

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ**

**«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.Р. Иванов

**Физико-химические методы
анализа в экологическом
мониторинге воды и почвы**

Учебное пособие

Часть 2

Санкт-Петербург
2019

УДК 543(075)

ББК 24.4 я 7

И 200

Иванов А.Р. Физико-химические методы анализа в экологическом мониторинге воды и почвы: учебное пособие / ВШТЭ. – СПбГУПТД. - СПб., 2019. Часть 2. - 113 с. – ISBN 978-5-91646-186-2

Настоящее пособие для проведения курсовой работы по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» включает обзор лабораторных методик, связанных с анализом, определение физико-химических характеристик и ряда параметров объектов окружающей среды – воды и почвы, отражающих их свойства с точки зрения экологической безопасности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в экологическом мониторинге.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

Рецензенты:

Шанова О.А. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ООС и РИПР ВШТЭ. – СПбГУПТД;

Тихомирова И.Ю.- канд. хим. наук, доцент кафедры экологического образования факультета химии РГПУ им. А.И.Герцена.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-186-2

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2019

© Иванов А.Р., 2019

А.Р. Иванов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
АНАЛИЗА В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ
ВОДЫ И ПОЧВЫ**

Учебное пособие

Часть 2

**Санкт-Петербург
2019**

Учебное издание

Антон Рубенович Иванов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ВОДЫ И ПОЧВЫ**

Часть 2

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2019, поз.76

Подп. к печати 13.11.19 Формат 60 x 84/16. Бумага тип.№ 1. Печать
офсетная. Печ.л.7.25; уч.- изд. л. 7.25. Изд. № 76. Тираж 100 экз. Цена «С».
Изд. № 76. Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

А.Р. Иванов

**Физико-химические методы
анализа в экологическом
мониторинге воды и почвы**

Учебное пособие

Часть 2

**Санкт-Петербург
2019**

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

А.Р. Иванов

Физико-химические методы анализа в экологическом мониторинге воды и почвы

Учебное пособие

Часть 2

Санкт-Петербург
2019

УДК 543(075)

ББК 24.4 я 7

И 200

Иванов А.Р. Физико-химические методы анализа в экологическом мониторинге воды и почвы: учебное пособие / ВШТЭ. – СПбГУПТД. - СПб., 2019. Часть 2. - 113 с. – ISBN 978-5-91646-186-2

Настоящее пособие для проведения курсовой работы по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» включает обзор лабораторных методик, связанных с анализом, определение физико-химических характеристик и ряда параметров объектов окружающей среды – воды и почвы, отражающих их свойства с точки зрения экологической безопасности, с целью применения в конкретных условиях эксперимента в экологическом мониторинге.

Предназначено для студентов всех форм обучения по направлениям 18.03.01 «Химическая технология», 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии» и 20.03.01 «Техносферная безопасность».

Рецензенты:

Шанова О.А. – канд. техн. наук, зав. кафедрой ООС и РИПР ВШТЭ. – СПбГУПТД;

Тихомирова И.Ю.- канд. хим. наук, доцент кафедры экологического образования факультета химии РГПУ им. А.И.Герцена.

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом в качестве учебного пособия.

ISBN 978-5-91646-186-2

© Высшая школа технологии
и энергетики СПбГУПТД, 2019

© Иванов А.Р., 2019

Оглавление

1.Определение важнейших показателей.....	4
1.1. Определение водородного показателя.....	4
1.2. Фотометрическое определение содержания катионов.....	8
1.3. Фотометрическое определение содержания анионов.....	27
1.4.Определение растворенного кислорода, химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК)	37
1.5. Анализ нефтепродуктов и 3,4-бенз(а)пирена в почвах.....	51
1.5.1. Фотометрическое определение нефтепродуктов с помощью прибора ФЭК–56М.....	55
1.5.2. Определение бенз(а)пирена с помощью установки для жидкостной высокоэффективной хроматографии «Люмахром»- «Флюорат».....	56
2.Применение ФХМА при анализе состояния объектов окружающей среды и охраны здоровья населения.....	65
3. Примеры оценки экологических рисков.....	88
4. Экологический риск и здоровье людей.	91
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	95
Приложение 1.....	95
Приложение 2.....	99

1.ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЖНЕЙШИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

1.1. Определение водородного показателя

Измерение рН колориметрическим методом - экспресс-метод основан на окрашивании индикаторной бумаги при смачивании ее испытуемым раствором и на сравнении полученной окраски со шкалой сравнения. Метод основан на свойстве индикаторов менять свою окраску в зависимости от рН раствора. Для колориметрического определения рН можно использовать универсальный индикатор, состоящий из смеси индикаторов, охватывающих зону перехода окраски в области рН от 3,0 до 11,0. Универсальный индикатор представляет собой смесь, состоящую из 0,1 г метилового красного, 0,2 г бромтимолового синего, 0,4 г фенолфталеина и растворенную в этаноле в мерной колбе вместимостью 500 см³. Колориметрический метод используют для установления приближенного значения рН неизвестного раствора с погрешностью 1,0-0,5. Данный метод обеспечивает быстроту анализа, однако его можно использовать только для установления ориентировочной величины рН. В то же время существует индикаторная бумага типа "Рифан" (пределы измерения рН 5,8-7,4). Величина отклонения рН по сравнению с потенциометрическим методом составляет 0,4 единицы.

Устройство и принципы работы приборов для измерения рН

рН-метр АНИОН. Единицы измерения рН или мВ. Профессиональные рН-метры (Франция). Диапазон 0-14 рН, разрешение 0,01 рН. Прибор включают в сеть и прогревают не менее 30 мин. Перед проведением испытаний осуществляют проверку прибора по стандартным буферным растворам с рН 3,57; 4,00; 5,00; 6,88; 9,22 при температуре 20°С по прилагаемым к приборам инструкциям. После проверки электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Затем концы электродов погружают в предварительно подготовленный испытуемый раствор, и после того, как показания прибора примут установившееся значение, отсчитывают величину рН по шкале прибора.

Если прибор имеет несколько диапазонов измерения, то показания на широком диапазоне измерений рН (от 1,0 до 14,0) отсчитывают по нижней шкале прибора, а показания на узких диапазонах рН (1-2; 2-5; 5-8; 8-11; 11-14) отсчитывают по верхней шкале, переведя переключатель "размах" из положения 15рН в положение ЗрН (только на время отсчета показаний), а переключатель "предел измерений" — в необходимый диапазон. После каждого измерения электроды тщательно промывают дистиллированной водой.

Для измерения рН существуют портативные приборы. рН-метр модель 2696 — портативный прибор с автоматической температурной компенсацией в диапазоне от 0 до 40°C. Предназначен для измерения рН и температуры водных растворов, мясной, молочной, рыбной и другой пищевой продукции. Кроме того, рН-метр может использоваться в качестве милливольтметра. В основу работы рН-метра положен потенциометрический способ измерения рН. Потенциал с комбинированного рН электрода подается на измерительный преобразователь, где усиливается, фильтруется, преобразуется в цифровой код, обрабатывается и в виде значения рН выводится на цифровой дисплей. Для измерения температуры и автоматической температурной компенсации изменений показаний прибора от температуры анализируемой среды служит датчик температуры, сопротивление которого меняется в зависимости от температуры измеряемой среды. Преобразователь измеряет сопротивление, рассчитывает температуру среды, выводит на цифровой дисплей и учитывает при измерении рН. Внешний вид рН-метра показан на рисунке 1. рН-метр состоит из измерительного преобразователя 1, комбинированного рН-электрода 2 и датчика температуры 3.

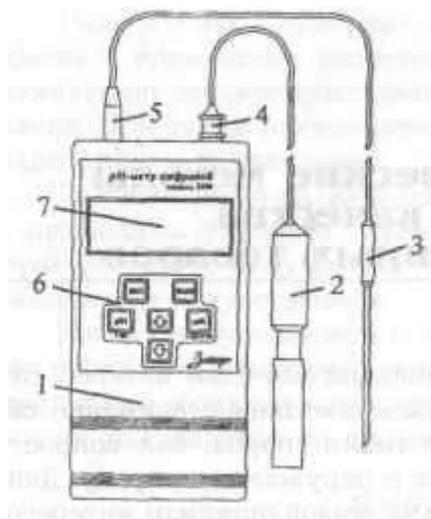


Рис. 1. Внешний вид портативного рН-метра:

- 1 – измерительный преобразователь
- 2 – комбинированный рН электрод
- 3 – датчик температуры
- 4,5- разъемы
- 6 – кнопки управления
- 7 –цифровое табло

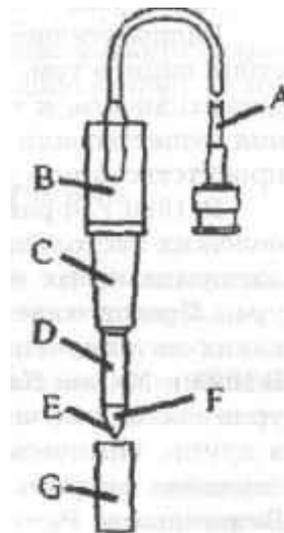


Рис. 2. Внешний вид рН- электрода:
 А – проводок с разъемом
 В – головка электрода
 С – корпус электрода из полимера
 D – эталонная система (полимерный электролит)
 E - отверстие
 F- рН – чувствительное стекло
 G- увлажняющий колпачок

Измерительный преобразователь 1 выполнен в корпусе из пластмассы, внутри которого находится двухсторонняя плата с электронными элементами. На лицевой панели находятся кнопки включения и отключения питания, кнопки выбора режима и настройки, кнопки для настройки прибора по стандартным буферным настройкам. На верхней части панели расположено цифровое табло 7 для отображения измеряемых величин. На верхней панели измерительного преобразователя расположены разъемы 4 и 5 для подключения рН-электрода и датчика температуры соответственно. На обратной стороне измерительного преобразователя расположены отсек для аккумуляторной батареи и подставка для стационарной установки рН-метра на столе. Внешний вид рН-электрода показан на рис. 3.

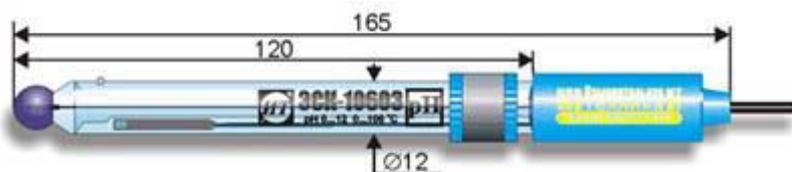


Рис. 3. Комбинированный рН-электрод ЭСК-10603

Применение комбинированного электрода: подходит для большинства

случаев лабораторного анализа. Обеспечивает высокую скорость отклика. Прекрасно подходит для измерений при пониженной температуре, а также температуре, изменяющейся в широком диапазоне. Приборы, которые совмещают в себе электрод сравнения и измерительный электрод, называются комбинированными. Их основными преимуществами являются удобство применения, простота обслуживания и компактные габариты.

Лабораторный комбинированный рН-электрод общего назначения ЭСК-10603 со встроенным одноключевым электродом сравнения предназначен для измерения активности ионов водорода. Изготовлен в соответствии с ГОСТ 22261-94. Используется вместе с электронным преобразователем, в частности с иономером или рН-метром. Данный прибор является хорошей альтернативой электродной паре ЭСЛ-43-07 и ЭВЛ-1МЗ.

При эксплуатации ЭСК-10603 необходимо соблюдать основные правила: следить, чтобы уровень электролита в электролитическом мостике внутреннего электрода сравнения при измерениях был выше уровня анализируемого раствора; при измерении рН погружать электрод в раствор на глубину не менее 16 мм; не применять прибор в средах, образующих пленки или осадок на корпусе, а также в растворах содержащих ионы NaF.

Контрольные вопросы и задания

1. Дать определение функциям электрода сравнения и индикаторного электрода, привести пример каждого. Перечислить требования, предъявляемые к ним.
2. Назовите основные узлы портативного рН-метра
3. Какие процедуры необходимо провести перед началом работы рН-мера?
4. Кратко охарактеризовать конструкцию комбинированного электрода.
5. Охарактеризовать преимущества комбинированного электрода.

Библиографический список

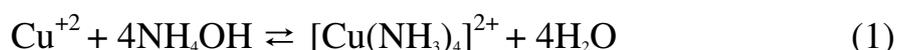
1. Комиссаренков А.А., Пругло Г.Ф., Федоров В.А. Потенциометрия: учебно-методическое пособие/ СПбГТУРП.-СПб. 2013.-64 с.
2. ГОСТ 26423-85 . Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.
3. ПНДФ 14.1:2:3:4.121-97. Методика измерения рН проб вод потенциометрическим методом.
4. <https://www.izmtch.ru/esk/esk-10603/>

1.2. Фотометрическое определение содержания катионов

Определение меди (II) фотоэлектроколориметрически по окраске ее аммиачного комплекса

Цель работы: Провести фотометрическое определение содержания меди (II) в пробах воды.

Сущность метода. Метод основан на измерении оптической плотности (А) синего раствора аммиаката меди (II), полученного в результате реакции:



и использовании функциональной зависимости оптической плотности от концентрации Cu(II) согласно закону Бугера – Ламберта – Бера $A = \varepsilon l C$.

- 1) Проверка применимости закона Бугера – Ламберта – Бера и выбор оптимальных условий измерений;
- 2) знакомство со способами нахождения концентраций компонента в растворе – методами градуировочного графика, сравнения и добавок;
- 3) оценка и сравнение погрешностей анализа при различных способах нахождения концентрации.

Реактивы и принадлежности.

1. Стандартный раствор №1, содержащий 10 мг Cu(II) в 1 мл (39,27 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ «хч» или «чда» помещают в мерную колбу емкостью 1 л, растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды, прибавляют 50 мл H_2SO_4 (1:3) и доводят водой до метки).
2. Стандартный раствор №2, содержащий 1 мг Cu(II) в 1 мл (100 мл стандартного раствора №1 помещают в мерную колбу емкостью 1 л, добавляют 50 мл H_2SO_4 (1:3) и доводят до метки дистиллированной водой).
3. Аммиак (1:1) водный раствор.
4. Мерные колбы емкостью 50 мл – 8 шт. (на 1 рабочее место).
5. Мерные колбы емкостью 250 мл – 2 шт. (на группу).
6. Градуированные пипетки емкостью 10 мл – 2 шт. (на рабочее место).
7. Бюретки на 25 мл с ценой деления 0,1 мл – 1 шт. (на группу) и на 5 мл с ценой деления 0,02 – 1 шт. (на рабочее место).
8. Мерные цилиндры емкостью 10 мл – 1 шт. (на группу), 50 мл – 2 шт. (на рабочее место).
9. Фотоэлектроколориметр – 1 шт. (на рабочее место).

Проверка закона Бугера – Ламберта.

Измерьте оптическую плотность раствора аммиаката меди (II), относительно «нулевого» раствора (см. выше) при λ_{\max} поочередно в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см, 2 см, 5 см. Полученные экспериментальные данные представьте в виде таблицы и графика зависимости оптической плотности от толщины поглощающего слоя при постоянной концентрации Cu^{+2} и длине волны.

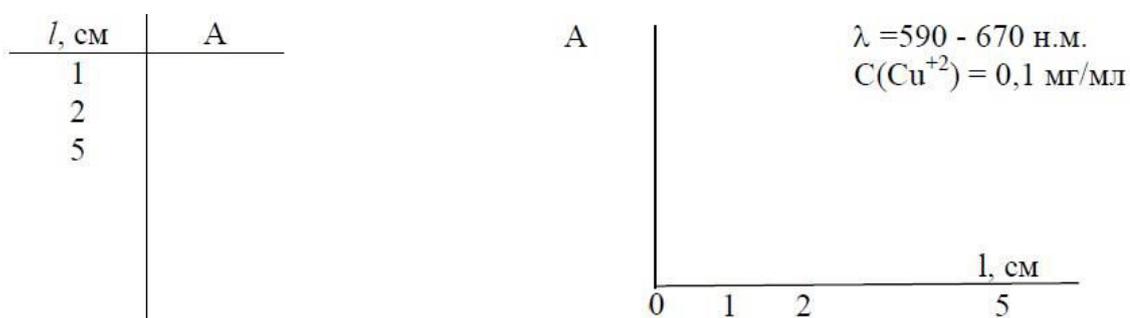


Рис. 5. Зависимость оптической плотности аммиаката меди (II) от толщины поглощающего слоя.

Для определения содержания Cu^{+2} и построения градуировочного графика выбирается кювета с толщиной поглощающего слоя, соответствующая оптической плотности $A=0,05-0,2$.

Проверка закона Бера и построение градуировочного графика

В ряд мерных колб емкостью 50 мл поместите точно отмеренные 2,5; 5,0; 7,5; 10; 12,5; 15 см^3 стандартного раствора №2, содержащего 1 мг/мл Cu^{+2} . Растворы в каждой колбе нейтрализуйте раствором аммиака до появления слабой мути и прибавьте по 10 мл избытка раствора аммиака, после чего растворы доведите водой до метки и тщательно перемешайте.

Измерьте оптические плотности полученных растворов в кюветах с толщиной слоя 2 см и $\lambda = 670$ нм относительно «нулевого» раствора (см. выше). Измерение каждой точки производите 2 – 3 раза. Полученные данные представьте в форме таблицы и графика зависимости оптической плотности от концентрации меди (II), выполненного на миллиметровой бумаге в читаемом масштабе так, чтобы градуировочная прямая имела угол наклона $\approx 45^\circ$.

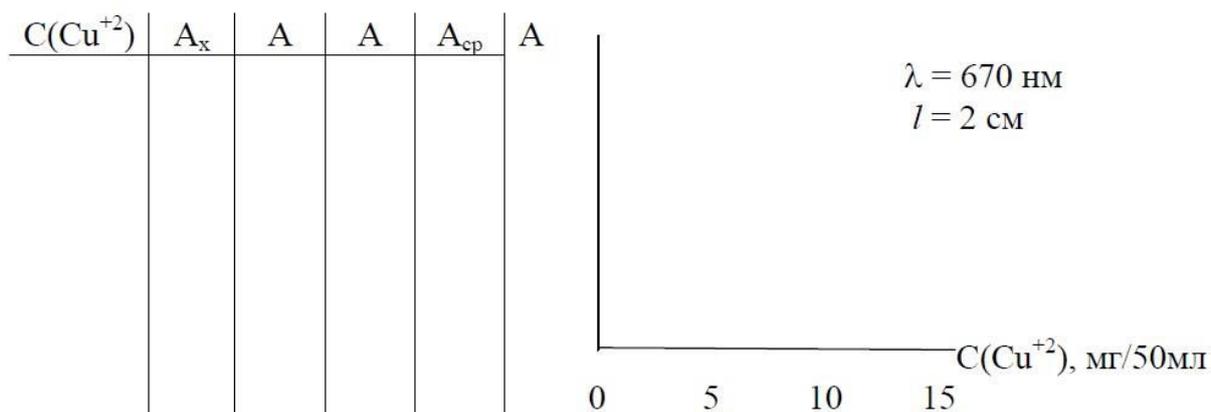


Рис. 6. Зависимость оптической плотности раствора аммиаката меди (II) от концентрации меди (II)

Определение содержания меди (II) в исследуемом растворе (задаче) методом градуировочного графика

Возьмите исследуемый раствор соли меди (II) неизвестной концентрации в мерной колбе емкостью 50 мл. доведите этот раствор дистиллированной водой до метки и тщательно перемешайте. Раствор сохраните для второго занятия. Для приготовления окрашенного аммиаката меди (II) 5 мл исследуемого раствора (задачи) поместите в мерную колбу емкостью 50 мл, нейтрализуйте раствором аммиака до появления слабой мути и прилейте еще 10 мл аммиака, доведите водой до метки и тщательно перемешайте. Измерьте оптическую плотность аммиачного исследуемого раствора в кювете с толщиной поглощающего слоя 2 см и $\lambda = 670 \text{ нм}$ относительно «нулевого» раствора, (см. выше). Измерение произведите 2 – 3 раза. Используя градуировочный график, найдите концентрацию меди (II) C_x , соответствующую измеренной оптической плотности A_x . Проверьте результат у лаборанта (в мг/50 мл Cu^{+2}) и рассчитайте относительную погрешность определения для метода градуировочного графика.

