнейших групп соединений ввиду своего качественного состава. Находясь в природных водах они включают в себя фенолы, азотсодержащие вещества, гумусовые вещества, органические кислоты и так далее. Средняя концентрация органического углерода в природных водах невысокая и редко превышает 20 мг/л.

Гумусовые вещества составляют значительную часть органики в водоемах, к ним относятся фульвокислоты и гуминовые кислоты. Высокое содержание гуминовых веществ наблюдается в северных районах страны.

По происхождению органические вещества можно разделить на две группы[1]:

1. Вещества автохтонного происхождения, иначе говоря, планктон. Являются продуктами биохимического разложения остатков организмов, которые находятся в водоеме.
2. Вещества аллохтонного происхождения. Это группа органических веществ, которые поступают в водоем с атмосферными осадками и сточными водами (сельскохозяйственными, бытовыми, промышленными). Здесь особенное место занимают гумусовые вещества почв. Они включают в себя остатки растений.



Рис. 1.1. Классификация органических веществ природных вод по происхождению.

Органические вещества в природных водоемах могут существовать в состоянии истинных растворов, а также коллоидов и взвешенных грубых частиц или суспензий. Для водоемов зоны гипергенеза типична коллоидная форма миграции, такие водные объекты богаты высокомолекулярными гумусовыми веществами.

Для природных водоемов типична миграция органического вещества типа взвесей. Роль органических соединений очень высока, хоть их содержание и невысокое. Они участвуют в биохимических и физико-химических процессах водоема и определяют особенность состава воды, что является следствием биологической продуктивности водоема[2].

Комплексообразование здесь занимает очень важное место. Органические вещества связывают ионы металлов в так называемые комплексы и тем самым содействуют их регулированию и переносу в растворенном состоянии[3]. Образование таких органических-металлических комплексов инактивирует избыточное количество ионов тяжелых металлов, а также содействует растворению труднодоступных элементов. Исходя из этого, можно отметить

положительное биологическое значение. Комплексы образуются вследствие наличия большого количества функциональных групп в составе гумусовых веществ.

1.1.1. Органические кислоты

Органические кислоты чаще всего составляют большую часть всех органических соединений в водоеме и являются одним из распространенных компонентов. С одной стороны, концентрация органических кислот определяется процессами внутри водоема, которые связаны с жизнедеятельностью организмов (бактерий, водорослей, животных), а с другой – поступлением этих веществ извне.

Органические кислоты формируются вследствие внутриводоемных процессов, таких как: ферментативное разложение высокомолекулярных органических веществ (углеводороды, протеины, липиды), а также выделений различных клеток в течение их жизни и посмертных выделений.

Извне органические кислоты поступают с поверхностными стоками, с атмосферными осадками, сточными водами.

Знание состава и концентрации органических кислот дают возможность изучения миграции элементов, образования осадочных пород, химического выветривания. Органические кислоты являются источником углерода, а также энергии для организмов.

1.1.2. Углеводороды

Одни из наиболее распространенных и в то же время опасных веществ в водоемах – нефтепродукты. Нефть и нефтепродукты являются сложной смесью веществ. Очевидно, что огромное количество нефти поступает в водоемы при ее транспортировке водным путем, а также со сточными водами нефтеперерабатывающей промышленности[4]. Некоторые углеводороды, как и органические кислоты, поступают в поверхностные воды в результате разложения организмов.

Концентрация нефтепродуктов может значительно снижаться в результате химических и физико-химических процессов в водоеме, таких как сорбция, окисление, испарению. Химический состав тоже подвержен изменениям.

Углеводороды находятся в разнообразных миграционных формах: растворенной, сорбированной на донных отложениях, эмульгированной, в виде пленки[5,6]. В санитарно-химическом мониторинге определяют сумму растворенных, сорбированных и эмульгированных форм нефти.

Концентрация углеводов в речных, морских, подземных и озерных водах, а так же в атмосферных осадках варьируется в широких пределах. Обычно составляет сотые и десятые доли миллиграмма на литр.

Вследствие нахождения нефтепродуктов вода приобретает довольно специфический запах и вкус, к тому же изменениям подвергается ее цвет, кислотность среды и значительно хуже становится газообмен с атмосферой.

1.1.3. Гумусовые кислоты

К понятию гумусовые кислоты (ГК) относятся гуминовые и фульвокислоты, которые в большинстве случаев занимают значительную часть органического вещества природных вод. Они являются сложной смесью биохимически-устойчивых высокомолекулярных соединений.

Торфяники и почвы есть главные источники перехода гумусовых кислот в водоемы. Из почвы гумусовые кислоты вымываются болотной и дождевой водой. Другая значительная часть поступает в водные объекты с пылью[49].

Элементный состав гумусовых кислот, как правило, характеризуется их органической частью[7]. Она формируется их значительным количеством атомов углерода, водорода и кислорода. В состав в качестве минорных элементов входит азот и практически всегда – сера[8]. Что касается неорганической части, она состоит из зольных элементов, к которым относятся

ионы металлов и оксиды кремния и алюминия. 10% от общего состава приходится на гигроскопическую влагу. Брутто-формулу гумусовых кислот можно представить следующим образом:



Где М – ионы металлов,

x, y, z, p, q, l, m, n – стехиометрические коэффициенты.

Фульвокислоты – это группа гумусовых кислот, обладающие растворимостью в воде, кислотах и щелочах. Гумусовые кислоты имеют темно-коричневый цвет, фульвокислоты светлее и по составу отличаются более высоким содержанием кислорода и низким содержанием углерода, чем в ГК.

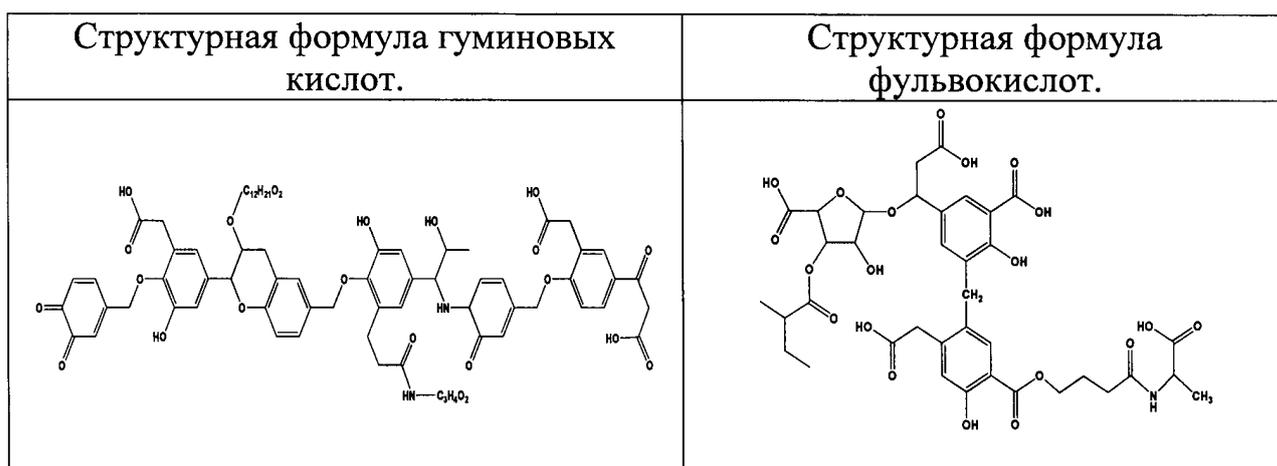


Рис. 1.2. Общесредние структурные формулы гуминовых кислот и фульвокислот

Гумусовые кислоты в водоемах существуют в растворенной, коллоидной и взвешенной форме[8]. Соотношение между ними определяется химическим составом водоемов, кислотностью и т.д.

Прочные комплексы гумусовых кислот и металлов формируются вследствие присутствия в составе гуминовых и фульвокислот фенолгидроксильных и аминогрупп. Так же часть гумусовых кислот находится в виде фульватов и гуматов.

На рисунке 1.2. видно, что ГК обладают карбонильными, гидроксильными и ароматическими группами, их наличие определяет неоднозначную реакционную способность молекулы (рис. 1.3.).

Структурная группа	Тип взаимодействия
COOH	ионный обмен
CAr—OH	комплексообразование
>C=O	окисление-восстановление
C ₆ H ₆	донорно-акцепторные
—CH _n	гидрофобные взаимодействия

Рис. 1.3. Типы взаимодействия гумусовых кислот

Гумусовые соединения оказывают влияние на органолептическое состояние воды, способствуют появлению неприятного запаха и вкуса. От данных веществ зависит устойчивость карбонатной системы, а так же миграционные формы микроэлементов[9]. Завышенная концентрация таких соединений отрицательно сказывается на жизни и жизнедеятельности водных организмов из-за резкого понижения содержания растворенного кислорода в водном объекте, который используется для процессов окисления. Однако в результате разложения гумусовых веществ формируются продукты, представляющие большую ценность для организмов водоема.

Очень важно при анализе природных объектов учитывать содержание органического вещества, потому что ГК взаимодействуют с токсикантами и образуют с ними достаточно прочные комплексы, тем самым ГК проявляют себя как детоксиканты[10].

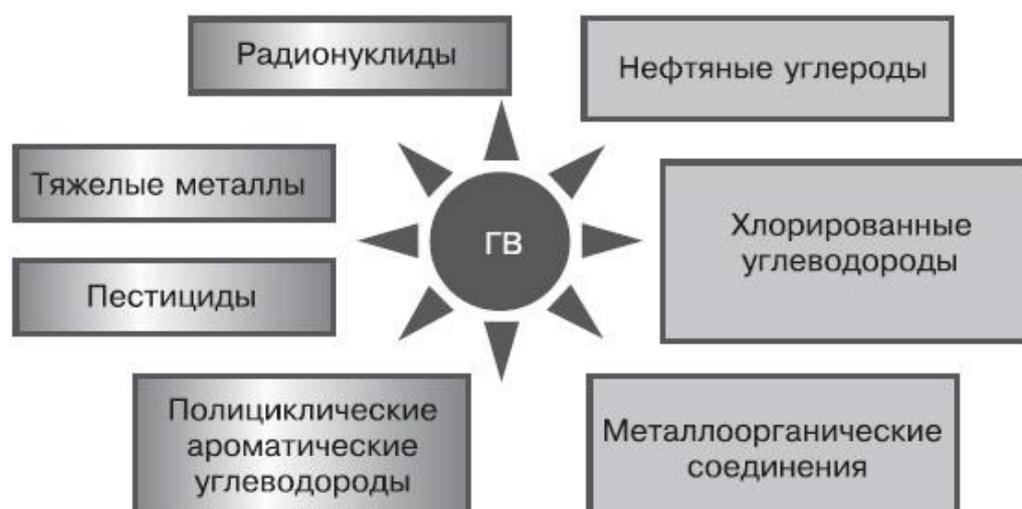


Рис. 1.4. Взаимодействие гуминовых веществ с загрязняющими агентами природных экосистем

Гуминовые и фульвокислоты имеют огромное значение в процессе миграции тяжелых металлов, поскольку участвуют в процессе комплексообразования со свободной ионной формой металла. Металл в связанной форме менее токсичен.

1.2. Тяжелые металлы в природных водах

Тяжелые металлы – одни из наиболее распространенных загрязнителей в экосистемах[7,8]. Это химические элементы, чья молекулярная масса 50 и более атомных единиц. Несмотря на то, что данная группа совпадает с микроэлементами, тяжелые металлы оказывают пагубное влияние на живые организмы. Попадая в организм, тяжелые металлы остаются там навсегда и вызывают различные мутации[48,49].

Данную группу отличают ввиду некоторых свойств, таких как: плотность, степень токсичности, распространенностью в экосистемах, относительной атомной массой и так далее. К тяжелым металлам относятся цинк, марганец, никель, хром, свинец, медь, кобальт, олово, ванадий, молибден, железо, алюминий, ванадий[50].

Пути попадания тяжелых металлов в водоемы делятся на два вида:

- природные (к данному виду относятся эрозийные процессы почв, деятельность вулканов, а также выветривание горных пород);
- техногенные (транспорт, сельское хозяйство, сжигание различного вида топлива, добыча полезных ископаемых).

Глобальное загрязнение способны вызвать так же аэрозоли, которые могут переноситься на значительные расстояния.

Другая часть выбросов может способствовать образованию опасных загрязнений во время физико-химических процессов.

Предприятия химической, металлургической, горнодобывающей промышленности являются источниками поступления тяжелых металлов в водоемы, так как они (тяжелые металлы) и их соединения используются в технологических процессах (гальванические покрытия, красители, аккумуляторы, гальванические ванны и так далее)[11].

Увеличение концентрации металлов в среде происходит не только из-за антропогенного воздействия, но и вследствие естественных процессов природы, например, извержение вулкана, которое ведет к повышению концентрации металлов-загрязнителей.

Многие металлы-загрязнители участвуют в окислительно-восстановительных процессах вследствие переменной валентности. Они легко могут участвовать в многообразных биологических, химических и физико-химических реакциях[46].

К биогенным элементам относятся те тяжелые металлы, которые являются неотъемлемыми для жизнедеятельности человеческого организма[13]. А те тяжелые металлы, вызывающие отравление и гибель организма, получили название ксенобиотиков.

Формировать гидрокомплексы – одна из способностей тяжелых металлов, проявляющаяся в воде, поскольку ионы этих элементов гидратированы. Таким

образом, металлы-токсиканты проявляют комплексообразующие свойства, тем самым увеличивается их токсическое воздействие[12]. Ионы тяжелых металлов формируют комплексы с анионами или молекулами органических соединений.

Когда тяжелые металлы попадают в живой организм, они встраиваются в биохимические процессы вместе с органическими молекулами-токсикантами.

Таким образом, если говорить о степени чистоты и экологической безопасности поверхностных вод, следует говорить о содержании тяжелых металлов в водоеме, и их распределение в данном объекте[47]. К тому же, при экологической оценке объекта применяют понятие буферной емкости. Буферная емкость – это способность экосистемы оказывать сопротивление внешнему токсическому воздействию. Иначе говоря, количество металла-загрязнителя, не нарушающего естественного функционирования экосистемы, связано с понятием буферной емкости. Используя это понятие, имеет смысл разделить группу тяжелых металлов в водной экосистеме на следующие типы металлов:

- растворенная форма металла;
- сорбированный растительными микроорганизмами (планктоном);
- удерживаемые металлы донными отложениями (вследствие седиментации частиц из воды);
- адсорбированные металлы на поверхности донных отложений;
- адсорбированная форма металлов на частицах взвеси.

Наибольшей токсичностью обладают гидратированные ионы металлов, а те металлы, которые связаны в органические комплексы, являются практически безвредными. Именно поэтому формирование комплексов ионов металлов с растворенными органическими соединениями в водной экосистеме является

очень важным при изучении токсического воздействия микроэлементов и тяжелых металлов.

Таким образом, поверхностные воды могут по-разному связывать ионы металлов-токсикантов, тем самым поверхностные воды по-разному проявляют буферную емкость. Это связано с тем, что токсичность вод напрямую зависит и от климатических условий[45]. Так же буферная емкость определяется аккумулятивными свойствами гидробионтов, кинетикой поглощения всеми частями водоема, которая включает в себя и комплексообразование с растворенным органическим веществом[14]. Исходя из этого, можно сделать вывод, что в поверхностных водах происходят разнообразные сложные процессы, если в них попадают тяжелые металлы.