Определение содержания меди (II) в исследуемом растворе (задаче) методом добавок

В две мерные колбы емкостью 50 мл поместите по 5 мл исследуемого раствора (задачи). В одну из колб добавьте 1 мл стандартного раствора №2 соли меди (II), содержащего 1 мг/мл Cu^{+2} . В обе колбы прилейте по 10 мл раствора NH_4OH (1:1), доведите водой до метки, тщательно перемешайте и

измерьте оптическую плотность в кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 см при $\lambda = 670$ нм относительно «нулевого» раствора (см. выше). Каждое измерение повторите 2 – 3 раза. Полученные данные представьте в указанной ниже форме.

Расчет содержания Cu(II)

Таблица 1

C_x	A_x			Среднее значение A_x
$C_{x+доб.}$	$A_{x+доб.}$			Среднее значение $A_{x+доб.}$

Расчет содержания Cu(II) осуществите как по формуле, так и графическим путем.

а) Расчетная формула:

$$C_{(\text{Cu}^{2+} \text{ в иссл. р-ре})} = n C_{\text{ст}} A_x / (A_{x+доб.} - A_x) \quad (2)$$

где $C_{\text{ст}}$ – концентрация стандартного раствора №2, 1 мг/50 мл;

A_x – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора;

$A_{x+доб.}$ – оптическая плотность разбавленного исследуемого раствора

с добавкой стандартного раствора меди (II);

n – разбавление исходного исследуемого раствора в результате приготовления окрашенного аммиачного комплекса меди (II).

$$n = V_{(\text{разб. окраш. иссл. р-ра})} / V_{(\text{аликвота исходн. иссл. р-ра})},$$

в данном случае $n = 50/5 = 10$ раз.

Рассчитайте относительную погрешность метода добавок выполненного расчетным методом.

б) Для нахождения концентрации Cu^{+2} графически в методе добавок постройте на миллиметровой бумаге график зависимости оптической плотности от концентрации, где по оси X вместо нулевой точки отложите C_x , а масштаб задайте, откладывая вправо по оси X концентрацию добавки (рис.7). Нулевую точку на оси X найдите на пересечении оси X и линии, соединяющей точки, соответствующие $A_x = kC_x$ и $A_{x+доб.} = kC_{x+доб.}$. Значение C_x по графику найдите, исходя из заданного масштаба. Учитывая разбавление исследуемого раствора (n) в процессе приготовления аммиачного комплекса, $C_{\text{иссл. р-ра}} = C_x \cdot n$.

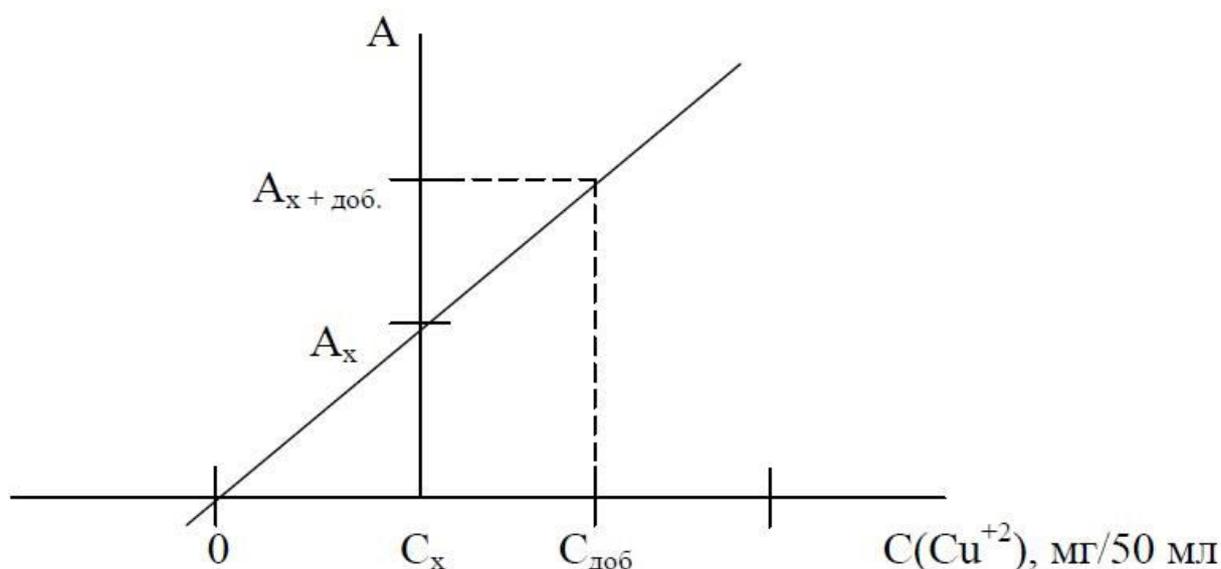


Рис. 7. Зависимость оптической плотности исследуемого раствора аммиаката меди (II) от концентрации добавки стандартного раствора Cu^{+2} (метод добавок)

Рассчитайте концентрацию меди (II) в исследуемм растворе и найдите относительную погрешность определения при использовании графического варианта метода добавок.

Расчет концентрации меди (II) в исследуемом растворе методом сравнения.

В основе метода сравнения лежит закон Бера и для расчетов используется отношение:

$$A_x/C_x = A_{ст}/C_{ст}. \quad (3)$$

При этом, чем ближе будут значения A_x и $A_{ст}$, тем меньше будет погрешность определения. Для изучения влияния разницы концентраций A_x и $A_{ст}$ на величину погрешности в методе сравнения по результатам экспериментальных данных, полученных при построении градуировочного графика, сделайте соответствующие расчеты, составьте таблицу по нижеприведенной форме и постройте график зависимости относительной погрешности анализа от разности концентраций $|C_x - C_{ст}|$.

Сделайте вывод об оптимальной разнице концентраций стандартного и исследуемого растворов в методе сравнения.

Таблица 2

Концентрации исследуемого раствора, C_x , рассчитанные согласно закону Бера по значениям A_x , $A_{ст(1)}$, $A_{ст(2)}$, $A_{ст(3)}$ и т.д; $C_{иссл}$ – данные исследуемого раствора % отн $|C_x - C_{ст}|$.

$C_{ст(1,2,3...)},$ МГ/50 МЛ	$C_{x(1,2,3...)},$ МГ/50 МЛ	$ C_x - C_{ст} $	%ОТН. $\frac{ C_{ст} - C_{иссл} }{C_{иссл}} \cdot 100$
2,5			
5,0			

Определение содержания меди (II) методом визуального колориметрического титрования (метод дублирования).

Визуальное колориметрическое титрование основано на уравнивании интенсивности окрасок исследуемого раствора и раствора сравнения. Последний содержит все реактивы в таких же количествах, что и исследуемый раствор и титруется стандартным раствором определяемого компонента до уравнивания окрасок обоих растворов. При равенстве окрасок в одинаковых объемах содержатся одинаковые количества окрашенного вещества. Зная количество добавленного стандартного раствора с известной концентрацией определяемого вещества, можно рассчитать концентрацию исследуемого раствора с неизвестной концентрацией этого вещества.

Выполнение определения

В два одинаковых цилиндра емкостью 50 мл поместите по 10 мл раствора аммиака (1:1). Затем в один цилиндр внесите аликвоту 10 мл исследуемого раствора (задача), а в другой – 10 мл дистиллированной воды. Во второй цилиндр добавляйте (титруйте) из бюретки на 2 мл и ценой деления 0,02 мл стандартный раствор соли меди №1, содержащий 10 мг/мл Cu^{+2} до тех пор, пока окраска во втором цилиндре почти сравняется с окраской в первом цилиндре. Конечные объемы растворов (50 мл) в обоих цилиндрах сделайте равными, добавляя в первый цилиндр столько воды, сколько во второй было добавлено из бюретки стандартного раствора. Затем, если окраска во втором цилиндре слабее, дотитровывайте окончательно до полного уравнивания окрасок в обоих цилиндрах. Концентрацию исследуемого раствора рассчитайте по формуле:

$$C_x = C_{ст} \cdot V_{ст}, \text{ МГ/50 МЛ.} \quad (4)$$

Способ применим для реакций, в которых окраска возникает сразу и образование ее не связано с дополнительными химическими процессами. Пределы концентраций, в которых применим данный метод, достаточно широки и определяются способностью глаза улавливать различия в окраске. Определение может быть проведено быстро и не требует сложной аппаратуры. В заключение определения рассчитайте относительную погрешность проведенного анализа.

Определение меди (II) в исследуемом растворе расчетным методом по закону Бугера – Ламберта – Бера.

Молярный коэффициент поглощения аммиаката меди при длине волны 620 нм равен 120. Используя для расчетов закон Бугера – Ламберта – Бера $A_x = \epsilon l C_x$ рассчитайте концентрацию меди в моль/л, подставляя толщину слоя l в см. Для пересчета C_x в мг/50 мл воспользуйтесь формулой:

$$C_x(\text{мг}/50 \text{ мл}) = C_x(\text{моль}/\text{л}) \cdot 50 \cdot M(\text{Cu}^{+2}) \quad (5)$$

$$\text{или } C_x = A_x \cdot 50 \cdot M(\text{Cu}^{+2}) / \epsilon \cdot l. \quad (6)$$

Для расчета воспользуйтесь величиной A_x , полученной при определении меди методами градуировочного графика или добавок. Рассчитайте погрешность определения меди расчетным путем с использованием молярного коэффициента поглощения. В заключение работы составьте сводную таблицу погрешностей определения меди (II) различными способами.

Погрешности определения меди (II) различными способами. Таблица 3

Относительная погрешность, %	Способ нахождения				
	метод градуировочного графика	метод добавок	метод сравнения	метод колориметрического титрования	расчетный метод

Фотометрическое определение железа (II), (III) с сульфосалициловой кислотой в природных, питьевых, сточных водах

Цель работы: Провести фотометрическое определение содержания железа (II), (III) в пробах воды. В соответствии с ГОСТ 2874-82 содержание железа Fe^{+2} ; Fe^{+3} в питьевой воде не должно превышать 0,3 мг/л.

Сущность метода

В основе метода лежит реакция комплексообразования между ионами железа и 5-моносальфосалициловой кислотой с образованием $Fe(SSal)_n$, где $n=1,2$ или 3. Состав комплексов зависит от pH раствора. При $pH=1,8-2,5$ с ионами Fe^{3+} образуется комплексный катион $[Fe(SSal)]^+$, окрашенный в красно-фиолетовый цвет, максимум светопоглощения 510 нм. Сульфосалициловая кислота образует в аммиачном растворе окрашенные в желтый цвет комплексные соединения как с ионами Fe^{2+} , так и с ионами Fe^{3+} . Максимум светопоглощения комплексов в интервале $pH=8-11,5$ лежит в области 400-430 нм. При $pH=8-11,5$ образуются трисульфосалицилаты $[Fe(SSal)_3]^{3+}$. При $pH>12$ сульфосалицилаты железа разлагаются с образованием осадка основных солей и гидроксидов.

Сульфосалицилатный метод можно применять для определения железа в присутствии многих анионов, таких как фосфаты, хлориды, фториды, которые мешают определению железа роданидным методом. Катионы, образующие комплексные соединения с сульфосалициловой кислотой (Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}), затрудняют определение железа. Присутствие в растворе окислителей и восстановителей нежелательно. Предел обнаружения железа 0,1 мг/л.

Реактивы и приборы

- Сульфосалициловая кислота, ч.д.а., 20 %-ный раствор;
- Аммиак, ч.д.а., 10 %-ный раствор;
- Соляная кислота, ч.д.а., раствор 3:2.

Железо-аммонийные квасцы, х.ч., основной стандартный раствор содержит 0,1 мг железа в 1 мл (приготовление основного стандартного раствора соли железа (III): навеску 0,864 г железо-аммонийных квасцов растворяют в воде, предварительно подкисленной 5 мл серной кислоты (1,84 г/см³) и доводят объем раствора до 1 л. Концентрация железа (III) 0,1 мг/мл. Рабочий стандартный раствор готовят в день проведения анализа разбавлением основного раствора в 10 раз).

- Хлорид аммония, ч.д.а, 2М раствор.
- Фотоколориметр (КФК-2; КФК-3); кварцевые кюветы на 3 и 5 см.
- Мерные колбы на 100 мл.
- Мерные пипетки на 5, 10, 25 мл.

Определение суммарного содержания ионов железа (II) и железа (III)

Построение калибровочного графика

В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора соли железа, доводят рН раствора до 6-8, добавляя 10%-ный раствор аммиака (контроль рН по универсальной индикаторной бумаге). Затем приливают 2 мл 2М раствора хлорида аммония, 2 мл 20%-ный раствора сульфосалициловой кислоты, 2 мл 10% -ного раствора аммиака. После добавления каждого реактива содержимое колб перемешивают, затем доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают и через 15 мин фотометрируют при $\lambda=400-430$ нм в кюветах с толщиной оптического слоя 5 см по отношению к дистиллированной воде, обработанной как стандартные растворы. Калибровочный график строят в координатах: оптическая плотность (D) – содержание железа (C); мг/л.

Выполнение анализа

Из тщательно перемешанной пробы анализируемой воды отбирают 10-25 мл (содержание железа не более 1мг/л). Если содержание железа выше, пробу необходимо разбавить. Отобранный аликвотный объем переносят в мерную колбу на 100 мл. Далее добавляют реактивы и проводят измерения, как описано при построении калибровочного графика. По калибровочному графику находят содержание железа, соответствующее измеренной оптической плотности раствора. Содержание железа (общего) в исследуемом растворе рассчитывают по формуле:

$$C(\text{Fe}_{\text{общ}}) = C_{\text{гр.}} \cdot V_{\text{кол}} / V_{\text{пр.}}, \text{ мг/л}, \quad (7)$$

где $C(\text{Fe}_{\text{общ}})$ – содержание железа (общего) в анализируемом растворе, мг/л;

$C_{\text{гр.}}$ – содержание железа, найденное по калибровочному графику, мг/л;

$V_{\text{пр.}}$ – объем раствора, взятый на фотометрирование, мл;

$V_{\text{кол.}}$ – объем мерной колбы при разбавлении.

Определение содержания ионов железа (III)

Построение калибровочного графика

В мерные колбы на 100 мл вводят 1, 2, 4, 6, 8, 10 мл рабочего стандартного раствора железа (III), добавляют по каплям 10%-ный раствор аммиака до $\text{pH}=6$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Затем вводят 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20%-ный раствора сульфосалициловой кислоты, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, перемешивают содержимое колбы и через 10 мин измеряют оптическую плотность раствора при $\lambda = 510$ нм в кювете с толщиной слоя 3 см. По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности растворов от содержания ионов железа (III).

Выполнение анализа

Аликвотный объем анализируемой воды 25-50 мл помещают в мерную колбу на 100 мл (при содержании железа не более 1 мг/л). Если концентрация железа выше, пробу необходимо разбавить так, чтобы значение содержания железа укладывалось в калибровочный график. К объему раствора в мерной колбе добавляют, если необходимо, раствор аммиака или соляной кислоты до $\text{pH}=6$ (контроль по универсальной индикаторной бумаге). Добавляют 0,2 мл раствора соляной кислоты, 5 мл 20%-ного раствора сульфосалициловой кислоты, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность. По калибровочному графику находят содержание железа (III) в фотометрируемом объеме. Содержание железа (III) в пробе рассчитывают по формуле (1).

Определение содержания марганца с использованием окисления до перманганат-ионов

Цель работы: определение содержания марганца фотометрическим методом. Данный метод распространяется на питьевую воду, в том числе расфасованную в емкости, и воду подземных и поверхностных источников питьевого водоснабжения; устанавливается содержание марганца в диапазоне массовых концентраций от 0,01 до 5,00 мг/дм³. Если массовая концентрация марганца превышает 5 мг/дм³, то анализируемую пробу разбавляют дистиллированной водой, но не более чем в 100 раз.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы материалы.

Фотометр, спектрофотометр, фотоэлектроколориметр, фотометрический анализатор (далее - прибор), позволяющие измерять оптическую плотность раствора в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм при допускаемой абсолютной погрешности измерений спектрального коэффициента пропускания не более $\pm 2\%$ в оптических кюветах с толщиной поглощающего свет слоя от 1 до 10 см. Межгосударственный стандартный образец состава водных растворов ионов марганца (II) массовой концентрации 1 г/дм³ с допускаемой относительной погрешностью аттестованного значения не более $\pm 2\%$ при доверительной вероятности $P=0,95$. Весы неавтоматического действия с пределами допускаемой абсолютной погрешности не более $\pm 0,001$ г. Колбы мерные 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-1000-2. Цилиндры мерные 2-10-2, 2-25-2, 2-50-2, 2-100-2, 2-200-2, 2-500-2, 2-1000-2. Пипетки градуированные 1-1-2-1, 1-1-2-2, 1-1-2-5, 1-1-2-10 или других типов и исполнений. Электроплитка бытовая. Баня водяная любого типа. Секундомер механический или электронный или часы механические, или часы электронные, или часы электронно-механические кварцевые любой марки или таймер. Центрифуга любого типа, пригодная для центрифугирования объемов жидкости до 100 см³ и обеспечивающая скорость вращения не менее 85 с (5000 об./минуту). Холодильник бытовой любого типа, обеспечивающий температуру от 2°C до 8°C. Колбы конические термостойкие вместимостью 50, 100, 250, 500, 1000, 1500 см³. Стаканы химические вместимостью 1000 см³. Чаши для выпаривания фарфоровые или кварцевые. Палочки стеклянные. Фильтры обеззоленные "красная лента". Аммоний надсернистый (персульфат), ч. д. а. Магний сернистый 7-водный по, х. ч. или ч. д. а. Натрия гидроксид (гидроксид натрия), х. ч. или ч. д. а. Кислота ортофосфорная по, х. ч. или ч. д. а. Кислота азотная, х. ч. или ч. д. а. Кислота серная, ч. д. а. Серебро

азотнокислосое, ч. д. а. Ртуть сернокислая окисная, ч. д. а., массовая доля основного вещества не менее 98 %. Вода дистиллированная. Калий или натрий надсернистый (персульфат), ч.д.а. Натрий сернистоокислый (сульфат натрия), безводный, ч. д. а. Сульфит натрия, безводный, ч. д. а. Водорода пероксид, х. ч. или ч. д. а. Соль динатриевая этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б). Гидрохлорид гидросиламина. Формальдегид (НСНО), водный раствор (формалин). Аммиак водный, х.ч. или ос.ч. Соль закиси железа и аммония двойная сернокислая (соль Мора). Фенолфталеин (индикатор), спиртовой раствор с массовой долей 0,1 % Бумага индикаторная универсальная.