1.2.1. Формы нахождения тяжелых металлов в водных объектах

Тяжелые металлы являются значительной частью экосистем. В зависимости от кислотности вод, наличия лигандов, окислительно восстановительного потенциала, металлы-токсиканты могут существовать в различных степенях окисления, к тому же они входят в состав различных неорганических и органических соединений.

На рисунке 1.2. приведены формы миграции тяжелых металлов. Это разнообразие классификации определяют процессы, такие как гидролиз, окисление, восстановление, формирование комплексов с различными лигандами.



Рис. 1.5. Классификация форм миграции тяжелых металлов в водной экосистеме

Процессы гидролиза, гидролитической полимеризации (образование полиядерных гидрокомплексов), а так же комплексообразования с разнообразными лигандами влияют на свойства истинно растворенных форм тяжелых металлов.

Важной формой миграции металлов в природных водных экосистемах являются прочные органические комплексы, в которых главными анионами являются гуминовые вещества. Устойчивыми являются хелатные циклы.

При pH от 5 до 8,5 хорошо растворимы комплексы [15.16], сформированные почвенными кислотами и солями железа, алюминия, урана, ванадия, титана и других металлов-токсикантов. Именно из-за данного диапазона pH органические комплексы металлов могут мигрировать на большие расстояния в водных объектах.

Доля сосуществующих, связанных и свободных форм металлов, а также их валовое содержание объясняют причины [44], которые влияют на их реакционную способность и изменяют концентрацию тяжелых металлов, токсичность и биологическую доступность.

Когда в водной среде металл переходит в металлокомплексную форму, то может наблюдаться повышение общей концентрации ионов данного металла (следствие перехода в раствор из донных отложений); значительное различие мембранной проницаемости комплексных ионов от гидратированных ионов; а так же сильные изменения уровня токсичности металла[17].

Распределение тяжелых металлов, загрязняющих водную экосистему, выражено на рисунке 1.3.

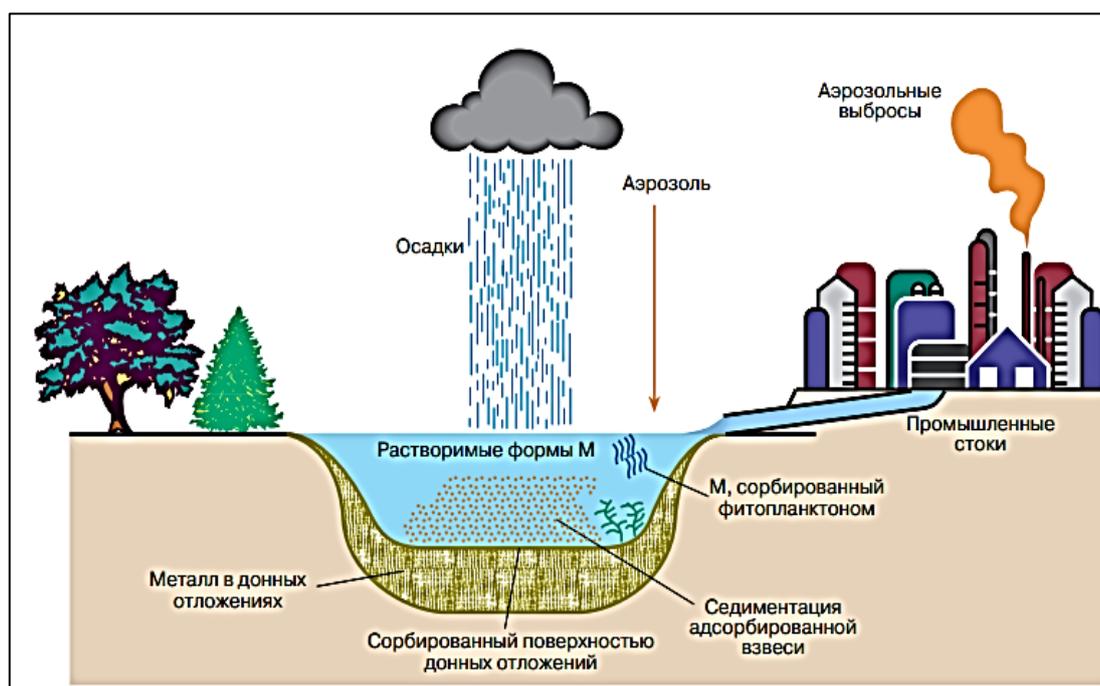


Рис. 1.6. Поступление тяжелых металлов (М) и их формы миграции в водной среде

Гумусовые вещества, или высокоокисленные полимеры, в водной среде составляют 80%, что является большей частью органических соединений. Остальная часть – это продукты деятельности живых организмов (полипептиды, полисахариды, аминокислоты, жирные кислоты), а так же антропогенные вещества органического строения[18]. Спустя некоторое время все органические вещества обречены на различные химические превращения в водной среде. Эти вещества по своей природе являются комплексообразующими реагентами, поскольку они имеют способность

формировать ионы металлов с комплексными соединениями. Таким образом, уменьшается степень токсичности вод.

Как было сказано ранее, водные объекты различных районов отличаются друг от друга из-за способности связывать ионы тяжелых металлов, тем самым имею разную буферную емкость. В южных районах преобладают гумусовые вещества, гуминовые и фульвокислоты с высоким содержанием. Именно поэтому природная детоксикация в водоемах южных районов проявляется лучше и эффективнее, нежели в водоемах северного района[19].

Химические и физико-химические процессы связывания металлов в поверхностных водах отражены на рисунке 1.4.



Рис. 1.7. Формы тяжелых металлов в природных поверхностных водах

Из вышесказанного можно сделать вывод, что оценка состояния водоема и его загрязненности требует подробного исследования водного объекта. Величина предельно-допустимой концентрации здесь как критерий загрязненности водоема является ошибочной. Однако провести полный анализ – довольно трудная задача.

Таким образом, содержание ионов тяжелых металлов или простых неорганических комплексов является определением степени токсичности

водоемов при условии наличия в них металлов[43]. Уменьшение степени токсичности происходит из-за наличия органических комплексообразующих соединений. Способность донных отложений аккумулировать в себе металлы-токсиканты, способно вызвать рецидивное загрязнение, причиной которого будет его обратная миграция из донных отложений в воды[20].

1.2.2. Влияние на биохимические процессы

Как было сказано выше, проблема негативного воздействия загрязнения экосистем на здоровье живых организмов становится актуальной из года в год. Металлургическая промышленность, химизация сельского хозяйства оказывают прямое влияние на биосферу, так как выпускают огромное количество химических соединений, являющихся крайне токсичными для живых организмов, в том числе и на человеческое общество. Антропогенное действие на водную экосистему увеличивается[21]. Именно поэтому изучение распределения микроэлементов и их форм миграции в окружающей среде требует качественного анализа и тяжелого труда.

Неоспоримо то, что с экологической точки не все тяжелые металлы должны рассматриваться одинаково. Наибольший интерес вызывают металлы, используемые в значительных масштабах и накапливающиеся в экосистемах, а так же являющиеся токсичными и представляющие серьезную угрозу. В ряде токсических тяжелых металлов присутствуют элементы, такие как цинк, свинец, марганец, сурьма, ванадий, железо, медь и так далее [22].

Вследствие увеличивающейся степени загрязнения окружающей среды повышаются генетические мутации, заболевания (сердечно-сосудистые, раковые), а так же снижается иммунитет. Отмечается хроническое воздействие на организм ввиду экологических особенностей биосферы[42]. Предельно-допустимое содержание какого-либо элемента в живых организмах может значительно варьироваться в пределах общепринятых концентраций. Существует так называемый диапазон безопасной экспозиции, поддерживающий нормальные тканевые функции. Существует правило

Мертца, связанное с разделом токсикологической химии. В связи с этим правилом, металлы разделены на группы по степени опасности:

- 1 группа: As, Be, Cd, Hg, Pb, Tl, Zn;
- 2 группа: Mo, B, Cr, Sc, Ni, Cu, Sb;
- 3 группа: W, V, Mn, Sr, Ba.