Сущность метода заключается в каталитическом окислении соединений марганца персульфатом калия или персульфатом натрия до перманганат-ионов с последующим измерением оптической плотности раствора и расчетом массовой концентрации марганца в пробе воды. При использовании прибора, снабженного монохроматором, устанавливают рабочую длину волны 525 нм, при использовании фильтровых приборов - выбирают светофильтр, имеющий максимум поглощения в области (530±20) нм. Мешающие влияния создают хлорид-ионы, их устраняют при подготовке пробы. Устранение мешающих влияний эффективно, если содержание хлорид-ионов в отбираемой для анализа аликвоте пробы не превышает 0,1 г.

Определение содержания марганца с устранением мешающего влияния хлорид-ионов соосаждением с гидроксидом магния.

Приготовление исходного раствора марганца массовой концентрации 10 мг/дм³. В мерную колбу вместимостью 100 см³ помещают пипеткой 1 см³ стандартного образца состава раствора ионов марганца (II) массовой концентрации 1 г/дм³, разбавляют дистиллированной водой примерно до половины объема колбы, добавляют 0,5 см³ концентрированной азотной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора - не более 1 месяца.

Приготовление 10%-ного раствора сернокислого магния. В коническую колбу (или стакан) вместимостью 100 см³ вносят 10 г 7-водного сернокислого магния (кристаллогидрат) и растворяют в 90 см³ дистиллированной воды. Срок хранения раствора - не более 6 мес.

Приготовление раствора ортофосфорной кислоты объемной долей 20 %. В стакан вместимостью 1000 см³ помещают 800 см³ дистиллированной воды и осторожно при перемешивании и при необходимости при внешнем охлаждении приливают 200 см³ ортофосфорной кислоты. Срок хранения

раствора - не более 1 года.

Приготовление 4%-ного раствора гидроксида натрия. В коническую колбу вместимостью 100 см³ помещают 96 см³ дистиллированной воды и вносят 4 г гидроксида натрия. После растворения гидроксида натрия раствор переносят в сосуд из полимерного материала. Срок хранения раствора - не более 2 мес.

Приготовление 1%-ного раствора азотнокислого серебра. В мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят 1 г азотнокислого серебра, растворяют в дистиллированной воде и затем доводят до метки дистиллированной водой. Срок хранения раствора в емкости из темного стекла - не более 1 мес.

Приготовление градуировочных растворов. В конические термостойкие колбы вместимостью 50 или 100 см³ вносят пипеткой 0,00; 0,25; 0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00; 5,00 см³ исходного раствора марганца. В каждую колбу добавляют по 10 см³ раствора ортофосфорной кислоты объемной доли 20 %, по 10 см³ 0,1 н раствора азотнокислого серебра и по 0,3 г персульфата калия или персульфата натрия. Содержимое колб разбавляют дистиллированной водой примерно до 40 см³, доводят до кипения на плитке и кипятят в течение 3 мин. Растворы охлаждают в токе холодной воды, переносят в мерные колбы вместимостью 50 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают. Массовая концентрация марганца в приготовленных градуировочных растворах равна соответственно 0,00; 0,05; 0,10; 0,20; 0,40; 0,60; 0,80; 1,00 мг/дм³. Градуировочный раствор, не содержащий марганца, является холостой пробой для градуировки. Градуировочные растворы готовят в день использования.

Градуировка прибора. Измеряют оптическую плотность всех градуировочных растворов и холостой пробы для градуировки три раза при длине волны 525 нм, в оптической кювете с толщиной поглощающего свет слоя от 2 до 4 см, используя в качестве раствора сравнения дистиллированную воду. Для каждого градуировочного раствора рассчитывают среднеарифметическое значение из полученных значений оптической плотности.

Устанавливают градуировочную характеристику в виде зависимости среднеарифметических значений оптической плотности градуировочных растворов за вычетом среднеарифметического значения оптической плотности холостой пробы от массовой концентрации марганца в соответствующем растворе.

Подготовка проб воды к анализу. Если проба воды была законсервирована добавлением азотной кислоты, то определяют объем 4%-ного раствора гидроксида натрия, необходимый для нейтрализации кислоты. Для этого отбирают аликвоту воды объемом $V = 100 \text{ см}^3$, добавляют от 3 до 5

капель 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина и приливают из градуированной пипетки 4%-ный раствор гидроксида натрия до появления не исчезающей в течение 30 с розовой окраски. Отмечают объем израсходованного раствора гидроксида натрия и при необходимости пересчитывают его на объем аликвоты пробы, отбираемой для проведения определения. Аликвоту, использованную для нахождения объема раствора гидроксида натрия, отбрасывают.

Если проба воды не была законсервирована при отборе, то к аликвоте 100 см^3 пробы добавляют 2 см^3 4%-ного раствора гидроксида натрия, перемешивают, добавляют 2 см^3 10%-ного раствора сернокислого магния, опять перемешивают и оставляют до оседания осадка гидроксида магния, с которым происходит соосаждение марганца, на дно стакана. В зависимости от ожидаемого значения массовой концентрации марганца объем аликвоты может быть увеличен до 500 см^3 . При этом объем добавляемых растворов гидроксида натрия и сернокислого магния изменяют пропорционально. Если проба воды была законсервирована при отборе, то к аликвоте пробы добавляют определенный выше объем раствора гидроксида натрия и затем проводят все операции, предусмотренные для незаконсервированной пробы, начиная с добавления раствора сернокислого магния. После отстаивания большую часть раствора над осадком декантируют, а остаток отфильтровывают через обеззоленный фильтр "красная лента". Осадок на фильтре промывают два-три раза дистиллированной водой и растворяют в 10 см^3 раствора 20%-ной ортофосфорной кислоты, собирая фильтрат в мерную колбу вместимостью $V=50 \text{ см}^3$. Промывают фильтр дистиллированной водой два-три раза так, чтобы общий объем фильтрата и промывных вод в колбе составлял примерно 35 см^3 . Затем добавляют 10 см^3 1%-ного раствора азотнокислого серебра и перемешивают. При этом не должно наблюдаться помутнения раствора вследствие образования хлорида серебра. К раствору добавляют примерно 0,3 г персульфата аммония или персульфата калия, доводят до кипения на плитке и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и проводят измерение оптической плотности. Если после добавления 0,1N раствора азотнокислого серебра образуется белый осадок или помутнение, то колбу с раствором резко встряхивают до тех пор, пока осадок не соберется в комья и раствор не осветлится. Затем раствор центрифугируют или фильтруют через сухой фильтр "красная лента" в другую мерную колбу вместимостью 50 см^3 , осадок промывают 2-3 раза небольшим количеством дистиллированной воды и отбрасывают. К фильтрату с промывными водами добавляют 0,3 г персульфата аммония или персульфата калия, доводят до кипения на плитке и выдерживают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. После охлаждения раствор доводят дистиллированной водой до метки и проводят

измерение оптической плотности. Аналогично подготавливают холостую пробу, заменяя пробу анализируемой воды дистиллированной водой. Если пробу воды консервировали, то перед анализом холостой пробы к ней добавляют азотную кислоту в том же объеме, что и при консервировании пробы воды.

Проведение измерений. Проводят не менее трех раз измерение оптической плотности пробы и холостой пробы, относительно дистиллированной воды в тех же условиях, в которых были проведены измерения градуировочных растворов. Рассчитывают среднеарифметическое значение полученных значений. Если значение оптической плотности подготовленной пробы выходит за верхний предел диапазона градуировочной характеристики, то анализ пробы повторяют, отобрав меньшую аликвоту, либо пробу воды до начала анализа разбавляют дистиллированной водой и проводят с разбавленной пробой все соответствующие операции

Фотометрическое определение содержания ионов цинка.

Цель работы – определить количество в мг ионов цинка

Ионы цинка можно экстрагировать из водного раствора раствором дитизона в четыреххлористом углероде. Образующийся комплекс дитизона с цинком имеет красный цвет, и интенсивность окраски пропорциональна концентрации цинка. Цинк вступает в реакции с дитизоном количественно в интервале значения рН 4-7. Таким способом в пробе можно определить 0,005-0,030 мг цинка.

Мешающие влияния большинства металлов (это - медь, кадмий, свинец, никель, кобальт, висмут, таллий, индий, ртуть, серебро, золото и палладий) устраняют обработкой пробы до экстрагирования.

В присутствии мешающих катионов в концентрациях, превышающих 0,5 мг в обработанной пробе, надо прибавить большее количество маскирующего реактива. Олово (II) окисляется кипячением пробы с 0,5 мл 30%-ной перекиси водорода. Очень важно затем полностью удалить кипячением избыток перекиси водорода. После окисления пробу фильтруют и обрабатывают описанным ниже способом.

В пробе не должны присутствовать вещества, окисляющие дитизон с образованием окрашенных соединений. Так реагируют, например, хлор, бром, иод, перекиси, железо (III) и т.д. Свободные галогениды удаляют из раствора кипячением, железо осаждают в щелочной среде

едким натром и отфильтровывают. После фильтрования пробу нейтрализуют и обрабатывают указанным ниже способом.

Окрашенные вещества, экстрагируемые четыреххлористым углеродом, предварительно удаляются повторной экстракцией чистым растворителем. Последний экстракт должен быть бесцветным. Только после этого экстрагируют раствором дитизона.

Большие количества органических веществ могут помешать экстрагированию и вызвать помутнение четыреххлористого углерода. Такие пробы минерализуют выпариванием с 1 мл концентрированной серной кислоты, 2 мл концентрированной азотной кислоты и 0,6 мл 30%-ной перекиси водорода. Остаток после разложения растворяют в дистиллированной воде.

Высокая чувствительность дитизонового метода требует, чтобы при работе с этим реактивом соблюдались определенные правила, особенно необходимы высокая степень чистоты применяемых реагентов, точное отмеривание реактивов и соблюдение одинакового хода определения в холостом опыте. Необходимо до минимума сократить расход реактивов, добавляемых при анализе (например, вместо нейтрализации сильнокислых вод лучше пробу полностью выпарить, а остаток растворить в дистиллированной воде; иногда прибавляют минимальное количество кислоты). Посуду для анализа следует тщательно промывать разбавленной азотной кислотой и раствором дитизона. Чистоту посуды, особенно делительных воронок, контролируют разбавлением малого количества разбавленного раствора дитизона. Зеленая окраска последнего не должна изменяться.

Аппаратура и реактивы

Фотометр, зеленый светофильтр $\lambda=630\text{nm}$, кюветы толщиной слоя 0,6-1 см. Дистиллированная вода. Ацетат натрия, 10 %-ный раствор. Растворяют 10 г $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл.

Маскирующий раствор: растворяют 120г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 200 мл дистиллированной воды, оба раствора соединяют и разбавляют водой до 1 л. Четыреххлористый углерод ч.д.а. или очищенный перегонкой.

Дитизон, раствор для экстрагирования

Основной раствор. 50 мг дитизона растворяют в 100 мл четырёххлористого углерода в делительной воронке, добавляют 200 мл дистиллированной воды и 5-10 мл концентрированного раствора аммиака ч.д.а. Смесь тщательно перемешивают в течение 8 мин. После разделения слоев четыреххлористый углерод сливают. В делительную воронку

прибавляют 20 мл четыреххлористого углерода, смесь немного взбалтывают, дают постоять и снова сливают слой органического растворителя. Трубку воронки высушивают фильтровальной бумагой, в воронку добавляют 200 мл четыреххлористого углерода и разбавленную соляную кислоту до явно кислой реакции. Смесь встряхивают до тех пор, пока выделенный дитизон не перейдет в четыреххлористый углерод. Слой растворителя сливают в другую воронку и трижды промывают порциями по 50 мл дистиллированной воды. Затем раствор дитизона переливают в коричневую склянку и осторожно наливают сверху 0,6%-ный раствор серной кислоты, содержащий 0,5 % сернокислого гидразина $\text{NH}_2\text{NH}_2\text{H}_2\text{SO}_4$. Раствор хранят на холоду в темном помещении. Он устойчив в течение нескольких месяцев.

Рабочий раствор

К одной объемной части запасного раствора добавляют девять объемных частей четыреххлористого углерода. Раствор хранят в темной бутылке на холоде; он устойчив примерно одну неделю.

Промывной раствор: фосфат натрия + сульфид натрия. 6 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ч.д.а. растворяют в 100 мл дистиллированной воды. pH раствора доводят до 11 добавлением 5 мол/л раствора NaOH. Затем добавляют 10 мл 0,126 мол/л раствора сульфида натрия, полученного пропусканием сероводорода в 0,25 мол/л раствор едкого натра (10 г NaOH в 1 л дистиллированной воды), pH этого раствора доводят до 8. Раствор сульфида применяют только свежеприготовленный.

Сульфат цинка, стандартный раствор

Основной раствор. Растворяют 1 г цинка ч.д.а. в 10 мл концентрированной азотной кислоты ч.д.а., добавляют 5 мл серной кислоты и выпаривают на водяной бане до появления белых паров H_2SO_4 . Затем разбавляют дистиллированной водой до 1 л. 1 мл раствора содержит 1,0 мг цинка.

Рабочий раствор 1.

Смешивают 25 мл основного раствора с 5 мл концентрированной серной кислоты ч.д.а., и доводят объем дистиллированной водой до 1 л. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1 мл раствора содержит 0,025 мг цинка.

Рабочий раствор II.

К 20,0 мл рабочего раствора прибавляют 5 мл серной кислоты и доливают до 1 л дистиллированной водой. Применяют только свежеприготовленный раствор. 1мл раствора содержит 0,0005 г цинка.

Калибровочная кривая.

В делительные воронки отмеряют 0,00; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0 мл рабочего раствора II, что соответствует после дополнения до 100 мл концентрациям, 0,00; 0,050; 0,10; 0,30 мг цинка в 1 л. Стандартные растворы обрабатывают описанным ниже способом, намеряют значение оптической плотности, вводят поправку на холостое определение и строят график в координатах оптическая плотность - концентрация цинка.

Ход определения

В делительную воронку помещают 100-200 мл пробы, в случае необходимости предварительно разбавляя ее или упаривая, чтобы содержание цинка в этой объеме оказалось в пределах 0,005-0,03 мг. Затем прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты ч.д.а., не содержащей цинка. Добавляют раствор ацетата натрия до pH 5 (проверяют индикаторной бумажкой) и 20 мл маскирующего раствора. После перемешивания экстрагируют цинк 50,0 мл рабочего раствора дитизона. Встряхивают до тех пор, пока окраска раствора не перестанет изменяться. Если экстракт окрашен в интенсивно-фиолетовый или даже в красный цвет, экстракцию повторяют с меньшим объемом пробы. После полного разделения слоев сливают экстракт в другую делительную воронку добавляют 10 мл промывного раствора, 15 мл дистиллированной воды и встряхивают до полного удаления дитизона из слоя четыреххлористого углерода (исчезновение зеленой окраски). После полного разделения слоев сливают слой органического растворителя в кювету (трубку делительной воронки предварительно высушивают фильтровальной бумагой). Если раствор четыреххлористого углерода окажется мутным, его фильтруют через маленький сухой бумажный фильтр. Первые 5 мл фильтрата отбрасывают, а остальные собирают в кювету и измеряют оптическую плотность. Одновременно проводят холостой опыт со 100 мл дистиллированной воды, вводят поправку и по калибровочной кривой находят содержание цинка.

Расчет

Содержание цинка x , в мг/л определяют по формуле:

$$x = \frac{c * 100}{V} , \quad (8)$$

где c - концентрация цинка, найденная по калибровочной кривой, в мг/л;

100 - объем стандартного раствора, мл;

V - объем пробы, взятой для определения, мл.

Контрольные вопросы и задания

1. Обоснуйте влияние pH среды на образование комплекса ионов железа (II), (III) с сульфосалициловой кислотой. Как зависит максимум поглощения от состава комплекса?
2. Способы построения калибровочного графика. Какая зависимость должна прослеживаться при построении калибровочного графика?
3. Что называется «холостым» пробоем в фотометрическом анализе? Что необходимо сделать, если содержание железа в пробе воды более 1 мг/л, и наоборот, содержание железа менее 0,1 мг/л? Ответ обоснуйте.
4. Как влияет разбавление или концентрирование пробы воды, взятой на анализ, для проведения расчетов по экспериментальным данным?
5. Сделайте вывод о преимуществах и недостатках использованных приемов нахождения концентрации в фотометрии (метод калибровочного графика, добавок, сравнения и визуальной колориметрии).

Библиографический список

1. Методические указания к лабораторным работам по дисциплине «Химия атмосферы и гидросферы» для студентов дневной формы обучения «Инженерная защита окружающей среды»: сб. лабораторных работ по химии атмосферы и гидросферы/ сост. О. А. Давыдова, Е. С. Климов, - Ульяновск: УГТУ, 2010.
2. ГОСТ 4974-2014 Вода питьевая.
3. ГОСТ OIML R 76-1-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания.
4. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.

1.3. Фотометрическое определение содержания анионов

Соединения фосфора встречаются во всех живых организмах, регулируя энергетические процессы клеточного обмена. Фосфор является одним из главных биогенных компонентов, определяющих продуктивность

водоема. Нарастание концентрации соединений фосфатов в воде нарушает биологическое равновесие, приводит к процессам эвтрофикации водоема, т.е. к резкому повышению его биологической продуктивности, в частности - к "цветению" воды, способствует внедрению (интродукции) чужой данной местности флоры и фауны. Этот показатель является информативным индикатором антропогенного загрязнения, которому с помощью широкого применения фосфорных удобрений (суперфосфат и др.) и полифосфатов (как моющих средств). Соединения фосфора поступают в водоем при биологической очистке сточных вод.

В природных водах азот накапливается при растворении в воде газа - аммиака (NH_3), образующегося при биохимическом распаде азотсодержащих органических соединений. Растворенный аммиак (аммоний-ион) поступает в водоем с поверхностным и подземным стоком, атмосферными осадками, а также со сточными водами промышленных предприятий. В поверхностных водах, насыщенных кислородом, под действием нитрифицирующих бактерий быстро окисляется до нитритной (NO_2^-), а затем - до нитратной (NO_3^-), формы. Наличие аммоний-иона в концентрациях, превышающих фоновые значения, указывает на свежее загрязнение и близость источника загрязнения (коммунальные очистные сооружения, отстойники промышленных отходов, животноводческие фермы, скопления навоза, азотных удобрений, поселения и турбазы).

В окружающей среде нитрат-ион встречается в очень незначительных концентрациях, зачастую недоступных существующим массовым методам анализа (сотые доли $\text{мг/дм}^3 \text{NO}_3^-$). Нитраты - конечный продукт окисления азотсодержащих биогенных веществ. Наличие в воде нитратов без нитритов и аммония указывает на давнее загрязнение. Природные и антропогенные источники поступления их в водную среду на водосборной площади например, Байкала те же, что и для аммоний-иона - в основном от удобрений и отходов животноводства. На локальных участках большое количество нитратов может поступать с промышленными и бытовыми сточными водами, особенно со стоками после биологической очистки воды. Нитраты по классификации СанПиН 2.1.4.1074-01 относятся к 3-му классу опасности (опасны по органолептическому признаку).

*Колориметрический метод определения подвижного фосфора в почве
(по Кирсанову)*

Реактивы:

- раствор 0,2 молярной соляной кислоты;

- раствор 0,1 молярной соляной кислоты;
- молибденовые реактивы А и Б;
- оловянная палочка или хлорид олова (II) с концентрацией 2,5%;
- образцовые растворы фосфатов.

Приготовление раствора молибдата аммония (реактив А)

На аналитических весах взвешивают 50 г молибдата аммония и помещают в стакан, приливают 200-300 мл дистиллированной воды и нагревают до 50-60 градусов Цельсия. После растворения переносят в мерную колбу на 500 мл, охлаждают, доводят объём дистиллированной водой до метки. К 100 мл приготовленного раствора приливают 200 мл соляной кислоты (плотность раствора = 1,18-1,19 г/мл) и 100 мл дистиллированной воды. Реактив бесцветный или имеет жёлтый оттенок. Его можно хранить долгое время в склянке из коричневого стекла с притертой пробкой. Из реактива А готовят реактив Б. Берут один объём реактива А, к нему добавляют четыре объёма дистиллированной воды. Реактив должен быть бесцветным и его хранят в склянке из коричневого стекла.

Изготовление оловянной палочки

Палочку размером 3-4 мм готовят из химически чистого олова. Его расплавляют в фарфоровой чашке, поскольку олово легко окисляется при повышенной температуре, необходимо избегать перегрева. Для этого следует нагревать чашку на электроплитке или на горелке с асбестовой сеткой, положенной на чашку. Расплавленное олово при помощи водоструйного насоса втягивают в тонкостенную трубочку с внутренним диаметром 3-4 мм, предварительно нагретую. Когда трубка с оловом остынет, её разбирают. Таким образом получают хорошую оловянную палочку (без пустот и раковин на поверхности).

Приготовление раствора хлорида олова (II)

2,5 г олова при температуре 90⁰С растворяют на водяной бане в 100 мл с массовой долей HCl 10 %-ный (раствор готовят в день проведения анализа). Для устранения мути, обусловленной присутствием в реактиве некоторого количества хлорида олова (IV), к горячему раствору добавляют несколько крупинок металлического олова, наструганного напильником.

Приготовление образцовых растворов фосфатов

На аналитических весах отвешивают 0,2424 г химически чистого $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, навеску растворяют в 0,2 М растворе соляной кислоты и этой же кислотой раствор доводят до 1л. $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ может быть заменен KH_2PO_4 – тогда 0,1917 г вещества растворяют в 0,2 М растворе соляной кислоты). Из этого основного раствора (100 мг P_2O_5 в 1л) готовят рабочий раствор фосфата. В мерные колбы по 100 мл, пронумерованные от 1 до 12, наливают пипеткой 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5; 15,0; 17,5; 20,0; 25,0; 25; 30,0; 40,0; 50,0 мл основного раствора фосфата. Колбы доливают 0,2 М раствором соляной кислоты до 100 мл, закрывают пробками и хорошо перемешивают. Полученными растворами пользуются для приготовления шкалы образцов в пробирках, с которыми сравнивают исследуемые растворы.

Приготовление шкалы стандартных растворов

Отобрать 12 одинаковых пробирок. Разместить их в штативе и пронумеровать. В каждую пробирку пипеткой перенести по 5 мл соответствующего образцового раствора стандартной шкалы из мерных колб ёмкостью 100 мл и прилить по 5 мл реактива Б. При наличии одной пипетки, её нужно постоянно ополаскивать дист. водой или начинать отбор проб с образцовых растворов, имеющих наименьшую концентрацию и постоянно переходить к растворам с большей концентрацией. Растворы в пробирках перемешивать оловянной палочкой, пока не появится устойчивая окраска (20-30 с). Можно воспользоваться 0,2 %-ным раствором хлорида олова (+2), прибавляя его по 0,5 мл. Растворы колориметрируют на ФЭКе (длина волны = 670 нм, кювета 5,075) Результаты измерений приведены в табл. 4.

Таблица 4.

Приготовление шкалы стандартных растворов

№ п/п	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vстанд.	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0	17,5	20,0	25,0	30,0	40,0	50,0
p-ра,мл												
P_2O_5 в мг в 100мл	0,25	0,5	0,75	1,0	1,25	1,50	1,75	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0
P_2O_5 в ст. p-ре на 100г	1,25	2,5	3,75	5,0	6,25	7,5	8,75	10,0	12,5	15,0	20,0	25,0
P_2O_5 , мг/кг	12,5	25	37,5	50,0	62,5	75	87,5	100	125	150	200	250
D станд p-ра	0,01	0,05	0,15	0,20	0,25	0,33	0,37	0,41	0,55	0,75	0,89	1,12

Метод определения нитритов и нитратов

ПДК нитритов в воде согласно СанПиН 2.1.4.1175-02 «Гигиенические требования к качеству воды нецентрализованного водоснабжения. Санитарная охрана источников» составляет 3 мг/дм³. Нитриты значительно опаснее нитратов, поэтому их содержание в воде контролируется более строго (ПДК нитратов 45 мг/дм³).

Метод определения нитритов основан на фотометрическом измерении интенсивности окраски розово-малинового цвета, образующейся при реакции нитритов с альфа-нафтиламином и сульфаниловой кислотой (реактив Грисса) в кислой среде после водного извлечения их из исследуемых проб. Реакция специфична для нитритов. Метод определения нитратов основан на водном извлечении их из исследуемых проб, количественном восстановлении нитратов в нитриты и последующем определении нитритов с реактивом Грисса.

Приборы и посуда. Химические пробирки; пробирки с притертыми пробками; центрифужные пробирки; пипетки на 1, 5, 10, 20 мл; мерные колбы на 100 и 1000 мл; конические колбы на 100, 250 мл; химические стаканы на 100, 200 мл; мешочки для диализа или пленка для диализа N (выпускается картонажными фабриками); цилиндры на 10, 50 и 100 мл; химические воронки; песочные часы на 2 мин; фотоэлектроколориметр; центрифуга на 5000-6000 об/мин; фильтры обеззоленные среднепористые. Пленку или мешочки для диализа перед использованием для анализа помещают на 30-40 мин в дистиллированную воду. Во всех случаях при проведении диализа пленку следует брать с запасом по отношению к пробе так, чтобы узел мешочка при проведении диализа не был опущен в воду.

Реактивы и растворы

Сульфаниловая кислота, ч. д. а.

Альфа-нафтиламин, ч. д. а.

Барий серноокислый, ч. д. а.

Цинковая пыль, порошок цинка.

Лимонная кислота, х. ч. или ч. д. а.

Марганец серноокислый, ч. д. а.

Натрий азотистокислый х. ч.

Калий азотнокислый) , х. ч.

Сульфаминовая кислота, т. ч.

Уксусная кислота концентрированная (ледяная),

12 %-ный водный раствор уксусной кислоты.

1 %-ый водный раствор сульфаминовой кислоты.

Уголь активированный марки Б или уголь активированный в таблетках (аптечный).

Натрий гидроокись, х. ч.,

Цинк сернокислый, ч. д. а.

Приготовление реактива Грисса:

а) 0,5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 150 мл 12 %-ного раствора уксусной кислоты;

б) 0,1 г альфа-афтиламина растворяют (при нагревании) в 20 мл дистиллированной воды, фильтруют и смешивают со 150 мл 12 %-ного раствора уксусной кислоты. Перед употреблением одну часть раствора "а" смешивают с равной по объему частью раствора "б". Растворы "а" и "б" хранят отдельно в холодильнике, при необходимости - в течение 6 месяцев.

Приготовление стандартного раствора нитрита натрия: 0,15 г высушенного до постоянной массы при температуре 80 °С, растворяют в 1 л дистиллированной воды, свободной от нитритов. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг (100 мкг) нитрита. Раствор хранят в холодильнике, он устойчив в течение месяца.

Приготовление рабочего раствора нитрита натрия: 25 мл полученного стандартного раствора переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Раствор должен быть свежеприготовленным, 1 мл его содержит 0,005 мг (5 мкг) нитрата. Этот раствор используют для построения калибровочной кривой.

Приготовление стандартного раствора нитрата калия: растворяют 1,63 г нитрата калия, высушенного до постоянной массы при 105 °С, в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. 1 мл этого раствора содержит 1 мг нитрат-ионов. Раствор можно хранить в холодильнике в течение 3 мес.

Приготовление рабочего раствора нитрата калия: в мерную колбу на 100 мл переносят пипеткой 1 мл стандартного раствора нитрата калия и доводят объем раствора в колбе до метки 12 %-ным раствором уксусной

кислоты. 1 мл этого раствора содержит 0,01 мг (10 мкг) нитрата. Раствор должен быть свежеприготовленным. Этот раствор используют для построения калибровочной кривой.

Приготовление реактива для восстановления нитратов в нитриты:

- а) барий сернокислый, высушенный при 100 °С до постоянной массы, - 100 г;
- б) марганец сернокислый, прокаленный при 200 °С в течение часа - 10 г;
- в) цинковая пыль - 2 г;
- г) лимонная кислота - 75 г;
- д) сульфаниловая кислота - 4 г;
- е) альфа-нафтиламин - 2 г.

Каждый реактив тщательно растирают в ступке, затем к реактиву "а" в ступке последовательно добавляют реактивы "б", "в", "д" "е", "г" и тщательно перемешивают до получения однообразной массы. Полученный реактив хранят в склянке из темного стекла, он пригоден для использования в течение 2 лет.

Приготовление 12 %-ного раствора уксусной кислоты: 1,20 мл ледяной уксусной кислоты смешивают с 880 мл дистиллированной воды.

Приготовление 1 %-ного раствора сульфаминовой кислоты: 1 г сульфаминовой кислоты растворяют в 99 мл дистиллированной воды.

Приготовление 0,5 М раствора гидроксида натрия: 20 г КаОН растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды в мерной колбе на 1 л и доводят объем в колбе до метки дистиллированной водой.

Приготовление 5 %-ного раствора сульфата цинка: 5 г сульфата цинка растворяют в 95 мл дистиллированной воды.

Построение калибровочных кривых

Калибровочная кривая для определения нитритов: в пробирки наливают рабочий раствор нитрита натрия в количествах, указанных в таблице. Затем в пробирки наливают дистиллированную воду до объема 10 мл, приливают по 1 мл реактива Грисса и энергично встряхивают.

Таблица 5

Приготовление шкалы стандартов на нитриты

№ пробирки	Количество рабочего раствора, мл	Содержание нитрит-иона, мг	№ пробирки	Количество рабочего раствора, мл	Содержание нитрит-иона, мг
1	0,1	0,0005	7	1,2	0,006
2	0,2	0,001	8	1,4	0,007
3	0,4	0,002	9	1,6	0,008
4	0,6	0,003	10	1,8	0,009
5	0,8	0,004	11	2,0	0,01
6	1,0	0,005			

Приготовление шкалы стандартов на нитраты Таблица 6.

№ пробирки	Количество рабочего раствора, мл	Содержание NO_3^- мг	Количество 12%-ной уксусной кислоты, мл
1	0,0	0,0	10,0
2	1,0	0,010	9,0
3	2,0	0,020	8,0
4	4,0	0,040	6,0
5	6,0	0,060	4,0
6	8,0	0,080	2,0
7	10,0	0,100	0,0

Для построения калибровочной кривой через 15 мин после начала окрашивания определяют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре при зеленом светофильтре (длина волны 540 нм), кюветы -5 мм, раствор для сравнения - дистиллированная вода. Затем на оси

абсцисс откладывают количество нитрит-ионов (мкг), а на оси ординат - найденные значения оптической плотности растворов и проводят кривую через точки пересечения. Эта же шкала стандартов может быть использована для визуального сравнения с опытными пробами. Калибровочная кривая для определения нитратов. Для приготовления шкалы стандартов в 7 химических пробирок с притертыми пробками или в 7 центрифужных пробирок с притертыми пробками последовательно прибавляют по 0,3 г реактива для восстановления нитратов, затем приливают рабочий раствор и 12 %-ную уксусную кислоту в количествах, указанных в таблице 6 (общий объем составляет 10 мл).

Затем пробирки или центрифужные пробирки закрывают пробками и энергично встряхивают в течение ровно 2 мин. Через 10 мин пробы центрифугируют в центрифужных пробирках при 5-6 тыс. об/мин в течение 5 мин. Далее проводят колориметрическое определение интенсивности окраски раствора при длине волны 540 нм, кюветы 10 мм, раствор для сравнения – 12%-ный раствор уксусной кислоты, обработанный как пробы сухим восстановителем и прошедший центрифугирование, - пробирка № 1. Затем на оси абсцисс откладывают количество нитрат-ионов (мкг), а на оси ординат - найденные значения оптической плотности растворов и проводят кривую через точки пересечения. Эта же шкала стандартов может быть использована для визуальных определений.

Ход определения

Для исследования измельчают пробу и берут навеску 2-10 г, помещают в колбу и заливают 50-100 мл дистиллированной воды. Перемешивают в течение 10-15 мин и отбирают аликвотные количества для анализа на нитраты и нитриты. В том случае, если раствор имеет окраску, проводят фильтрование небольшого объема экстракта через активированный уголь.

После того как в пробирку отобрано 10 мл экстракта для анализа на нитриты, туда добавляют 1 мл реактива Грисса (раствор "а" смешивают с раствором "б" в равных объемных частях), встряхивают содержимое пробирки и через 15 мин, после появления окраски проводят измерение оптической плотности раствора на фотоэлектроколориметре при зеленом светофильтре (длина волны 540 нм) против дистиллированной воды в кюветах с рабочей длиной 10 мм. Для анализа на нитраты отбирают 5 мл экстракта в пробирку с притертой пробкой, в которую предварительно насыпано 0,3 г сухого восстановителя, приливают туда же 5 мл 12 %-ной уксусной кислоты, закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают ее в течение точно 2 мин. В параллельную пробирку насыпают 0,3 г сухого восстановителя и наливают 10 мл 12 %-ной уксусной кислоты, закрывают ее пробкой и встряхивают в течение 2 мин (пробирка для сравнения) при измерении оптической плотности пробы. Через 10 мин переливают

содержимое пробирок в центрифужные пробирки и центрифугируют при 5-6 тыс. об/мин в течение 5 мин. После этого проводят колориметрирование проб на ФЭКе при зеленом светофильтре (длина волны 540 нм, кюветы, с рабочей длиной 10 мм). В качестве раствора для сравнения используют "холостой" раствор - раствор уксусной кислоты, обработанный сухим восстановителем, как описано выше. В том случае, если в пробах устанавливается наличие большого содержания нитритов - свыше 20 мкг (интенсивная окраска в пробирке), их следует удалять, так как они несколько завышают результаты определения нитратов. Для удаления нитритов к диализату в стакане, соответственно 50 или 100 мл, прибавляют 2-4 мл 1 %-ного раствора сульфаминовой кислоты, перемешивают раствор стеклянной палочкой и оставляют на 5 мин.

После этого отбирают 5 мл диализата для анализа на нитраты и проводят анализ, как описано выше. При расчетах учитывают увеличение общего объема пробы.

После колориметрирования проб по соответствующим калибровочным кривым находят количество нитритов и нитратов, подставляют их в формулу для расчета (в мкг) и определяют содержание нитратов и нитритов.

Если при определении нитратов образуется очень интенсивная окраска, не укладывающаяся при определении оптической плотности в пределы калибровочной кривой, необходимо повторить определение, взяв меньшее аликвотное количество диализата для анализа, например 0,1 мл, и довести анализируемый объем до 10 мл 12 %-ной уксусной кислотой. Далее провести анализ, как указано выше, учитывая при расчетах разведение этого раствора.

Однако, если определяется очень высокое содержание нитратов (г/кг), необходимо повторить анализ данной пробы, соответственно уменьшая навеску и увеличивая объем дистиллированной воды для диализа. Можно также после проведения диализа в первый раз и установления высокого содержания нитратов прибавить в стакан к прежнему диализату, в котором находится мешочек с пробой еще 100 мл дистиллированной воды и провести дополнительный диализ в течение часа. После этого взять аликвотное количество для анализа и провести анализ на нитраты. При расчетах необходимо учесть это разведение диализата, в данном случае в 2 раза, т. е. общий объем диализата при этом составил не 100, а 200 мл.

Расчет результатов анализа

Расчет результатов анализа проводят по формуле:

$$X = (B \cdot Y_1) / (A \cdot Y_2), \quad (9)$$

где X - содержание нитрит-ионов или нитрат-ионов, мг/кг;

B - содержание нитрит-ионов или нитрат-ионов, найденных по соответствующим калибровочным кривым, мкг;

A - навеска анализируемого образца, г;

Y₁ - общий объем фильтрата, мл (соответственно 50, 100 мл или другие объемы с учетом разведений) ;

Y₂, - объем фильтрата, взятый для анализа, мл (5 или 10 мл соответственно).

Контрольные вопросы и задания

1. Какова роль соединений фосфора в окружающей среде?
2. Какова роль соединений азота в окружающей среде?
3. Назовите основные источники поступления азота и фосфора в окружающую среду.
4. Какие наиболее устойчивые соединения азота и фосфора присутствуют в окружающей среде?
5. Какие наиболее соединения азота или фосфора обладают наибольшей токсичностью?

Библиографический список

1. ГОСТ 18309-72; Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов.
2. ГОСТ 18826-73; Вода питьевая. Методы определения содержания нитратов
3. Методика определения нитритов и нитратов в кормах, крови, патологическом материале и продуктах. Методы химического анализа Т 1. Изд-е 4.- М.: Наука, 1987.