Одним из элементов, представляющих опасность при завышенных концентрациях в водоеме, является железа. Обычно в водных объектах встречается двух- и трех- валентное железо[23]. Двухвалентное железо вступают в контакт с кислородом воздуха, тем самым переходят в нерастворенную форму и становятся трехвалентным железом. Появляется осадок, который называют ржавчиной. Вода, в которой превышена предельно-допустимая концентрация данного метала, имеет отрицательные органолептические свойства[24].

Железобактерии образуются при завышенных концентрациях железа. Продукты жизнедеятельности данных бактерий канцерогенны, так как в их присутствии развиваются гнилостные бактерии, кишечные палочки. В связи с этим бактериологический показатель водоема ухудшается.

1.2.3. Причины попадания тяжелых металлов в природные воды

Одной из важных причин загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами является жизнедеятельность человека. Ведущими источниками загрязнения являются автотранспорт, металлургическая, химическая и нефтеперерабатывающая промышленность, сельское хозяйство, а так же переработка мусора[40].

Сточные воды гальванических цехов, электротехническое производство, черная и цветная металлургия – всё это источник поступления тяжелых металлов в окружающую среду, и водоемы – не исключение[41]. К тому же, в сельском хозяйстве широко применяются пестициды и удобрения, которые вместе со стоком сельскохозяйственных угодий попадают в водоемы, тем

самым загрязняя их тяжелыми металлами – токсикантами. Все транспортные средства – это целых 50% всех выбросов в атмосферу. Работая на твердом и жидком топливе, котельные являются источником оксидов и тяжелых металлов[25]. Сжигание мусора так же пагубно влияет на окружающую среду, при этом процессе экосистемы загрязняются свинцом, ртутью, хромом, кадмием и другими тяжелыми металлами.

Всё вышеперечисленное оказывает негативное влияние на организмы. Особенно это характерно для больших городов, так как у районов с развитой промышленностью наблюдается высокая степень уровня загрязнения.

На рисунке 1.8. представлена схема источников поступления тяжелых металлов в окружающую среду, причиной которого является жизнедеятельность человека.

Что касается естественных источников загрязнения, то к ним можно отнести извержения вулканов, а так же космическую пыль. Сюда же можно отнести закисление почв, которое приводит к растворению минералов и пород, омываемых водоемами; кислотные осадки снижают кислотность и способствуют переходу металлов из сорбированного состояние в свободное на минеральных и органических веществах[26].

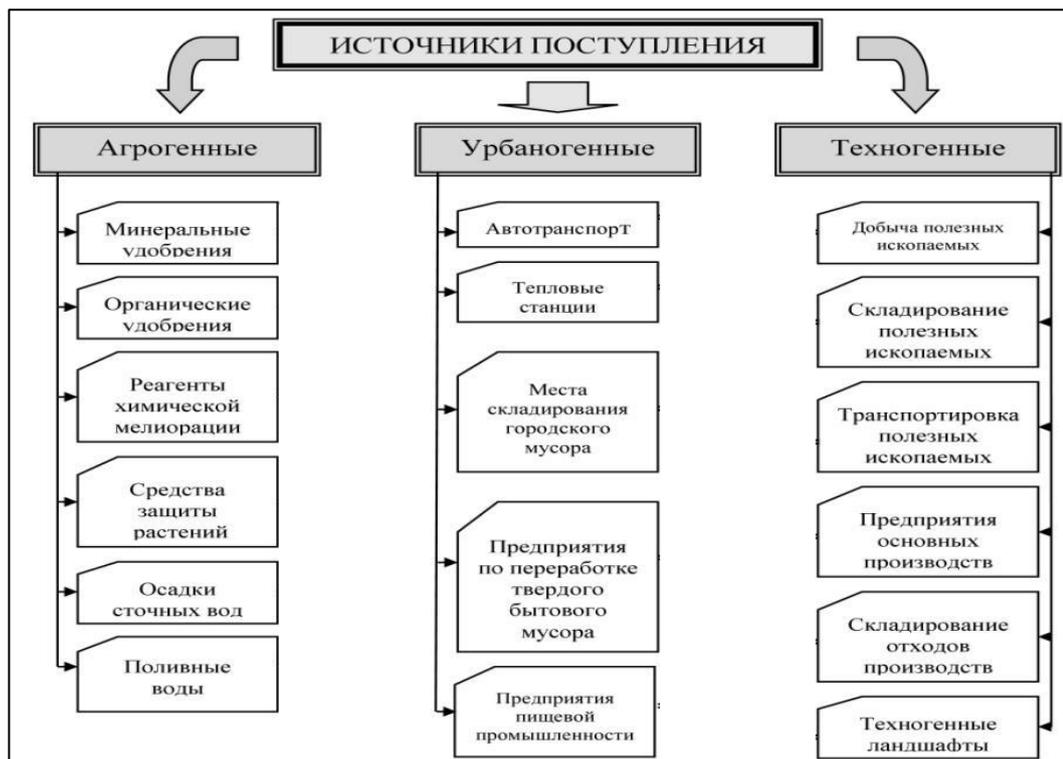


Рис. 1.8. Схема загрязнения окружающей среды антропогенным воздействием

Таким образом происходит загрязнение всех экосистем, пагубно влияющее на организм человека. На рисунке 1.6. представлена схема миграции металлов в биосфере, объясняющая как в организм поступают тяжелые металлы.

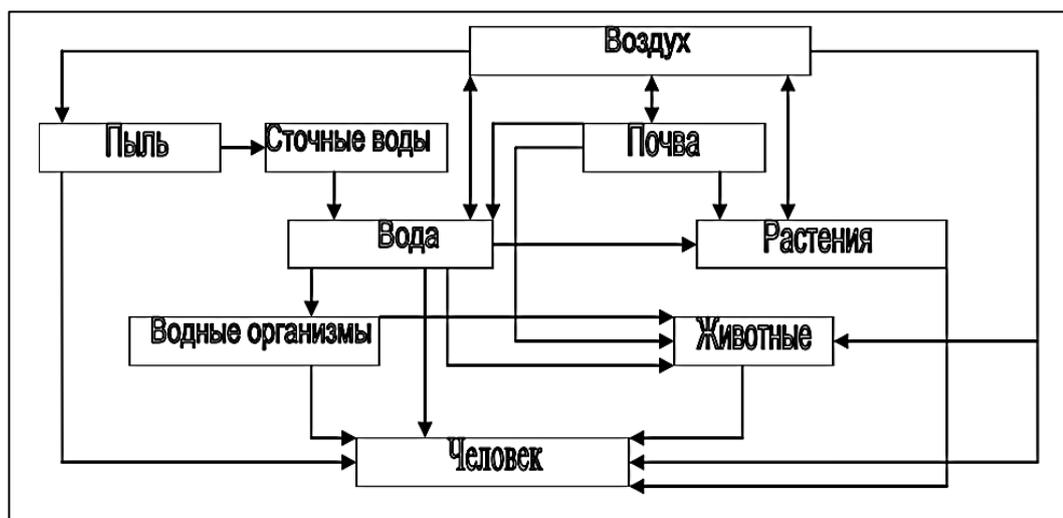


Рис. 1.9. Поступление тяжелых металлов в организм человека

Тяжелые металлы оказывают токсическое, канцерогенные, аллергическое действие на человека[27], тем самым действуя на все системы организма крайне негативно.

1.2.4. Комплексообразующая способность природных вод

Оценить буферную емкость природных вод по отношению тяжелых металлов можно с помощью комплексообразующей способности изучаемых вод.