1.4. Определение растворенного кислорода, химического потребления кислорода (ХПК) и биологического потребления кислорода (БПК)

Метод определения химического потребления кислорода в воде

Химическое потребление кислорода (ХПК): Количество кислорода, потребляемое при химическом окислении содержащихся в воде органических и неорганических веществ под действием различных окислителей.

Описанный ниже метод определения химического потребления кислорода (ХПК) в воде основан на использовании фотометрии. Метод распространяется на все типы воды (питьевые, природные, сточные) в

диапазоне значений ХПК от 10 до 800 мгО/дм³. Метод может быть использован для анализа проб воды с более высокими значениями ХПК при условии их разбавления, но не более чем в 100 раз. К мешающим факторам при проведении определения относят наличие в пробе воды хлоридов при их содержании свыше 1000 мг/дм³ и марганца (II) при его содержании свыше 50 мг/дм³. Мешающие факторы устраняют разбавлением пробы воды.

Сущность метода заключается в обработке пробы воды серной кислотой и бихроматом калия при заданной температуре в присутствии сульфата серебра - катализатора окисления и сульфата ртути (II), используемого для снижения влияния хлоридов, и определении значений ХПК в заданном диапазоне концентраций путем измерения оптической плотности исследуемого раствора при заданном значении длины волны с использованием градуировочной зависимости оптической плотности раствора от значения ХПК.

Значения ХПК в диапазоне от 10 до 160 мг О/дм³ включительно определяют путем измерения оптической плотности раствора при длине волны (440 ± 20) нм. Значения ХПК в диапазоне от 80 до 800 мг О/дм³ включительно определяют путем измерения оптической плотности раствора при длине волны (600 ± 20) нм. Значения ХПК в диапазоне от 80 до 160 мг О/дм³ включительно допускается определять как при длине волны (440 ± 20) нм, так и при длине волны (600 ± 20) нм.

Средства измерений, вспомогательное оборудование, реактивы, материалы

Фотометр, спектрофотометр или фотометрический анализатор (далее - анализатор), снабженный адаптером для измерений оптической плотности воды и водных растворов, непосредственно находящихся в реакционных сосудах, в диапазоне длин волн от 400 до 700 нм.

Реакционные сосуды из термостойкого стекла (пробирки с завинчивающимися крышками вместимостью от 10 до 15 см³), предназначенные для обработки проб воды и измерений оптической плотности воды и водных растворов.

Нагревательный блок (терморектор), предназначенный для нагревания реакционных сосудов, обеспечивающий поддержание температуры содержимого реакционных сосудов (150±5) °С.

Перемешивающее устройство, например магнитная мешалка, эксикатор или ультразвуковая ванна.

Весы лабораторные общего назначения высокого или специального класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 или 210 г и ценой деления (дискретностью отсчета) 0,1 мг по ГОСТ 24104.

Колбы мерные 2-го класса точности вместимостью 25, 50, 1000 см³.

Цилиндры мерные 2-го класса точности. Стаканы химические

термостойкие вместимостью 1000 см³. Пипетки градуированные 2-го класса точности или пипетки с одной отметкой 2-го класса точности, или дозаторы пипеточные с допускаемой предельной погрешностью дозирования ± 5 %.

Государственный стандартный образец (ГСО) бихроматной окисляемости по ГОСТ 8.315 с погрешностью аттестованного значения не более 2%.

Вода дистиллированная, кислота серная, х.ч., сульфат ртути (II), х.ч. или ч.д.а., сульфат серебра, х.ч. или ч.д.а., калий двуххромовокислый (бихромат калия) х.ч. или стандарт-титр (фиксанал), бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ12026.

Отбор проб

Для отбора, транспортирования и хранения проб воды используют емкости из стекла или полимерных материалов с навинчивающейся или пришлифованной пробкой. Емкости из полимерных материалов используют только для хранения замороженных проб воды при температуре минус 20 °С. Объем отбираемой пробы воды - не менее 100 см³.

Отбор проб проводят в день выполнения анализа. Если пробы воды хранят до проведения анализа, то их подкисляют до рН меньше 2 разбавленной серной кислотой, добавляя 10 см³ кислоты в расчете на 1000 см³ пробы. При этом пробы воды хранят при температуре от 2 °С до 8 °С не более 5 сут в защищенном от света месте. Срок хранения замороженных до минус 20 °С проб воды - не более 1 мес.

Если проба содержит осадок, видимый невооруженным глазом, взвесь или нерастворенные органические вещества, например жиры, то перед отбором аликвотной порции пробы воды для обеспечения однородности пробу интенсивно перемешивают, используя любое перемешивающее устройство (например, магнитную мешалку, экстрактор или ультразвуковую ванну).

Подготовка реакционных сосудов

Из новой партии реакционных сосудов отбирают методом случайной выборки от 5 % до 10 % всего количества реакционных сосудов, но не менее трех штук. В каждый сосуд помещают по 5 см³ дистиллированной воды. Реакционный сосуд закрывают крышкой и проверяют на отсутствие видимых невооруженным глазом пузырьков воздуха в дистиллированной воде. При наличии пузырьков их удаляют легким постукиванием по стенке реакционного сосуда. Измеряют оптическую плотность дистиллированной воды в реакционном сосуде при длине волны 440 или 600 нм в зависимости от предполагаемого диапазона измерения значений ХПК.

Если измеренные значения оптической плотности дистиллированной

воды в каждом реакционном сосуде отличаются не более чем на 0,02 единицы оптической плотности, то всю партию реакционных сосудов используют для проведения измерений ХПК.

Если измеренные значения оптической плотности дистиллированной воды в реакционных сосудах отличаются более чем на 0,02 единицы оптической плотности, то проводят сплошной контроль всей партии реакционных сосудов, отбирая для проведения измерений ХПК те из них, которые по значению оптической плотности отличаются друг от друга не более чем на 0,02 единицы оптической плотности.

Последующие проверки пригодности реакционных сосудов для измерений проводят с периодичностью не реже одного раза в месяц аналогично проверке новой партии реакционных сосудов.

Приготовление вспомогательных растворов

Раствор бихромата калия для измерения значений ХПК в диапазоне от 10 до 160 мгО/дм³. Бихромат калия высушивают при (105 ± 5) °С в течение 2 ч. Навеску 4,90 г высушенного бихромата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки. Молярная концентрация эквивалента бихромата калия составляет 0,1 моль/дм³. Допускается готовить раствор бихромата калия из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции. Срок хранения раствора - не более 6 мес.

Раствор бихромата калия для измерения значений ХПК в диапазоне от 80 до 800 мгО/дм³. Бихромат калия высушивают при (105 ± 5) °С в течение 2 ч. Навеску 24,52 г высушенного бихромата калия растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доводят объем раствора в колбе дистиллированной водой до метки. Молярная концентрация эквивалента бихромата калия составляет 0,5 моль/дм³. Допускается готовить раствор бихромата калия из стандарт-титра по прилагаемой к нему инструкции. Срок хранения раствора - не более 6 мес.

Раствор серной кислоты молярной концентрации 4 моль/дм³. В стеклянный стакан вместимостью 1000 см³ помещают около 700 см³ дистиллированной воды, осторожно добавляют при перемешивании 220 см³ концентрированной серной кислоты, охлаждают и доводят объем раствора в стакане дистиллированной водой до метки. Срок хранения раствора - не более 12 мес.

Раствор серной кислоты молярной концентрации 1,8 моль/дм³. В стеклянный стакан вместимостью 1000 см³ помещают 180 см³ дистиллированной воды, осторожно добавляют при перемешивании 20 см³

концентрированной серной кислоты. Срок хранения раствора - не более 12 месяцев.

Раствор сульфата ртути (II) в серной кислоте. Растворяют в стеклянной емкости 50 г сульфата ртути(II) в 200 см³ раствора серной кислоты. Срок хранения раствора в стеклянной емкости - не более 12 мес.

Раствор сульфата серебра в серной кислоте. Растворяют в стеклянной емкости 3,25 г сульфата серебра в 250 см³ концентрированной серной кислоты. Раствор перемешивают и оставляют в защищенном от света месте на 12 ч при комнатной температуре. Затем раствор вновь интенсивно перемешивают до полного растворения сульфата серебра. Раствор хранят в емкости из темного стекла в условиях, исключающих воздействие прямых солнечных лучей, не более 12 мес.

Реагент для заполнения реакционных сосудов при измерении значений ХПК в диапазоне от 10 до 160 мгО/дм³. Перед началом работы в реакционный сосуд пипеткой или дозатором вносят 0,5 см³ раствора бихромата калия, осторожно добавляют 2,5 см³ раствора сульфата серебра, затем 0,2 см³ раствора сульфата ртути (II). Допускается добавлять 0,05 г сухой соли сульфата ртути (II) вместо раствора сульфата ртути (II). Смесь осторожно перемешивают вращательными движениями или с использованием любого перемешивающего устройства, затем закрывают сосуд крышкой. Реакционные сосуды, заполненные реагентом, хранят в светонепроницаемой таре в защищенном от света месте при $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$. Срок хранения заполненного реагентом реакционного сосуда - не более 12 мес. Содержимое реакционного сосуда перед применением перемешивают.

Реагент для заполнения реакционных сосудов при измерении значений ХПК в диапазоне от 80 до 800 мгО/дм³. Реагент готовят, используя соответствующий раствор бихромата калия (см. выше). Содержимое реакционного сосуда перед применением перемешивают.

Приготовление градуировочных растворов

Приготовление основного раствора со значением ХПК 1000 мгО/дм³. Основной раствор для измерения ХПК готовят из ГСО бихроматной окисляемости в соответствии с инструкцией по применению. Например, при использовании ГСО бихроматной окисляемости с аттестованным значением ХПК 10000 мгО/дм³, в мерную колбу вместимостью 50 см³ вносят мерной пипеткой 5 см³ ГСО бихроматной окисляемости и доводят объем в колбе дистиллированной водой до метки. Раствор стабилен в течение 1 месяц при хранении в колбе с притертой пробкой при $(4 \pm 2) ^\circ\text{C}$.

Приготовление градуировочных растворов для диапазона значений ХПК от 10 до 160 мгО/дм³. В мерные колбы вместимостью 50 см³ мерными пипетками вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,0; 8,0 см³ основного раствора (см. выше) и доводят объемы в колбах дистиллированной водой до метки. Значения ХПК приготовленных растворов составляют соответственно 10; 20; 40; 70; 100; 160 мгО/дм³. Растворы используют в день приготовления.

Приготовление градуировочных растворов для диапазона значений ХПК от 80 до 800 мгО/дм³. В мерные колбы вместимостью 25 см³ мерными пипетками вносят 2; 5; 10; 20 см³ основного раствора (см. выше) и доводят объемы в колбах дистиллированной водой до метки. Значения ХПК приготовленных растворов составляют соответственно 80; 200; 400; 800 мгО/дм³. Растворы используют в день приготовления.

Градуировка анализатора

Градуировку анализатора проводят в соответствии с руководством (инструкцией) по эксплуатации с использованием градуировочных растворов (см. выше) в зависимости от диапазона измеряемых значений ХПК. В качестве нулевой пробы используют дистиллированную воду. Градуировочные растворы и нулевую пробу воды подготавливают к измерениям аналогично анализируемым пробам, измеряют значения оптической плотности растворов в реакционных сосудах при соответствующих длинах волн и устанавливают градуировочную зависимость оптической плотности растворов от значения ХПК (градуировочная характеристика), используя программное обеспечение к анализатору и/или программное обеспечение, предназначенное для обработки градуировочных зависимостей. Градуировочную характеристику признают стабильной, если абсолютное значение коэффициента корреляции, установленное программным обеспечением, не менее 0,98. Если коэффициент корреляции менее 0,98, градуировку анализатора повторяют.

Порядок проведения измерений

Одновременно анализируют не менее двух аликвотных порций пробы воды (параллельные пробы). Объем отбираемой аликвотной порции пробы воды - 2 см³. Заполняют реакционные сосуды реагентом (см. выше). Проводят визуальный осмотр реакционных сосудов и их содержимого. При обнаружении в сосуде трещин, повреждений любого типа или признаков зеленой окраски раствора реакционный сосуд не используют. Включают нагревательный блок, нагревают его до 150 °С и выдерживают при этой температуре не менее 10 мин. Снимают крышку с реакционного сосуда и сразу же вносят в него дозатором или мерной пипеткой пробу воды, при необходимости предварительно тщательно перемешанной. Рекомендуется

отбирать аликвотную порцию пробы воды, содержащей взвешенные вещества, после перемешивания градуированной пипеткой вместимостью 5 см³ с расширенным носиком или дозатором.

На реакционный сосуд плотно навинчивают крышку и перемешивают его содержимое, осторожно переворачивая несколько раз. Вытирают внешнюю поверхность реакционного сосуда фильтровальной бумагой. Помещают реакционный сосуд в нагревательный блок и выдерживают в течение (120 ± 10) мин. Осторожно, например специальными захватами, вынимают реакционные сосуды из нагревательного блока и охлаждают при комнатной температуре до температуры не выше 60 °С. Перемешивают содержимое, переворачивая реакционные сосуды. Затем охлаждают реакционные сосуды до комнатной температуры. Реакционные сосуды, в которых произошло визуально заметное уменьшение объема содержимого, для измерений не используют. Анализ пробы воды в этом случае повторяют. Если раствор после охлаждения прозрачен, то измеряют оптическую плотность пробы воды при рабочей длине волны 440 нм, используя соответствующий реагент (см. выше), или при 600 нм, используя второй реагент (см. выше). Если раствор мутный, то ему дают отстояться, затем измеряют его оптическую плотность, как описано выше. Если после отстаивания раствор остается мутным, то анализ пробы воды повторяют, предварительно разбавив ее дистиллированной водой.

Обработка результатов измерений

По значению оптической плотности раствора, измеренному для каждой аликвотной порции пробы воды, используя градуировочную зависимость, определяют значение ХПК. Если значение ХПК выходит за пределы диапазона построения градуировочной зависимости, то испытания повторяют либо разбавив пробу дистиллированной водой, либо используя реагент для работы с другим диапазоном значений ХПК. Если проба воды подвергалась в процессе измерений разбавлению, то полученное значение ХПК умножают на коэффициент разбавления пробы воды K_p , который вычисляют по формуле

$$K_p = V_p / V_a, \quad (10)$$

где V_p - объем пробы воды после разбавления, см³.

Результат измерения представляют в виде $X \pm D$, мгО/дм³, где X - значение ХПК, определяемое по 9.2 или 9.3, мгО/дм³; D - абсолютная погрешность измерений значения ХПК, мгО/дм³.

Определение амперометрическим методом биохимического потребления кислорода (БПК) в водах

Находящиеся в воде микроорганизмы в процессе своей жизнедеятельности используют растворенный в воде кислород для биохимического окисления органических соединений, в том числе загрязняющих веществ. Количество кислорода, израсходованное в определенный промежуток времени в процессе биохимического окисления органических веществ, содержащихся в анализируемой воде, называется биохимическим потреблением кислорода (далее - БПК). Этот показатель является некоторой условной мерой загрязнения вод органическими соединениями, в особенности достаточно легко поддающимся биохимической деградации. Полное потребление кислорода микроорганизмами в пробе при отсутствии посторонних влияний составляет половину химического потребления кислорода (бихроматной окисляемости) воды.

Скорость биодеградации органических загрязняющих веществ зависит от множества факторов. В среднем можно полагать, что при 20 °С за 5 сут. окисляется около 70 % соединений, за 10 и 20 сут. - соответственно 90 и 99%. Однако для практических целей полное окисление слишком длительно и его как правило, не используют. При неполном окислении органических веществ для сопоставимости величин БПК его определение должно проводиться в некоторых стандартных условиях. В качестве таковых приняты следующие: продолжительность инкубации 5 суток, температура (20 ± 1) °С, отсутствие доступа света и воздуха. Потребление кислорода, определенное при этих условиях, называется пятисуточным биохимическим потреблением кислорода (БПК₅). Его находят как разность между содержанием кислорода в анализируемой пробе воды до и после инкубации.

При определении БПК₅ необходимо также соблюдать условия, при которых количество кислорода в пробе в течение инкубации соответствовало бы его потреблению. Это зависит от таких факторов, как степень разбавления проб с большим биохимическим потреблением кислорода, применение одной и той же разбавляющей воды и способ обработки пробы воды. Содержание кислорода в анализируемой исходной или разбавленной пробе должно оставаться в течение всего времени инкубации таким, чтобы были обеспечены хорошие условия для протекания аэробных биохимических процессов. Это будет соблюдено, если анализируемая проба или смесь пробы с разбавляющей водой перед определением будут содержать равновесную с воздухом концентрацию кислорода (около 9 мг/дм³ при 20 °С), если минимальное потребление кислорода будет не менее 2 мг О₂/дм³, а оставшаяся спустя 5 сут. концентрация кислорода - не менее 3 мгО₂/дм³.

Величина БПК₅ для водных объектов рыбохозяйственного назначения нормируется (не более 2 мг/дм³О₂).

Характеристики погрешности измерений

При соблюдении всех регламентируемых методикой условий проведения измерений характеристики погрешности результата измерения с вероятностью 0,95 не должны превышать значений, приведенных в таблице. Предел обнаружения БПК₅ этим методом равен 0,5 мг О₂/дм³. При значении БПК₅ более 6,0 мг О₂/дм³ определение следует проводить при соответствующем разбавлении пробы.

Таблица 7

Диапазон измерений, значения характеристик погрешности и ее составляющих при амперометрическом определении содержания растворенного кислорода в воде

Диапазон измерений, мгО ₂ / дм ³	Показатель точности (границы погрешности при вероятности Р = 0,95) ± D, %	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости) s _r , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) s _R , %
От 0,5 до 200	14	4	5
Более 200	12	2	3

Средства измерений

При выполнении измерений применяют следующие средства измерений и другие технические средства:

- Весы лабораторные высокого (II) класса точности по ГОСТ24104-2001.
- Весы лабораторные обычного (IV) класса точности по ГОСТ29329-92 с наибольшим пределом взвешивания 200 г и 500 г.
- Слянки с притертыми пробками (кислородные) для проб воды вместимостью 100 - 250 см³ (или слянки БПК).

Метод измерений

Определение основано на измерении массовой концентрации растворенного кислорода амперометрическим методом путем измерения с помощью кислородомера, в первоначальной или разбавленной пробе воды

до и после ее инкубации в течение 5 сут. при стандартных условиях (20 °С, отсутствие доступа воздуха и света).

Отбор и хранение проб

Отбор проб производится в соответствии с ГОСТ 17.1.5.05 и ГОСТ Р51592. Оборудование для отбора проб должно соответствовать ГОСТ17.1.5.04 и ГОСТ Р 51592. Определяемое значение БПК₅ в значительной степени зависит от особенностей химических и биохимических процессов, протекающих в пробе в промежутке времени между ее отбором и началом анализа. Пробы для определения БПК₅ консервировать не допускается. Поэтому пробу необходимо обрабатывать сразу же после отбора. Если это невозможно, то отбирают пробу воды в посуду темного стекла, заполняя склянку под горло и хранят при температуре не выше 4 °С не более 4 ч.