Комплексообразующая способность – это интегральный показатель[38]. Он характеризует умение поверхностных вод связывать в комплексы тяжелые металлы. Значение комплексообразующей способности зависит от различных факторов, к ним относится содержание неорганических и органических лигандов, коллоидов, которые могут образовывать прочные комплексы с тяжелыми металлами; а так же химический состав вод в целом. Значение комплексообразующей способности помогает оценить способность загрязненных природных вод к инактивации металлов-токсикантов[28]. Методы определения комплексообразующей способности охватывают следующие шаги:

1. устранение мешающих влияний: исследуемые пробы пропускают через фильтровальную бумагу;
2. добавление в пробы заранее известное содержание ионов какого-либо металла;
3. выдержка проб определенное время до установления равновесия;
4. определение содержания свободных и связанных форм металла.

В большинстве случаев в качестве эталонного тяжелого металла используют двухвалентную медь, так как она является металлов с высокой комплексообразующей способностью[29]. Таким образом, величина комплексообразующей способности пропорциональна количеству добавленного металла до тех пор, пока в растворе не начинает увеличиваться

содержание свободной формы либо доля связанной формы принимает неизменное значение. В данном процессе ионы металлов связываются в растворимые соединения с ионами металлов.

Неорганические и органические вещества принимают участие в образовании комплексов. Их называют комплексообразователи. Органические комплексообразователи – это аминокислоты, ароматические соединения, то есть вещества природного происхождения [39]. Комплексообразователи неорганического строения – это хлорид-ионы, гидрокарбонат-ионы и гидроксид-ионы.

Прочность комплексов, от которой напрямую зависит отравляющее влияние тяжелых металлов, характеризуется так называемой константой устойчивости. Токсикологическое воздействие металлов-загрязнителей тем ниже, чем выше значение константы устойчивости.

Следует отметить, что при связывании металлов в комплексы с органическими лигандами повышается способность к миграции [29]. Это связано с изменением растворимости и напрямую имеет влияние на подвижность металлов.

1.3. Органические синтетические иониты

Органические ионообменные смолы превосходят неорганические благодаря своей обменной емкости, химической стойкости и скорости самого ионного обмена. Существует множество марок, под которыми выпускаются ионообменные смолы. Так же существует множество типов ионитов:

- катиониты;
- аниониты;
- амфолиты;
- сильно/слабо/средне диссоциирующие;
- гелевые;
- пористые;
- и так далее.

По назначению иониты разделяются на:

- пищевые;
- технические;
- специальные.

Отличаются такие иониты друг от друга по степени промывки от примесей, а так же в переводе в определенную солевую форму.

Органические ионообменные смолы изготавливаются посредством поликонденсации мономерных органо-молекул, таких как стирол, дивинилбензол. В состав матрицы входят ионогенные группы (фиксированные ионы). Они имеют либо кислотный, либо основной тип. Набухание в воде смолы обуславливается за счет гидрофильных ионогенных групп. Дивинилбензол при производстве является связывающим агентом и отвечает за уровень поперечной увязки[30]. На набухание также влияют противоионы.

Механическая прочность монодисперсных смол обуславливается особым методом. Монодисперсность повышает скорость ионного обмена. Это связано с тем, что во всех гранулах диффузия протекает по времени одинаково, в то время как рабочая обменная емкость растет. Особенность таких смол – одинаковый объем гранул.

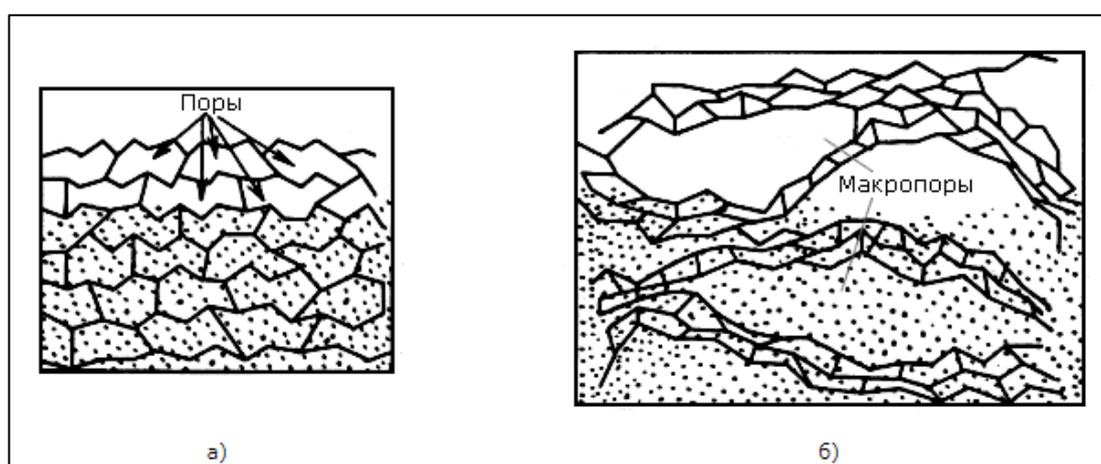


Рис. 1.10. Матрица ионитов гелевой (а) и макропористой (б) структуры

Термическое и/или радиационное воздействие на матриц и функциональные группы ионита влияет на деструкцию цепей сополимера и деградацию ионита (т.е. отщепление от каркаса ионита функциональных групп). В результате этого фильтрат загрязняется и теряется обменная емкость. В следствие существует температурный диапазон использования для каждого типа ионита, а также доза облучения.

1.3.1. Аниониты

Сильноосновные аниониты действуют при рН от 0 до 10, в этом диапазоне они наиболее эффективны. Регенерируются они благодаря концентрированным растворам хлоридом, фторидов, щелочей. Такие аниониты используют для избавления от анионов слабых кислот, к тому же они поглощают органические кислоты природного типа, что является их недостатком, так как это ведет к уменьшению их рабочей емкости.

Среднеосновные аниониты сорбируют анионы сильных кислот и только лишь в небольших количествах анионы слабых кислот. По сравнению от сильноосновных анионитов, обладают большей обменной емкостью. Регенерируются разбавленными растворами щелочей. Как правило, такие иониты используют вместе с катионитами.

Слабоосновные аниониты, как очевидно, способны сорбировать анионы сильных кислот. Они имеют слабую механическую прочность, но большую обменную емкость. Такие аниониты можно использовать как скавенжеры, то есть как органопоглошители.

Схематично процесс анионного обмена можно представить следующим образом:



1.3.2. Катиониты

Катиониты являются полиэлектролитами, способными диссоциировать и образовывать высокомолекулярный анион и подвижный катион. В качестве

подвижного иона приходится H^+ - ион, обменивающийся на другие катионы. То есть, в катионитах закреплены анионы и анионогенные группы, обменивающиеся положительно заряженными ионами.

Сильнокислотные сульфокатиониты являются универсальными, потому что способны сорбировать из раствора все металлы из раствора. Их эффективность проявляется при pH раствора от 2 до 14. Для регенерации таких катионитов следует использовать концентрированные растворы солей натрия, либо калия.

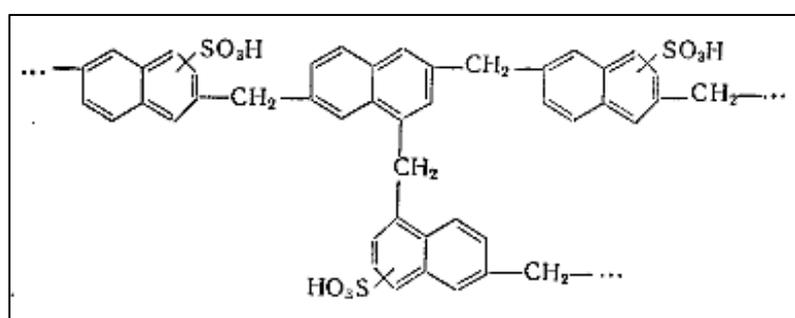


Рис. 1.11. Фрагмент молекулы катионита марки КУ-5

Среднекислотные фосфорнокислотные катиониты проявляют селективность к ионам поливалентных металлов и ионам водорода. Но в водоподготовке к их эксплуатации не прибегают[30]. Слабокислотные карбоксильные катиониты отличаются такими же свойствами, однако эксплуатируются для снижения щелочности воды.