Установление точной вместимости кислородных склянок

Чтобы установить вместимость склянки для определения кислорода, ее тщательно моют, высушивают (снаружи и изнутри) и взвешивают вместе с пробкой с точностью до 0,01 г. Предварительно склянки выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин. Затем наполняют ее дистиллированной водой до краев и закрывают стеклянной пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков воздуха. Обтирают склянку досуха и снова взвешивают с точностью до 0,01 г. Дистиллированную воду также выдерживают в комнате для взвешивания не менее 30 мин и измеряют ее температуру. По разности двух взвешиваний рассчитывают массу воды в склянке, которую для перевода в объем следует разделить на коэффициент, равный 0,998 при температуре воды 15 °С, 0,997 - при 20 °С и 0,996 - при 25°С.

Выполнение измерений.

Заполнение и инкубация склянок. Если проба не содержит визуально заметного количества взвешенных веществ, её 1,0 - 1,4 дм³ помещают в достаточно большую (2 дм³) колбу, устанавливают рН в пределах 6 - 8 по универсальной индикаторной бумаге добавлением раствора соляной кислоты или гидроксида натрия 1 моль/дм³. Доводят температуру пробы до (20 ± 1) °С, нагревая (при помощи водяной бани) или охлаждая ее (под струей водопроводной воды). Затем энергично взбалтывают пробу не менее 10 мин, чтобы насытить ее кислородом. Насыщение пробы кислородом можно также осуществить, пропуская через нее воздух с помощью аквариумного микрокомпрессора. После завершения процедуры насыщения пробу следует оставить на 3-5 мин для удаления избытка воздуха (до отсутствия

поднимающихся к поверхности мелких пузырьков). Если проба содержит грубую взвесь, ее наливают в склянку (лучше, цилиндр) вместимостью не менее 1 дм³ и отстаивают 0,5 -1 ч. После отстаивания отбирают сифоном осветлившийся средний слой воды в колбу для насыщения кислородом. Если пробу отстаиванием в течение часа осветлить не удастся, ее фильтруют через бумажный фильтр «белая лента». Всегда в результатах анализа следует указывать принятый способ предварительной обработки воды. Подготовленную пробу наливают в 3 сухие кислородные склянки, заполняя их до края так, чтобы внутри склянки не образовывалось пузырьков. В одной из 3-х склянок сразу же фиксируют и определяют концентрацию растворенного кислорода (см. ниже). Время между аэрацией пробы и фиксированием кислорода при определении его концентрации не должно быть более 15 мин. Две другие склянки закрывают, помещают пробками вниз в наполненную дистиллированной водой фотографическую кювету или кристаллизатор (гидрозатвор) и устанавливают в термостат. При использовании склянок БПК колпачок заполняется той же пробой. Склянки выдерживают при отсутствии доступа света в термостате при (20 ± 1) °С в течение 5 сут. По истечении этого срока в инкубированных склянках определяют концентрацию неизрасходованного растворенного кислорода (см. ниже).

Определение растворенного кислорода амперометрическим методом

Сразу же после заполнения склянки (или после инкубации) фиксируют содержание растворенного кислорода, для чего в склянку с пробой воды вводят электрод анализатора растворенного кислорода (см. выше). Затем быстро закрывают склянку стеклянной пробкой таким образом, чтобы в ней не оставалось пузырьков воздуха, и содержимое тщательно перемешивают 15 -20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения осадка в воде по всему объему склянки. Склянки с зафиксированным в них кислородом помещают в темное место для отстаивания (на время не менее 10 мин и не более 24 ч). В склянках после инкубации повторяют определение растворенного кислорода.

Разбавление проб

Если предполагается, что значение БПК₅ будет больше 5мг О₂/дм³, то растворенного кислорода может не хватить для окисления органического вещества пробы. В этом случае исходную пробу разбавляют. В зависимости от предполагаемого значения БПК₅ при разбавлении для выбора объема пробы анализируемой воды руководствуются табл. 8 .

Рекомендуемое разбавление проб анализируемой воды при определении БПК₅

Предполагаемое значение БПК ₅ , мг/дм ³	Объем пробы воды в 1 дм ³ смеси, см ³	Степень разбавления
5 - 12	500	2
10 - 30	200	5
20 - 60	100	10
40 - 120	50	20

Для ориентировочной оценки степени разбавления пробы можно использовать значение перманганатной окисляемости, бихроматной окисляемости (ХПК), органолептические (характер и интенсивность запаха пробы) или визуальные показатели (наличие, а также возможный состав взвешенного вещества).

Если значение БПК₅ совершенно неизвестно, следует делать несколько последовательных разбавлений, например 1:1, 1:4, 1:9, то есть в 2, 5, 10 раз, соответственно.

Разбавление пробы следует проводить в мерной колбе вместимостью 1000 см³ и доливать до метки разбавляющей водой. Точный объем пробы отмеривают пипеткой (до 50 см³) или цилиндром (более 50 см³).

Подготовленные при разбавлении пробы должны иметь температуру (20 ± 1) °С и значение рН 6 - 8.

Если при определении БПК₅ проводили разбавление проб, следует одновременно заполнить 4 кислородные склянки водой для разбавления проб. В двух из них сразу же определяют концентрацию растворенного кислорода, а две другие помещают в термостат вместе с партией анализируемых проб и определяют в них концентрацию растворенного кислорода после инкубации. Разница средней концентрации кислорода в исходных и инкубированных пробах разбавляющей воды не должна превышать 0,5 мг О₂/дм³. Полученную поправку учитывают при расчете значения БПК₅. При более высоком значении БПК₅ разбавляющей воды результаты определения будут недостоверны и следует заменить воду для разбавления более чистой, повторить отбор проб и определение БПК₅.

Подготовка проб при наличии в воде активного хлора

К пробам, подвергавшимся обработке хлором или хлорной известью и содержащим активный хлор, перед началом определения БПК₅ добавляют необходимый для его полного восстановления объем раствора тиосульфата натрия, который определяют следующим образом.

В колбу для титрования вносят 100 см³ анализируемой воды, 1 г сухого йодида калия, 10 см³ раствора соляной кислоты, тщательно перемешивают и титруют раствором тиосульфата натрия до светло-желтого цвета, а затем после добавления 1 см³ раствора крахмала - до полного обесцвечивания.

Далее к аликвоте анализируемой воды добавляют пропорциональный объем раствора тиосульфата натрия, который не был законсервирован хлороформом.

Расчет биохимического потребления кислорода (БПК) в водах.

БПК₅, мг О₂/дм³, для неразбавленных проб находят по формуле

$$\text{БПК}_5 = X_n - X_k, \quad (11)$$

где X_n - массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) до инкубации, мг О₂/дм³;
 X_k - массовая концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды (или разбавляющей воды) после 5 сут. инкубации, мг О₂/дм³;
биохимическое потребление кислорода БПК₅, мг О₂/дм³, для подвергавшихся разбавлению проб находят по формуле:

$$\text{БПК}_5 = (X_n - X_k) P - \text{БПК}_5^p (P - 1), \quad (12)$$

где X_n - концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды до инкубации, мг О₂/дм³;
 X_k - концентрация растворенного кислорода в пробе анализируемой воды после 5 сут инкубации, мг О₂/ дм³;
 БПК_5^p - биохимическое потребление кислорода в пробах разбавляющей воды (расчет аналогичен) , мг О₂/дм³;
P - степень разбавления пробы, равная 1000/V, где V - объем анализируемой воды в 1 дм³ смеси после разбавления пробы.

За результат БПК₅ принимают среднее арифметическое результатов измерения в двух склянках X , мг О₂/дм³, подвергавшихся инкубации, если расхождение между ними не превышает величины предела повторяемости.

Если и в этом случае расхождение превышает допустимое, результат определения признают недостоверным.

Результат измерения представляют в виде:

$$X \pm D, \quad (13)$$

где D – абсолютная погрешность измерения для данной величины БПК₅, мгО₂/дм³.

Контрольные вопросы и задания

1. Что такое ХПК?
2. За счет чего происходит биологическое потребление кислорода?
3. Каково равновесное содержание кислорода в воде при стандартных условиях?
3. Что такое БПК₅ ?
4. Анализ пробы воды показал значение БПК_{полное} = 6 мгО₂/дм³. Сколько мгО/дм³ составит ХПК для этого образца воды?

Библиографический список

1. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике ГОСТ 30813
2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.
3. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.
4. ГОСТ Р 51593-2000 Вода питьевая. Отбор проб.
5. ГОСТ 8.315-97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
6. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
7. ГОСТ 30813-2002 Вода и водоподготовка. Термины и определения [ГОСТ 27065-86, статья 29].
8. Международный стандарт ИСО 15705:2002 «Качество воды. Определение химического потребления кислорода (ХПК (ISO 15705:2002«Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method»)).
9. ГОСТ Р 1.0-2004«Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения».
10. ПНД Ф 14.1;2.19-95 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений массовой концентрации химически потребляемого кислорода в пробах сточных вод
11. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности
12. ГОСТ 17.1.5.04-81 Охрана природы. Гидросфера. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод. Общие

технические условия.

13. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

14. ГОСТ Р 51592-2000 Вода. Общие требования к отбору проб.

15. МИ 2881-2004 Рекомендация. ГСИ. Методики количественного химического анализа. Процедуры проверки приемлемости результатов анализа.

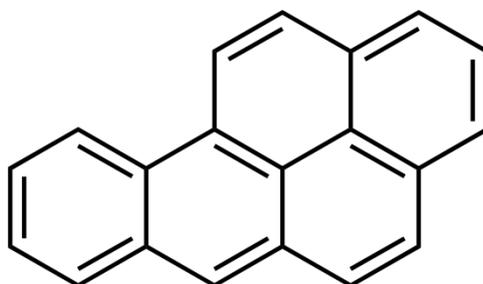
16. РД 52.24.420-2006 Методические указания. Методика выполнения измерений биохимического потребления кислорода в водах.

1.5. Анализ нефтепродуктов и 3,4-бенз(а)пирена в почвах

Нефтепродукты обладают целым рядом особенностей, которые существенным образом влияют на организацию их транспортировки и потребления. Главнейшими из них являются: огнеопасность, взрывоопасность, способность электризоваться при движении, высокая испаряемость и вязкость некоторых нефтепродуктов, а также вредность нефтепродуктов для здоровья людей. Токсичность нефтепродуктов заключается в том, что их пары оказывают отравляющее действие на организм человека. Особенно вредны тяжелые бензины, содержащие бензол, и этилированные бензины (вследствие наличия тетраэтилсвинца).

Опасное для здоровья людей содержание паров бензина, лигроина и керосина в воздухе составляет 0,3 мг/л. При воздействии паров нефтепродуктов наблюдаются повышенная заболеваемость органов дыхания, функциональные изменения нервной системы и кровяного давления, замедление пульса.

Бензапирен $C_{20}H_{12}$ с молярной массой 252,31 г/моль относится к классу полициклических ароматических углеводородов — ПАУ:



Это группа органических соединений, в химической структуре которых присутствуют бензольные кольца — группы от трех колец и больше. Изомер

3,4-бенз(а)пирен — **высокотоксичный канцероген**, содержащийся во всех продуктах горения — нефти, смоле, угле, дыме различного происхождения, в том числе **табачном**. В чистом виде это игловидные кристаллы или пластинки светло-желтого цвета, с температурой плавления около 177 °С.

Эколого-геохимические нормативы нефтепродуктов и 3,4-бензпирена в почвах

Обычной практикой в эколого-геохимических исследованиях является сопоставление полученных в результате полевых работ данных с утвержденными санитарно-гигиеническими или экологическими нормативами. В нашем случае четкий критерий - предельно-допустимая концентрация (ПДК) для почв - установлена только для 3,4-бенз(а)пирена (табл . 9).

Таблица 9

Предельно допустимые концентрации 3,4-бензпирена в почвах и допустимые уровни его валового содержания по показателям вредности

Вещество	ПДК, мг/кг почвы с учетом фона кларка	Транслокационный	Миграционный водный	Общесанитарный	Класс опасности
3,4-бензпирен	0.02	0.2	0.5	0.02	1

В качестве предельно допустимого уровня 3,4-бенз(а)пирена в почвах Ф.Я.Ровинским, Т.А.Теплицкой и Т.А.Алексеевой (1988) рекомендована та же величина 20 нг/г. В отношении нефтепродуктов ситуация не столь проста. ПДК нефтепродуктов в почвах в большинстве стран не установлен, так как он зависит от сочетания многих факторов: типа, состава и свойства почв и грунтов, климатических условий, состава нефтепродуктов, типа растительности, типа землепользования. Эти нормы должны вырабатываться для конкретного района и для конкретного типа почв, на основе анализа множества данных о воздействии нефтепродуктов на различные компоненты экосистем и на здоровье человека. Максимально допустимый уровень содержания в почвах нефти и нефтепродуктов в России также не установлен и не закреплен в нормативных документах. Из-за сложного состава нефтепродуктов как биоразлагающихся загрязнителей и чрезвычайно большого разнообразия биоклиматических, ландшафтно-

геохимических и других, не менее важных для расщеплений, новообразований, миграции и накопления нефтепродуктов природных условий, как было сказано выше, для России невозможно принять единый уровень предельной концентрации.

Города на территории России расположены в самых различных эколого-географических условиях и в зависимости от уровней региональной техногенной нагрузки имеют соответствующие фоновые концентрации нефтепродуктов в почвах. Значения фоновых концентраций изменяются в широких пределах - от 10 до 500 мг на 1 кг сухого веса почвы или грунта. Исследования, проведенные в южных районах Тюменской области, также подтверждают эти данные. В среднем на фоновых территориях содержание нефтепродуктов составляет около 65 мг/кг почвы, но в зависимости от типа почв колеблется в пределах от 0 в песчаных подзолистых почвах («боровые пески») до 800 мг/кг в болотных торфяных почвах. Среднеквадратичное отклонение при этом равно 35. Используя стандартные статистические методы анализа геохимических данных, можно вывести «фоновые» нормативы, которые составляют

$$X = X_{\text{ср}} \pm 3\delta, \quad (14)$$

где $X_{\text{ср}}$ - среднее значение из выборки фоновых проб,
 δ - среднеквадратичное отклонение.

Таким образом, к «фону» необходимо относить те пробы, в которых величина нефтепродуктов не превышает 180-200 мг/кг.

Полученные в наших предшествующих работах сведения хорошо сопоставимы с данными, приводимыми в литературных источниках и нормативных документах.

Отмечалось, что естественный геохимический фон города не превышает 180 мг/кг нефтепродуктов (Щербо и др., 1992). Временные региональные нормативы содержания нефтепродуктов в почвах Санкт-Петербурга составляют: почвы селитебной зоны – 180 мг/кг, почвы АЭС - 275 мг/кг, почвы нефтехранилищ и площадок разгрузки нефтепродуктов - 500 мг/кг.

Количественный подход к нормированию содержания нефтепродуктов в почвах в различных странах зависит как от характера региональной загрязненности среды, так и от эколого-географических условий, облегчающих или затрудняющих самоочищение среды. Например, в Нидерландах в качестве исходного уровня для оценки загрязненности почв принята система "фоновых уровней", представляющая собой региональный фон содержания токсических элементов и веществ, характерных для территории Нидерландов.

Фоновые уровни загрязняющих веществ в Нидерландах приняты как

минимальные для оценки загрязнения почв и грунтовых вод (сигнальный уровень I). Кроме того, приняты еще два уровня для оценки степени загрязнения, в зависимости от которых необходимо проведение тех или иных мероприятий по охране природной среды. Сигнальный уровень II - повышенное загрязнение, в этом случае необходимы наблюдения за динамикой загрязнения, установление и устранение причины загрязнения. Сигнальный уровень III - высокое загрязнение: необходима срочная очистка почв и грунтовых вод.

Фоновое содержание органических загрязняющих веществ для почв дифференцировано в зависимости от общего содержания гумуса в почве. Программа геолого-экологического картирования России, опираясь на нормативы, принятые в Нидерландах, рекомендовала следующие критерии нормирования нефтепродуктов в почвах:

- допустимые уровни - до 50 мг/кг,
- умеренно опасные и опасные от 50-100 до 100-1000 мг/кг,
- чрезвычайно опасные выше 1000- 5000 мг/кг.

Почвы и грунты считаются загрязненными, когда концентрация нефтепродуктов достигает в них такой величины, при которой начинаются негативные экологические изменения в почвенной экосистеме: происходит изменение морфологии, водно-физических свойств почв, создается опасность загрязнения подземных и поверхностных вод в результате вымывания нефтепродуктов из почвы или грунта и их растворения в воде, гибнут почвенные животные, падает продуктивность или наступает гибель растений. Поэтому полезно также упомянуть ряд работ, оценивающих токсический эффект нефтепродуктов при поступлении их в почву. При экспериментальном изучении влияния тяжелой фракции нефтепродуктов на биологическую активность почв выявлено, что активность почвенных ферментов снижается при дозе нефтепродуктов 100 мг/кг почвы (Осипова, Сеидов, 1982). По оценке Локкарда с соавторами (Lockard et al., 1982), токсический эффект нефти отмечается при содержании выше 2 %. В результате исследования самоочистительного потенциала почв выявлено, что самоочищение угнетается при содержании нефтепродуктов в почве от 500 мг/кг и выше.

Суммируя приведенные данные, можно опираться на следующие примерные показатели: концентрации нефтепродуктов в почвах до 100 мг/кг являются фоновыми, экологической опасности для среды они не представляют. Концентрации от 100 до 500 мг/кг можно считать повышенным фоном. Нефтепродукты в таких количествах активно утилизируются микроорганизмами или вымываются дождевыми потоками без вмешательства человека. Загрязненными почвами можно считать почвы,

содержащие более 500 мг/кг нефтепродуктов. При этом содержания от 500 до 1000 мг/кг относятся к умеренному загрязнению, от 1000 до 2000 - к умеренно опасному загрязнению, от 2000 до 5000 мг/кг к сильному, опасному загрязнению, и свыше 5000 мг/кг к очень сильному загрязнению, подлежащему санации (Пиковский, 1993).

Таким образом, вопрос нормирования нефтепродуктов в почвах пока еще находится на стадии решения. Определение предельно допустимых концентраций нефтепродуктов в почвах, в отличие от нормирования многих неорганических загрязнителей, требует эколого-географического подхода, учитывающего все разнообразие природного потенциала конкретной территории. Имеющиеся показатели по нормированию нефтепродуктов и полициклических ароматических углеводородов в почвах могут быть использованы как ориентировочные для той или иной почвенной зоны и уровнями, к достижению которых направлены усилия по рекультивации нефтезагрязненных почв. Причем, следует иметь в виду, что во всех природных зонах постоянно идут естественные процессы самоочищения почв от нефтепродуктов.