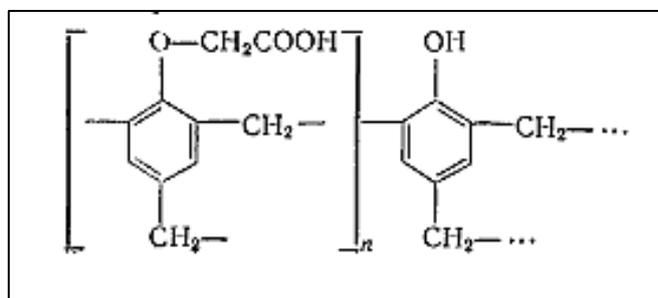
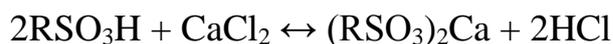


Рис. 1.12. Фрагмент молекулы катионита марки КФУ-1 (слабокислотный)

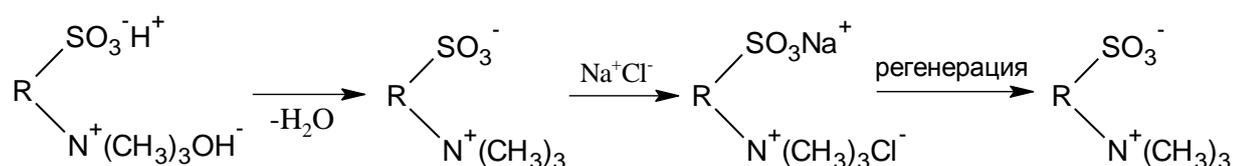
С помощью схемы процесс катионного обмена выглядит следующим образом:



1.3.3. Амфотерные иониты

Амфотерные иониты иначе называют полиамфолитами, поскольку они обладают свойствами и анионитов, и катионитов, соответственно, в их составе присутствуют и анионогенные, и катионогенные группы. Регенерации можно добиться обычным промыванием с помощью воды.

Схема реакции:



1.3.4. Обменная емкость

Важной характеристикой ионообменных смол является обменная емкость. Это свойство определяется вследствие наличия функциональных групп. Существует два вида обменной емкости: полная и рабочая.

Полная обменная емкость выражается эквивалентами на единицу объема ионита. То есть, она равна числу функциональных групп, привитых к матрице. Аниониты и катиониты, которые слабо диссоциируют, имеют высокую полную обменную емкость в отличие от сильно диссоциирующих.

Существует несколько способов расчета обменной емкости. Один из них – статистический метод, сущность которого состоит в том, чтобы определенную навеску ионита прибавить в раствор насыщенного иона с известной концентрацией, постоянно встряхивать до установления равновесия (насыщение ионита)[31]. Емкость ионита в данном случае называется статистической. Данная величина отличается от величины обменной емкости, полученной при пропускании через колонку насыщенного раствора в динамических условиях.

Динамическая емкость включает в себя динамическую обменную емкость до проскока (величина, полученная при обнаружении определенного иона в растворе, вытекающем из колонки) и полную динамическую обменную емкость (полное прекращение извлечение иона из раствора). Различие между этими двумя показателями можно выразить схематично:

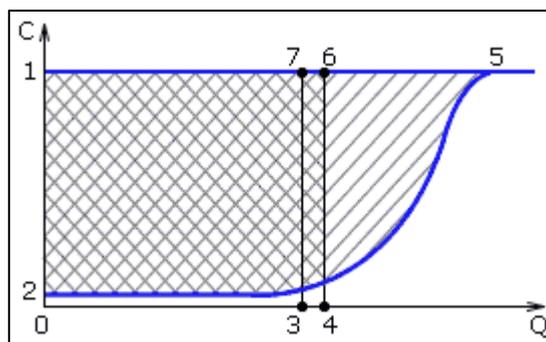


Рис. 1.13. Выходная кривая ионитного фильтра (1 – исходное содержание удаляемого иона; 2 – содержание удаляемого иона из фильтрата; 3 – объем обработанного раствора до проскока; 4 – объем обработанного раствора за рабочий цикл)

Площадь прямоугольника на рисунке 1.3.4.1. есть значение динамической обменной емкости. Объем раствора, который пошел через колонку до проскока, определяется основанием фигуры[32]. Высота прямоугольника – значение исходной концентрации обменивающегося иона, а площадь над выходной хроматографической кривой – значение полной динамической обменной емкости.

1.4. Методы анализа металлов и их форм в природных водных объектах

В водопроводной и природной воде, по данным Всемирной организации здравоохранения, может присутствовать до 13 тысяч веществ-токсикантов. К сожалению, даже прозрачная вода без запаха может содержать в себе органические и неорганические примеси.

Существует много различных методов и методик для определения содержания соединений в воде (природной, водопроводной, питьевой и

бутилированной). В рамках каждого отдельного метода есть ряд специальных методик, которые предназначены для анализа воды и часто на конкретном оборудовании.

1.4.1. Разделение металлов по формам в водных объектах

1.4.1.1. Мембранная фильтрация и ультрафильтрация

Для разделения растворенных веществ от взвешенных и коллоидных используется метод, который называется мембранной фильтрацией. Диаметр пор мембранных фильтров равен 0,40 – 0,45 мкм. Для разделения комплексных соединений, которые отличаются молекулярной массой, применяют метод ультрафильтрации, в котором широко используются мембраны из полиакрилонитрила, полисульфона, целлюлозы. Размер пор таких мембран равен 1-14 нм. Особенностью этого метода является удерживание молекулы определенного размера. Однако данный метод имеет недостатки. Один из них заключается в том, что незаряженные молекулы, вытянутые в длину, способны проникать через мембрану с номинальной отсекаемой молекулярной массой меньше, чем молекулярная масса исследуемых веществ. Если у молекул, имеющих форму сферы, номинальная отсекаемая молекулярная масса выше молекулярной массы, то такие молекулы задерживаются в мембране.

1.4.1.2. Капиллярный электрофорез

Данный метод основывается на разных подвижностях заряженных частиц в водных, а также неводных буферных растворах. Метод является достаточно мощным и простым для анализа металлов в природных водах, если использоваться его совместно с высокочастотными методами определения.

Метод капиллярного электрофореза эффективен в детектировании металлоорганических соединений, а также в разделении нелабильных ионов металлов и их комплексов с органическими и неорганическими анионами. При взаимодействии тяжелых металлов с органическими молекулами образуются комплексы, которые могут содержать в себе ионы металлов с разными

степенями окисления и различной миграционной способностью. К тому же, эти комплексы обладают высокими значениями молярного коэффициента поглощения, а это очень важно при использовании фотометрического метода с целью определения анализируемых веществ.

Из-за низкой чувствительности детекторов, методологии пробоподготовки данный метод имеет ограничения в анализе форм тяжелых металлов.

1.4.1.3. Диализ

Диализ, а также электродиализ, основан на разделении веществ вследствие различия скоростей диффузии через мембрану под действием градиента концентраций, электрического поля. Таким образом могут отделять свободные ионы металлов, низкомолекулярные от высокомолекулярных, не способные проникать сквозь мембрану[34]. Проточная система используется для отделения нелабильных ионов меди и кадмия от их комплексов, а циркуляционный диализ – для отделения двухвалентных ионов меди, свинца, кадмия. Метод диализа занимает много времени, поэтому есть риск нарушения равновесия между присутствующими формами тяжелых металлов, что является недостатком данного метода.