1.5.1. Фотометрическое определение нефтепродуктов с помощью прибора ФЭК-56М

Порядок выполнения работы

Подготовить прибор ФЭК-56М к работе. Определить на ФЭК-56М оптическую плотность (или коэффициент пропускания) каждой из десяти калибровочных пробирок, используя кюветы на 20 мл и синий светофильтр (№ 3 на рукоятке). В контрольную кювету влить поочередно, начиная с самой прозрачной, все десять исследуемых образцов нефтепродуктов. На основании полученных данных построить калибровочный график, откладывая по горизонтальной оси (ось X) известные концентрации, а по вертикальной оси (ось Y) – полученные значения оптической плотности (или коэффициента пропускания). Исходные данные для построения графика представлены в табл. 10.

Таблица 10

Исходные данные для построения калибровочного графика

Номер пробирки с калибровочным раствором в штативе	Концентрация нефтепродукта в калибровочном растворе, мг/мл	Оптическая плотность (или коэффициент пропускания %) калибровочного раствора
1	0,0001	
2	0,0005	
3	0,001	
4	0,005	
5	0,01	
6	0,05	
7	0,1	
8	0,5	
9	1,0	
10	5,0	

Налить в кюветы исследуемые растворы. Определив для каждой пробы оптическую плотность (или коэффициент пропускания) раствора, по калибровочной кривой найти соответствующие значения концентрации нефтепродуктов, мг/мл.

1.5.2. Определение бенз(а)пирена с помощью установки для высокоэффективной жидкостной хроматографии «Люмахром»-«Флюорат»

Определение полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Весьма часто для определения ПАУ, в том числе бенз(а)пирена в водах и почвах используют жидкостную хроматографию. При необходимости одновременного определения средне- и малолетучих ароматических углеводородов обычно выбирают обращенно-фазовую высокоэффективную жидкостную хроматографию.

Вследствие уникальных свойств и широкой доступности октадецилсиликагелевых (ОДС) обращенных фаз большинство исследований ПАУ выполнено на этих фазах. С уменьшением длины цепи, привитого углеводородного радикала, значения коэффициента емкости быстро снижаются, что существенно усложняет анализ многокомпонентных смесей ПАУ. Так, в идентичных условиях (состав подвижной фазы, расход элюента, температура, размеры колонки) время удерживания ПАУ на колонке с Нуклеосилом С18 примерно вдвое больше, чем на Нуклеосиле С8. Считают, что молекулы ПАУ удерживаются на неполярной поверхности алкилсиликагеля за счет ван-дер-ваальсовых сил, причем прочность связи растет с увеличением длины боковой цепи. Сорбенты с привитыми

полярными группами также используются для разделения ПАУ. Радикалы алкил(арил)алканов, используемых для модификации поверхности сорбентов, содержат одну или несколько полярных групп (-NH₂, -NO₂, -OH, -CN и др.). Механизм удерживания ПАУ на сорбентах с привитыми полярными группами довольно сложен. Учитывается взаимодействие между π – электронной системой компонентов пробы и различными структурами полярной поверхности. Незамещенные ПАУ элюируются в порядке возрастания молекулярной массы. На полярной фазе, содержащей аминогруппы, удерживание ПАУ растет с увеличением количества ароматических ядер в молекуле. В отличие от колонок с гидрофобными силикагелями, на полярных фазах присутствие алкильных групп в молекулах ПАУ незначительно влияет на порядок удерживания, что позволяет использовать указанные фазы для предварительного фракционирования при анализе сложных смесей ПАУ. На практике чаще разделение ПАУ проводят на гидрофобных силикагелях, поскольку выше селективность разделения, лучше воспроизводимость результатов, а также наблюдается более длительный срок службы хроматографических колонок.

В варианте обращенно-фазовой хроматографии для разделения ПАУ чаще всего в качестве элюентов используют водно-спиртовые смеси (вода-метанол) и водно-ацетонитрильные смеси. Относительные времена удерживания для индивидуальных ПАУ сильно отличаются, поэтому чаще используют градиентный режим элюирования. Существует множество вариантов детектирования ПАУ: амперометрическое, флуоресцентное, ультрафиолетовое. Наиболее часто используется флуоресцентное детектирование ПАУ. ВЭЖХ в сочетании с флуоресцентным детектором является селективным и чувствительным методом определения ПАУ в природных образцах. Спектрофотометрический детектор в УФ и видимой области на диодной матрице полезен для количественного и качественного анализа ПАУ в почвенных образцах в нанogramмном диапазоне, в то время как флуоресцентный детектор рекомендован для анализа ПАУ в водных образцах в пикограммной области. Наивысшая чувствительность флуоресцентного детектора может быть получена только при оптимальных длинах волн возбуждения и флуоресценции индивидуальных ПАУ. Это возможно только при программировании этих длин волн во времени. После оптимизации всех индивидуальных параметров минимальный предел детектирования отдельных ПАУ в питьевой воде достигает уровня 0,5 пикограмм. Широко распространенные методики EPA рекомендуют определять нафталин, аценафтилен, аценафтен и флуорен при помощи ультрафиолетового детектора и использовать флуоресцентный детектор для определения всех остальных ПАУ. Определение ПАУ в объектах окружающей среды, особенно в водах и почвах, является важной проблемой практической аналитической химии. В

литературе много работ, посвященных определению ПАУ методом ВЭЖХ в водах и почвах. Трудности при проведении определения ПАУ ВЭЖХ связаны с необходимостью предварительной очистки экстрактов и принципиальными сложностями идентификации родственных по химической структуре изомерных соединений. При анализе образцов речных вод, поскольку они могут содержать примеси флуоресцирующих соединений, при относительных временах удерживания ПАУ предложено использование предварительного разделения фракций ПАУ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) и последующий анализ отдельных фракций ПАУ методом обращеннофазовой ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. В почвах и сложных природных смесях ПАУ для определения специфических изомеров ПАУ бывает необходимо использовать нормально-фазовый метод ВЭЖХ. Этот метод обеспечивает отделение и концентрирование изомеров, которые сложно определить в общей фракции ПАУ из-за низких концентраций или из-за относительно низкой чувствительности и селективности флуоресцентного детектирования. Описан метод разделения природного экстракта морских отложений на аминопропилсиликагеле. Эта предварительная стадия обеспечивает получение фракций, содержащих только изомерные ПАУ и алкилзамещенные изомеры. Фракции изомерных ПАУ анализируют методом обращенно-фазовой ВЭЖХ с флуоресцентным детектором. Таким образом, ВЭЖХ с использованием флуоресцентного и ультрафиолетового детекторов позволяет определять ПАУ в различных объектах.

Оптимизация условий регистрации флуоресценции бенз(а)пирена при помощи спектрофлуориметрического детектора

Подготавливают спектрофлуориметрический детектор к работе и помещают в кюветное отделение кварцевую кювету с раствором бенз(а)пирена. Устанавливают монохроматор возбуждения на длину волны 250 нм.

После запуска программного обеспечения в окне «Спектральные измерения» устанавливают следующие параметры: сканирование - «по регистрации», канал «флюориметрия», коррекция - «на опору», усреднение «50», чувствительность ФЭУ - «низкая».



Рис. 8. Жидкостной хроматограф «Люмахром» (справа) и установка детектирования «Флюорат 02-2М» (слева)

Регистрируют спектр флуоресценции раствора бенз(а)пирена массовой концентрации 50 нг/см^3 в диапазоне сканирования от 375 до 415 нм, шаг сканирования 1 нм, и находят его максимум в области 395 – 405 нм. Устанавливают режим сканирования «по возбуждению», монохроматор регистрации выставляют на длину волны, соответствующую зарегистрированному максимуму спектра флуоресценции и регистрируют спектр возбуждения в диапазоне сканирования от 230 до 270 нм. Остальные параметры выбирают аналогично. Определяют максимум спектра возбуждения флуоресценции. Найденные по значения длин волн, соответствующие максимумам спектров возбуждения и регистрации флуоресценции, используют при регистрации хроматограмм.

Подготовка стеклянной посуды: посуду для приготовления и хранения элюента и поверочных растворов моют только концентрированной серной кислотой (без применения других моющих средств), тщательно ополаскивают дистиллированной водой и сушат 15-30 мин при температуре 105°C .

Таблица 11

Параметры режима работы насоса «Люмахром»

Параметр	Значение
Насос «Люмахром Н 1730»	
Режим	Изократический
Верхний предел избыточного давления $P_{\text{макс}}$, МПа	10,0
Нижний предел избыточного давления $P_{\text{мин}}$, МПа	0
Начальное давление P_0 , МПа	1,0
Начальный расход (объемная скорость) подвижной фазы Q_0 , мм ³ /мин	1000
Конечное давление $P_{\text{кон}}$, МПа	0,5
Скорость сброса Q_P , мм ³ /мин	1000
Расход подвижной фазы при регистрации, мм ³ /мин	100
Спектрофотометрический детектор «Люмахром СФД 3220»	
Режим работы	Ручной
Длина волны, нм	252
Протокол обмена	1 (МультиХром)

Таблица 12

Параметры настройки детектора «Флюорат»

Параметр	Значение
Спектрофлуориметрический детектор «Люмахром СФЛД 2310 Флюорат-02-Панорама»	
Длина волны возбуждения, нм	250
Длина волны регистрации, нм	400
Чувствительность	Средняя
Длительность измерения	10
Интервал усреднения, с	1
Каналы	Флюориметрия
Коррекция	На опору

Параметры хроматографирования

Параметр	Значение
Колонка и подвижная фаза	
Колонка (длина/внутренний диаметр), мм	50/2,1
Состав подвижной фазы	Ацетонитрил – вода 4:1 (об.)
Расход подвижной фазы, мм ³ /мин	100
Объем дозирующей петли, мм ³	В соответствии с формуляром

Приготовление подвижной фазы (элюента).

Тщательно вымытый (см. выше) цилиндр вместимостью 250 см³ ополаскивают примерно 20 см³ ацетонитрила. Отмеряют с его помощью 200 см³ ацетонитрила и переносят в заранее подготовленную плотно закрывающуюся стеклянную емкость для постоянного хранения подвижной фазы. Этим же цилиндром отмеряют 50 см³ дистиллированной воды, выливают в ту же емкость и тщательно перемешивают.

Недопустимо использование резиновых, корковых и полимерных пробок (за исключением фторопластовых). Перед употреблением элюент выдерживают для дегазации не менее 4 часов либо проводят вакуумирование, поместив емкость с элюентом на ультразвуковую баню. Срок хранения в условиях, исключающих испарение компонентов смеси – 6 месяцев.

Приготовление раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле массовой концентрации 1 мкг/см³

При помощи градуированной пипетки номинальной вместимостью 1 см³ переносят 0,5 см³ стандартного образца состава раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле с номинальным значением массовой концентрации 200 мкг/см³ (действительное значение указано в формуляре) в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 100 см³, разбавляют до метки ацетонитрилом и перемешивают. Срок хранения раствора в холодильнике - 3 месяца. Действительное значение массовой концентрации бенз(а)пирена в растворе (C , мкг/см³) вычисляют по формуле:

$$C = C_0 V_0 / V_k , \quad (15)$$

где C_0 - действительное значение массовой концентрации стандартного образца состава раствора антрацена, мкг/см³;

V_0 - объем исходного раствора, использованный для приготовления данного раствора ($0,5 \text{ см}^3$);

V_k - объем приготовленного раствора (100 см^3).

Приготовление раствора бенз(а)пирена в подвижной фазе массовой концентрации 50 нг/см^3

В мерную колбу вместимостью 50 см^3 с притертой пробкой при помощи градуированной пипетки номинальной вместимостью 5 см^3 помещают $2,5 \text{ см}^3$ раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле массовой концентрации 1 мкг/см^3 , разбавляют до метки подвижной фазой и перемешивают. Этот раствор используют в день приготовления. Действительное значение массовой концентрации бенз(а)пирена в растворе ($C_2, \text{ нг/см}^3$) вычисляют по формуле:

$$C_2 = 1000 \cdot C_1 V_1 / V_k, \quad (16)$$

где V_1 - объем промежуточного раствора бенз(а)пирена массовой концентрации $C_1, \text{ мкг/см}^3$, использованного для приготовления данного раствора ($2,5 \text{ см}^3$);

V_k - объем приготовленного раствора (50 см^3);

1000 - коэффициент согласования размерности единиц массы.

Пример обработки хроматограмм

Для нахождения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа необходимо распечатать листинг хроматограммы, выбрав масштаб по оси Y таким образом, чтобы вертикальный размер распечатки визуально не превышал ширину шумовой дорожки более чем в 5-7 раз. При распечатке хроматограмм поверочных растворов не обращают внимания на то, что пик рабочего вещества при этом «срезается».

На рис. 9 и 10 приведены примеры нахождения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа Δ_{hi} при использовании флуориметрического и спектрофлуориметрического детекторов.

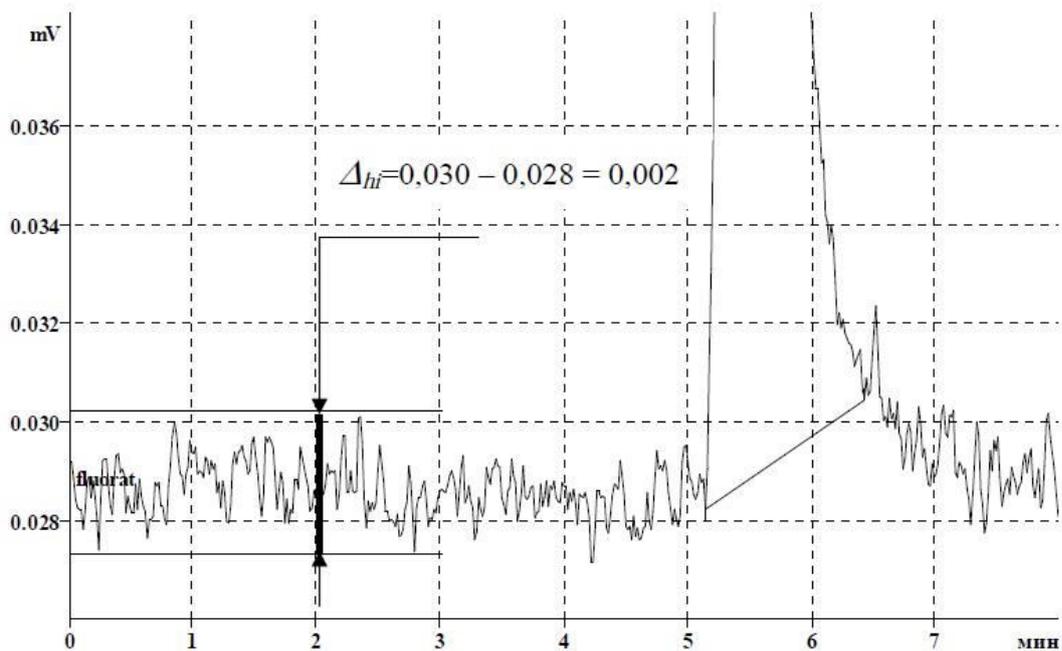


Рис. 9. Пример нахождения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала флуориметрического детектора

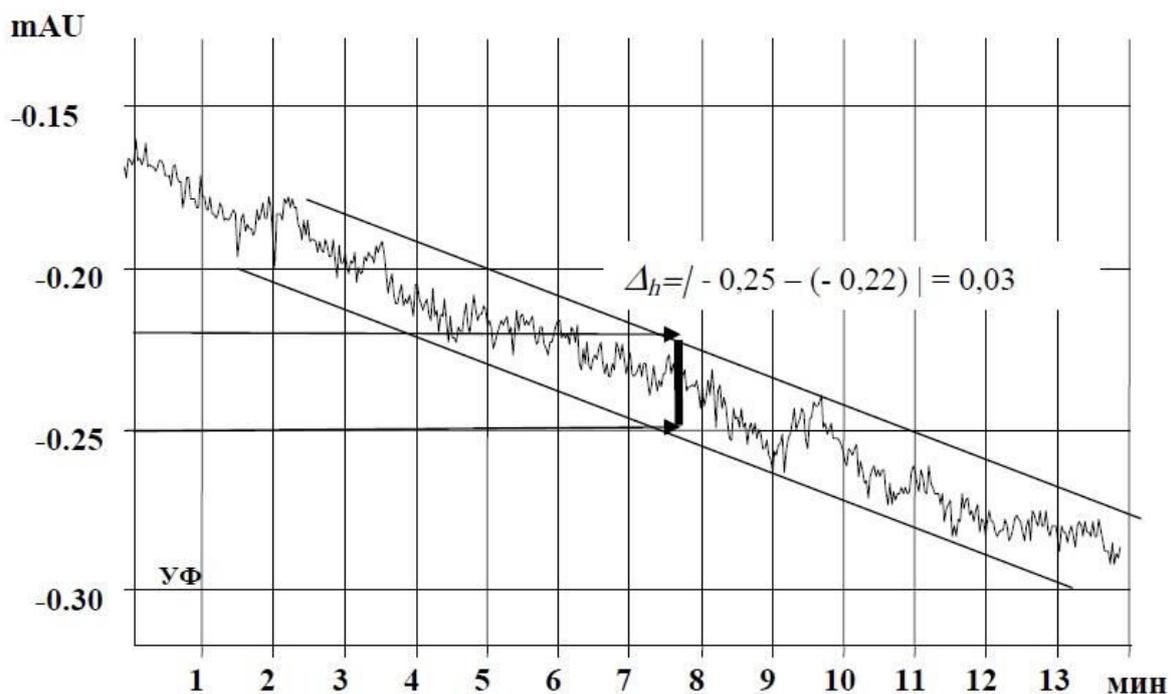


Рис 10. Пример нахождения уровня флуктуационных шумов нулевого сигнала хроматографа Δ_{fl} при использовании спектрофотометрического детектора