1.4.1.4. Газовая хроматография

Подвижная фаза в методе газовой хроматографии представляет собой инертный газ, который передвигается через колонку, заполненную неподвижной фазой. В область применения данного метода входит разделение металлорганических соединений. В природных водных объектах металлорганические соединения содержатся в небольших количествах, поэтому их нужно предварительно концентрировать. Для избирательного разделения и концентрирования металлорганических соединений применяют метод твердофазной микроэкстракции.

Поскольку в природных водоемах металлоорганические молекулы представлены полярными формами, перед разделением их необходимо перевести в менее полярные с помощью реактива Гриньяра.

1.4.1.5. Ионообменная хроматография

Ионообменная хроматография основывается на обратимом процессе обмена между ионами исследуемого вещества и ионогенными группами сорбентов (ионитами). Сорбенты нерастворимы в воде и органо-растворителях, но набухают в них. Сорбенты, или иониты, подразделяются на катиониты и аниониты. Катиониты способны к обмену катионов, а аниониты, соответственно, к обмену анионов.

Катиониты в качестве функциональных групп могут содержать в себе сульфогруппу, карбоксильную группу и фенольную группу. Аниониты, в свою очередь, состоят из первичных, вторичных, третичных аминогрупп и четвертичных аммониевых групп[35].

Ионообменная хроматография находит применение в разделении органических веществ природных вод и для определения форм тяжелых металлов, можно разделять комплексы с растворенными органическими молекулами и свободными ионами[37]. Также метод широко применяется для изучения лабильности форм металлов, для определения константы устойчивости комплексных соединений с различными лигандами.

1.4.1.6. Эксклюзионная и гель-хроматография

Метод гель-хроматографии используют для определения содержания металлов, а до этого его использовали для исследования растворенных органических веществ в природной воде после разделения по молекулярной массе. В данном методе растворенное вещество распределяется между растворителем, расположенным вокруг гранулы геля и растворителем, расположенным внутри этих же гранул.

Калибровка колонки в данном методе должна обладать структурой и химическим составом похожим с растворенными органическими веществами в анализируемой воде. Это нужно для грамотной оценки молекулярной массы исследуемых веществ. Например, гуминовые кислоты преобладают в составе растворенных органических веществ большинства природных водоемов.

Гидродинамический размер гумусовых веществ может зависеть от pH раствора, его ионной силы, степени гидратации, связывания ионов. Поэтому тяжело найти вещества похожие по составу и структуре с гумусовыми веществами[36,41].

Гель-хроматография находит широкое применение для изучения комплексообразующей способности вод. Основывается это на разделении комплексных соединений и свободных ионов металла, определяющиеся далее подробным методом детектирования.

1.4.2. Определение форм металлов в водных объектах

1.4.2.1. Спектроскопические методы

Для изучения форм тяжелых металлов широко применяется молекулярная и атомная спектроскопия.

Атомно-абсорбционной спектроскопии свойственна высокая селективность и избирательность, поэтому она применяется для определения общего содержания металлов. Пламя здесь – источник атомизации и обеспечивает стабильную работу.

Единовременного определения большого числа элементов можно достичь с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии. Источник атомизации – пламя и электрическая дуга.

Одним из высокочувствительных и высокоселективных методов является масс-спектропия с индуктивно-связанной плазмой, позволяющая определять содержание большого числа элементов.

Установить состав комплексов, их устойчивость, концентрацию других элементов можно с помощью таких методов, как лазерная флуоресцентная спектроскопия, лазерная фотоакустическая спектроскопия и рентгеновская адсорбционная спектроскопия.

Спектрофотометрические методы обладают низкой чувствительностью по сравнению с вышеописанными и требуют концентрирования элементов. Такие методы не гарантируют получение надежных данных, связанных с устойчивостью комплексов.

Глава II. Экспериментальная часть

Глава изъята автором

Глава III. Обсуждение результатов

Глава изъята автором

ВЫВОДЫ

1. Приготовлена ионообменная смола марки Dowex в натриевой форме для фильтрации проб воды в целях разделения металлов на ионную и связанную формы и определена динамическая емкость ионита до и после разделения форм металлов.

2. На отдельных водных пробах проведено апробирование и сравнение методик определения концентрации металлов ААС и ИСП. Указанные методы дают схожие результаты и являются пригодными для определения форм металлов.

3. Методом ААС определена концентрация свободных и связанных форм меди, марганца и алюминия, и фотометрическим – железа в природных водах Надымского района Ямало-Ненецкого автономного округа. Для всех образцов свободная форма преобладает над связанной, превышение ПДК наблюдается только для железа.

4. Изучена комплексообразующая способность образцов воды по отношению к ионам меди и железа. Добавки ионов меди увеличивают суммарную комплексообразующую способность природных вод, при этом медь вытесняет другие металлы из органических комплексов. Добавки железа никак не повлияли на концентрацию остальных металлов.

5. При увеличении органического вещества увеличивается максимальное число связанных металлов.

6. Методом гель-проникающей хроматографии найдено мономодальное молекулярно-массовое распределение гуминовых веществ. Молекулярная масса лежит в пределах 400-500 кД, что соответствует фульвокислотам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ахметгалиева Г.А. Тяжёлые металлы и их биологическое воздействие на живой организм // Эколог – профессия будущего: матер. молодёж. науч. семин. Кемерово: Изд-во Кузбасского ГТУ им. Т. Ф. Горбачева, 2014. С. 11 – 15.
2. Шайхутдинова А.А., Немерешина О.Н., Гривко Е.В. Распределение тяжёлых металлов в депонирующих средах в зоне влияния теплоэлектростанций // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. № 6 (62). С. 187 – 189.
3. Шайхутдинова Анастасия Анатольевна, Немерешина Ольга Николаевна, Гусев Николай Федорович Распределение тяжёлых металлов и фтора в природных водах в зоне влияния криолитового производства // Известия ОГАУ. 2017. №6 (68)
4. Балаева-Тихомирова О.М., Новикова А.С., Кублицкая А.Д. Влияние солей тяжёлых металлов и экстракта, обладающего антиоксидантным действием, на показатели белкового обмена дрожжевых клеток // Веснік ВДУ. 2016. № 3(92). С. 16—25.
5. Дину М. И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах: монография. Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2012.
6. Крапотина П.В. Комплексообразующая способность природных вод арктической зоны ЯНАО: дис. — 2018.
7. Хентов В.Я. / Процессы комплексообразования природного и техногенного происхождения : монография / В.Я. Хентов, В.В. Семченко, Е.Ю. Шачнева. — Москва : РУСАЙНС, 2017. — 266 с.
8. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году, М.2010
9. Большаков А.М., Маймулов В.Г. Гигиеническое регламентирование – основа санитарно-эпидемиологического благополучия населения: учебное пособие для санитарных врачей. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2009. — 224 с.

10. Доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2009 году, М.2010
11. Моисеенко Т. И. и др. Инактивация токсичных металлов в водах суши гумусовыми веществами // Вестник Тюменского государственного университета. Социально-экономические и правовые исследования. – 2011. – №. 5.
12. Ахметгалиева Г.А. Тяжёлые металлы и их биологическое воздействие на живой организм // Эколог – профессия будущего: матер. молодёж. науч. семин. Кемерово: Изд-во Кузбасского ГТУ им. Т. Ф. Горбачева, 2014. С. 11 – 15.
13. Шайхутдинова А.А., Немерешина О.Н., Гривко Е.В. Распределение тяжёлых металлов в депонирующих средах в зоне влияния теплоэлектростанций // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. № 6 (62). С. 187 – 189.
14. Балаева-Тихомирова О.М., Толкачева Т.А., Кацнельсон Е.И. Действие солей тяжелых металлов на еглеводный обмен тканей пресноводных легочных моллюсков // ВЕСНИК МДПУ імя І. П. Шамякіна. 2018. №1(51). С. 12-17.
15. Коновалова В.А. Нормирование качества окружающей среды: учебное пособие кафедры "Менеджмента качества": Изд-во РГУИТП, 2011. — 161 с.
16. Азаубаева Г.С., Суханова С.Ф., Лещук Т.Л. Создание программы «FACTOR_ANALYSER» для определения степени влияния различных факторов на биологические системы // Современные методики учебной и научно-исследовательской работы: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2017. – С. 7-11.
17. Алексеева Е.И., Лушников Н.А., Лещук Т.Л., Шипунова Н.В. Исследование биологической аккумуляции тяжелых металлов // Кормление сельскохозяйственных животных и кормопроизводство, 2015. – № 1. – С. 41-47.

18. Кашкина Т.А. Влияние тяжелых металлов на биохимические процессы в организме // Научные достижения биологии, химии, физики: сб. ст. по матер. XII междунар. науч.-практ. конф. – Новосибирск: СибАК, 2012.
19. Ильиных А.В., Кошелев С.Н. Оценка агроэкологической ситуации при техногенном загрязнении агроэкосистем // Главный зоотехник, 2014. – № 2. – С. 42-46.
20. Кремлева Т. А. и др. Геохимические особенности природных вод Западной Сибири: микроэлементный состав // Вестник Тюменского государственного университета. Социально-экономические и правовые исследования. – 2012. – №. 12.
21. Карпова С.Г., Михайлова С.Б. Вода как источник жизнеобеспечения сельскохозяйственных животных // Современные проблемы животноводства в условиях инновационного развития отрасли: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2017. – С. 81-83.
22. Суханова С.Ф., Азаубаева Г.С., Лещук Т.Л. Моделирование влияния внешних факторов на показатели биологических систем // Современные методики учебной и научно-исследовательской работы: материалы Всероссийской научно-практической конференции, 2017. – С. 56-59.
23. Суханова С.Ф., Азаубаева Г.С., Лещук Т.Л. Степень влияния внешних факторов на показатели функционирования биологических систем // Вестник Курганской ГСХА, 2017. – № 2 (22). – С. 65-69.
24. Ахметгалиева Г.А. Тяжёлые металлы и их биологическое воздействие на живой организм // Эколог – профессия будущего: матер. молодёж. науч. семин. Кемерово: Изд-во Кузбасского ГТУ им. Т. Ф. Горбачева, 2014. С. 11 – 15.
25. Линник И. А., Набиванец Б. И. Формы существования тяжелых металлов в иловых растворах как важная характеристика их подвижности в системе «вода — донные отложения» // Материалы республ. семинара. Ереван Изд-во АН АПМ ССР. 1987. С. 139-143.

26. Шайхутдинова А.А., Немерешина О.Н., Гривко Е.В. Распределение тяжёлых металлов в депонирующих средах в зоне влияния теплоэлектростанций // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2016. № 6 (62). С. 187 – 189.
27. Онищенко Г.Г. Оценка и управление рисками для здоровья как эффективный инструмент решения задач обеспечения санитарно-эпидемиологического благополучия населения Российской Федерации // Анализ риска здоровью. 2013. № 1. С. 4–14.
28. Ширяева И.А., Попов Е.В. Тяжелые металлы в питьевых водах различных природных геохимических провинций Пермского края как факторы канцерогенного риска для здоровья населения // Вестник Пермского университета, 2014. – №4. – С. 89 – 94.
29. Остроумов С.А. Экологическая репарация в водных экосистемах: процессы поддержания и восстановления качества воды // Водоподготовка и водоочистка. 2010. – С. 56 –59.
30. Кремлева Т. А. и др. Оценка влияния основных природных и антропогенных факторов на формирование химического состава вод малых озер Западной Сибири статистическими методами // Вестник Тюменского государственного университета. Социально-экономические и правовые исследования. – 2013. – №. 5.
31. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. М.: Академия, Н. Новгород: НГУ, 2003. 367 с.
32. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Изд. 2-е, испр. и доп. – Тула: Гриф и К, 2012. – 124 с.
33. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989, 488с.
34. ПНД Ф 14.1:2:4.134-98. Методика выполнения измерения массовых концентраций металлов (кадмия, меди, свинца, никеля, хрома, кобальта, железа, марганца, цинка, титана, алюминия) в пробах питьевой, природной

и сточной воды атомно-абсорбционным (AAS) методом с электротермической атомизацией.

35. Родюшкин И.В. Основные закономерности распределения металлов по формам в поверхностных водах Кольского Севера // Дис. ... канд. геог. наук. СПб., 1995. 161 с.
36. Моисеенко Т.И., Паничева Л.П., Дину М.И., Кремлева Т.А., Фефилов Н.Н. Инактивация токсичных металлов в водах суши гумусовыми веществами // Вестник Тюменского государственного университета. 2011. № 5.
37. ПНД Ф 14.1:2:4.135-98 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации элементов в пробах питьевой, природных, сточных вод и атмосферных осадков методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.
38. Кремлева Т. А. Геохимические факторы устойчивости водных систем к антропогенным нагрузкам : дис. – М., 2015.–42 с, 2015.
39. Hounslow A. Water quality data: analysis and interpretation. – CRC press, 2018.
40. Vinodgopal K., Kamat P. V. by Humic Substances //Aquatic and Surface Photochemistry. – 2018. – С. 437.
41. Perminova I.V., Frimmel F., Kudryavtsev A., Kulikova N., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan V.S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation. // Environ. Sci. Technol., 2003.V.37. P.2477-2485.
42. Liu Z. Q. et al. Formation of brominated trihalomethanes during chlorination or ozonation of natural organic matter extracts and model compounds in saline water //Water Research. – 2018.
43. Rezaei H. et al. Humic acid removal by electrocoagulation process from natural aqueous environments //International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – Т. 13. – №. 3. – С. 2379-2389.

44. Rezaei H. et al. Humic acid removal by electrocoagulation process from natural aqueous environments //International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – T. 13. – №. 3. – C. 2379-2389.
45. Sillanpää M., Ncibi M. C., Matilainen A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review //Journal of environmental management. – 2018. – T. 208. – C. 56-76.
46. Kobielska P. A. et al. Metal–organic frameworks for heavy metal removal from water //Coordination Chemistry Reviews. – 2018. – T. 358. – C. 92-107.
47. Langston W. J. Toxic effects of metals and the incidence of metal pollution in marine ecosystems //Heavy metals in the marine environment. – CRC Press, 2017. – C. 101-120.
48. Islam M. S. et al. Heavy metal pollution in surface water and sediment: a preliminary assessment of an urban river in a developing country //Ecological Indicators. – 2015. – T. 48. – C. 282-291.
49. Eroglu A. et al. Effects of heavy metals (Cd, Cu, Cr, Pb, Zn) on fish glutathione metabolism //Environmental Science and Pollution Research. – 2015. – T. 22. – №. 5. – C. 3229-3237.
50. Huber M., Welker A., Helmreich B. Critical review of heavy metal pollution of traffic area runoff: Occurrence, influencing factors, and partitioning //Science of the Total Environment. – 2016. – T. 541. – C. 895-919.
51. Wachinski A. M. Environmental Ion Exchange: Principles and Design. – Crc Press, 2016.
52. Edeballi S., Pehlivan E. Evaluation of chelate and cation exchange resins to remove copper ions //Powder Technology. – 2016. – T. 301. – C. 520-525.
53. Zewail T. M., Yousef N. S. Kinetic study of heavy metal ions removal by ion exchange in batch conical air spouted bed //Alexandria Engineering Journal. – 2015. – T. 54. – №. 1. – C. 83-90.
54. Gehr R. L. et al. Theory and practice of water and wastewater treatment. – Wiley-Blackwell, 2018.

Приложение

Глава изъята автором