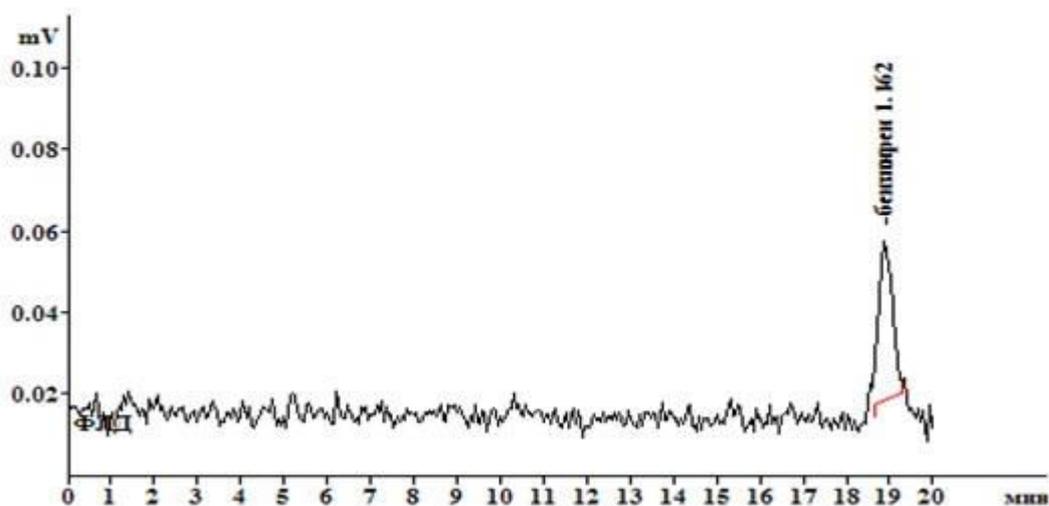
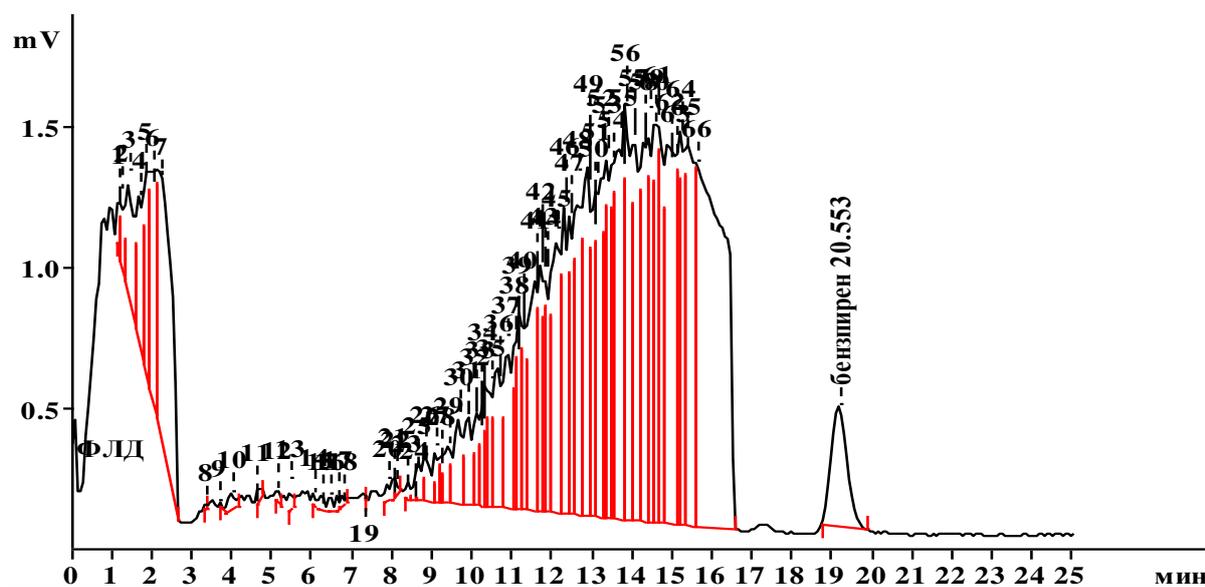


Рис. 11. Пример хроматограммы 20 мкл градуировочного раствора бенз(а)пирена в ацетонитриле с содержанием 1 нг/см^3 (Колонка (150x4,6мм) Mightysil RP-18; подвижная фаза: (75:25) ацетонитрил-вода; детектор — флуоресцентный)



Контрольные вопросы и задания

1. Каковы нормативы содержания нефтепродуктов и бенз(а)пирена в почве? Какой из этих компонентов обладает бóльшей токсичностью?
2. Высокоэффективная жидкостная хроматография. Основные принципы и назначения метода. Назовите ее преимущества и недостатки.
3. Пользуясь рис. 11, проведите оценку уровня загрязнения бенз(а)пиреном образца почвы, хроматограмма которого приведена на рис. 12.

Библиографический список

1. <http://ros-pipe.ru/clauses/fiziko-khimicheskie-svoystva-nefteproduktov/>
2. ПНД Ф 16.1:2.21-98. Методика измерений массовой доли нефтепродуктов фотометрическим методом.
3. ПНД Ф 14.1:2.4.186-02 Методика измерения массовой концентрации бенз(а)пирена с использованием жидкостного хроматографа «Люмохром».

2. ПРИМЕНЕНИЕ ФХМА ПРИ АНАЛИЗЕ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОХРАНЫ ЗДОРОВЬЯ НАСЕЛЕНИЯ

Рассмотрение результатов анализа обобщенных показателей качества окружающей среды, моделирование урбанизированных экосистем и комплексная оценка качества окружающей среды приводят к необходимости выработки рекомендаций по контролю, мониторингу и управлению качеством окружающей среды, мониторинга в области экологического контроля.

Современное видение экологии как науки, обсуждение ее главных проблем и задач, а также развитие основных направлений общей и прикладной экологии и экологической химии приводят к необходимости поиска источников и оценки масштабов загрязнения окружающей среды вследствие хозяйственной деятельности человека.

Уже в течение длительного периода организационная структура экологического мониторинга и контроля, методы оценки техногенного воздействия на окружающую среду, а также методы оценки состояния и качества компонентов природной среды предусматривают создание аналитических схем, отображающих развитие событий, приводящих к возникновению чрезвычайных экологических ситуаций.

Новые значения приобрели такие понятия: риск, теория риска, безопасность, рискология, социально-биологическая система, устойчивое развитие. Расширение значений этих терминов произошло благодаря

внедрению новых методов оценки экологической опасности.

Видение проблемы в целом и возможные пути решения теоретических и прикладных задач по некоторым из обозначенных направлений зависят от таких понятий как восприятие риска, оценка риска и обеспечение экологической безопасности.

Современный взгляд на проблему экологического риска заключается в том, что существуют теоретические и практические аспекты концепции риска. Особое внимание уделяется вопросам оценки и измерения риска. Многочисленные подходы к решению этой проблемы, а так же существование достаточно большого количества методов оценки риска приводят к тому, что на практике сложно пользоваться этими методами для качественной и количественной оценки риска, моделировать и прогнозировать развитие рискованных ситуаций с целью выработки оптимальных решений.

В отдельных, важных для практики случаях существуют специальные способы решения этих задач. Достаточно сказать, что подробно рассмотрены вопросы теории и практики управления экологическими рисками как в общем плане, так и при осуществлении некоторых конкретных видов деятельности. Описаны схемы, этапы, шаги и процедуры, связанные с планированием мероприятий по управлению экологическими рисками, направленными на снижение их уровня. Удовлетворительно описываются климатические и гидрологические риски, методы их исследования и способы оценки, дан анализ и метод оценки техногенных рисков на примере аварийных разливов нефти. Но в то же время остаются не изученными другие многочисленные случаи влияния на окружающую среду и в первую очередь непосредственно на здоровье людей, чрезвычайных экологических ситуаций, связанных с превышением ПДК веществ.

Особую роль в XXI веке играет обеспечение глобальной экологической безопасности, а следовательно оценки экологического риска в планетарных масштабах. В современных обстоятельствах тревоги за общественное благосостояние появился особый интерес к футурологическим предсказаниям, например типа «ноосфера как будущая сфера разума» (В.И.Вернадский,1943). Представляемые Вернадским знания о ноосфере не могут быть оценены в системе традиционных измерителей научного мировоззрения. К числу таковых относится методологическое обобщение Вернадского установочного типа: «Реально это единство человека, его отличие от всего живого, новая форма власти живого организма над биосферой, бóльшая его независимость, чем всех других организмов от её условий, является основным фактором, который, в конце концов, выявился в геологическом эволюционном процессе создания ноосферы». «Единство человека», под которым Вернадский понимает целостный приоритет человеческого

фактора в биосфере, показывает, что автор концепции не расширяет поле академической науки о человеке – антропологии на естествознание, а имеет в виду особое качество человека – человека как духовную категорию, как носителя и создателя научной мысли.

Так же распространенной стала догма о социальном государстве в виде будущего человечества в требуемом спасительном «ноосферном» ракурсе, и привлечение такого авторитета, как Вернадский в качестве научного обоснования. Однако, эта историческая правда может быть и полезной, если к ней подойти как к реальному опыту и историческому уроку.

Проблема современности состоит в том, чтобы *Homo sapiens* – основатель ноосферы – осуществлял свою миссию руководствуясь не техническими законами, а исключительно законом живой жизни, своими собственными потребностями. И тогда и таким способом человек реализует свою планетарную миссию геологической силы планеты. Должно быть очевидным, что в свою ноосферу как обитель знания, Вернадский не допускает техносферу, где знания выступают против сознания, и самым активным протестантом здесь является *Homo sapiens* – хозяин ноосферы.

Существующие виды глобальных климатических рисков, связанных с высокой активностью антропогенных источников, поставляющих примеси в окружающую среду, вызвали необходимость разработки методов их мониторинга, оценки и прогноза. Осознание этих рисков правящими кругами различных стран привело к подписанию ряда международных документов, в конечном итоге ставящими цель по контролю и управлению экологических рисков в глобальном масштабе. Примером может служить принятие документа «Решение саммита Рио+20» (2012 г.):

- принять идею объединения земного человечества в космически значимую единую ноосферную цивилизацию как главное условие перехода к ноосферному обществу;
- предложить создание советов ноосферного развития при государственных органах власти в разных странах мира и при ООН;
- учитывая, что военные расходы стран мира (т. е. затраты на разрушение естественных основ жизни человечества) в 27 раз превышают затраты на решение экологических проблем;
- поддержать предложения Ноосферной духовно-экологической ассамблеи мира, одобренные на мировых саммитах: Форуме Народов Земли (Йоханнесбург, 2002), Всемирной выставке ЭКСПО-2005 (Япония, Нагоя, 2005), Втором Планетарном Конгрессе по правам биосферы (Бразилия, 2006) – о создании стабилизационного фонда "Живая Земля" с отчислениями не менее 1 % от военных бюджетов всех стран. Эти средства

использовать для ликвидации последствий разрушений планеты в результате военных конфликтов, хозяйственной деятельности человечества, смягчения и снижения последствий экологических катастроф, террористических актов и др.

Представленный документ демонстрирует, в каком состоянии на сегодняшний день находится экологическое сознание мирового сообщества, в плане кооперации действий ученых и правительств для снижения риска чрезвычайных ситуаций. Понятно, что без значительного внимания разработке новых показателей качества окружающей среды, научно-методических принципов построения экологического мониторинга, управления качеством и оценки качества окружающей среды, а так же экономических принципов обеспечения экологической безопасности, систем природоохранного управления невозможны какие-либо достижения в области оценки и управления качеством окружающей среды. Обобщение и систематизация в областях охраны окружающей среды, биологических наук, общей экологии, экологической химии, антропогенных факторов среды и приспособления к ним приводит к необходимости анализа методологических аспектов такой области знаний, как экологический риск.

Краткий обзор процесса менеджмента риска

Термины и определения понятий в области менеджмента риска определяются специальным стандартом. Для каждого понятия установлен один стандартизованный термин. Ниже приведены важнейшие перечисленные в этом стандарте русские и иноязычные стандартизованные термины на английском и французском языках (табл.12).

Менеджмент риска является ключевым процессом организации. Процесс менеджмента риска охватывает различные аспекты работы с риском - от идентификации и анализа риска до оценки его допустимости и определения потенциальных возможностей снижения риска посредством выбора и реализации соответствующих действий. Рекомендации по внедрению менеджмента риска могут быть применены к широкому диапазону действий, решений или процессов организации любого типа: государственной, общественной или частной, для группы или отдельного лица.

Стандартизо- ванный термин на русском языке	Стандартизо- ванный термин на английском языке	Стандартизо- ванный термин на французском языке	Значение термина
1	2	3	4
Событие	event	evenement	Возникновение специфического набора обстоятельств, при которых происходит явление.
Вероятность	probability	probabilite	Мера того, что событие может произойти. Математическое определение вероятности: "действительное число в интервале от 0 до 1, относящееся к случайному событию".
Риск	risk	risque	Сочетание вероятности события и его последствий. Термин "риск" обычно используют только тогда, когда существует возможность негативных последствий.
Источник	source	source	Объект или деятельность с потенциальными последствиями.

1	2	3	4
Критерии риска	risk criteria	criteres de risque	Правила, по которым оценивают значимость риска. Критерии риска могут включать в себя сопутствующие стоимость и выгоды, законодательные и обязательные требования, социально-экономические и экологические аспекты, озабоченность причастных сторон, приоритеты и другие затраты на оценку
Менеджмент риска	risk management	gestion du risque	Скоординированные действия по руководству и управлению организацией в отношении риска. Обычно менеджмент риска включает в себя оценку риска, обработку риска, принятие риска и коммуникацию риска
Система менеджмента риска	risk management system	systeme de gestion du risque	Набор элементов системы менеджмента организации в отношении менеджмента риска

Продолжение табл.14

1	2	3	4
Осознание риска	risk perception	perception du risque	Набор ценностей и озабоченностей, в соответствии с которыми причастная сторона рассматривает конкретный
Коммуникация риска	risk communication	Communication relative au risque	Обмен информацией о риске или совместное использование этой информации между лицом, принимающим решение, и другими причастными сторонами. Информация может касаться существования, природы, формы, вероятности, тяжести, приемлемости, мероприятий или других аспектов риска
Оценка риска	risk assessment	appreciation du risque	Общий процесс анализа риска и оценивания риска
Анализ риска	risk analysis	analyse du risque	Систематическое использование информации для определения источников и количественной оценки риска.

1	2	3	4
Идентификация риска	risk identification	identification des risque	Процесс нахождения, составления перечня и описания элементов риска.
Идентификация источников	source identification	identification des sources	Процесс нахождения, составления перечня и описания источников.
Количественная оценка риска	risk estimation	estimation du risque	Процесс присвоения значений вероятности и последствий риска. Количественная оценка риска может учитывать стоимость, выгоды, интересы причастных сторон и другие переменные, рассматриваемые при оценивании риска
Оценивание риска	risk evaluation	evaluation du risque	Процесс сравнения количественно оцененного риска с данными критериями риска для определения значимости риска. Оценивание риска может быть использовано для содействия решениям по принятию или обработке риска.

1	2	3	4
Управление риском	risk control	maitrise du risque	<p>Действия, осуществляемые для выполнения решений в рамках менеджмента риска.</p> <p>Управление риском может включать в себя мониторинг, переоценивание и действия, направленные на обеспечение соответствия принятым решениям</p>
Оптимизация риска	risk optimization	optimisation du risque	<p>Процесс, связанный с риском, направленный на минимизацию негативных и максимальное использование позитивных последствий и, соответственно, их вероятности.</p> <p>Оптимизация риска зависит от критериев риска с учетом стоимости и законодательных требований. С точки зрения безопасности оптимизация риска направлена на снижение риска.</p>

1	2	3	4
Снижение риска	risk reduction	reduction du risque	Действия, предпринятые для уменьшения вероятности, негативных последствий или того и другого вместе, связанных с риском
Предотвращение риска	risk avoidance	refus du risque	Решение не быть вовлеченным в рискованную ситуацию или действие, предупреждающее вовлечение в нее. Решение может быть принято на основе результатов оценивания риска
Финансирование риска	risk financing	financement du risque	Предусмотрение финансовых средств на расходы по обработке риска и сопутствующие затраты. В некоторых отраслях финансирование риска относится только к субсидированию финансовых последствий, связанных с риском

1	2	3	4
Перенос риска	risk transfer	transfert du risque	<p>Разделение с другой стороной бремени потерь или выгод от риска.</p> <p>Законодательные или обязательные требования могут ограничивать, запрещать или поручать перенос определенного риска.</p> <p>Перенос риска может быть осуществлен страхованием или другими соглашениями.</p> <p>Перенос риска может создавать новый риск или модифицировать существующий риск.</p> <p>Перемещение источника не является переносом риска</p>
Сохранение риска	risk retention	prise de risque	<p>Принятие бремени потерь или выгод от конкретного риска.</p> <p>Сохранение риска не включает в себя обработку риска в результате страхования или перенос риска другими средствами</p>
Принятие риска	risk acceptance	acceptation du risque	<p>Решение принять риск.</p> <p>Принятие риска зависит от критериев риска</p>

1	2	2	4
Остаточный риск	residual risk	risque residuel	Риск, остающийся после обработки риска
Допустимый риск	risk threshold	seuil de risque	Условие, на основе которого причастные стороны предпринимают действия, связанные с риском. Для каждого вида риска могут быть определены свой допустимый риск, категория риска и их комбинация

Рекомендации могут быть применены на всех стадиях жизненного цикла организации или проекта, при производстве продукции или использовании активов.

Процесс менеджмента риска является по своему характеру общим и не зависит от вида промышленного производства или сектора экономики, к которому принадлежит организация. Проектирование и реализация процесса и системы менеджмента риска зависят от потребностей организации, ее специфических целей, особенностей продукции и услуг, установленных процессов и методов.

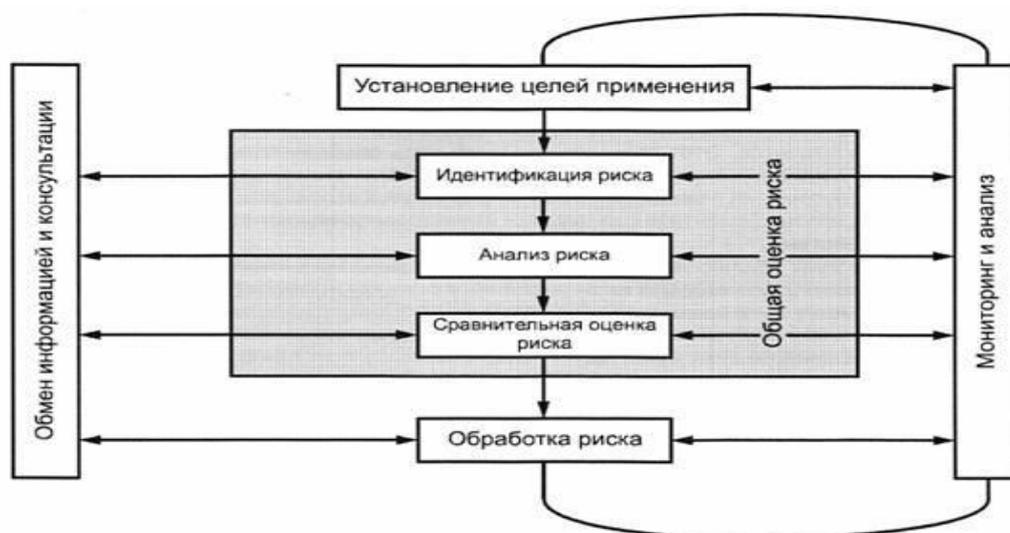


Рис. 13. Общая схема процесса менеджмента риска

Основные элементы процесса менеджмента риска приведены на рис.13. К основным элементам процесса менеджмента риска относят следующие:

- а) обмен информацией и консультации: должен быть установлен обмен информацией и консультации с внутренними и внешними причастными сторонами на каждой стадии процесса менеджмента риска по процессу в целом;
- б) установление целей: следует установить внешние и внутренние цели организации, а также цели в области менеджмента риска для осуществления остальных элементов процесса менеджмента риска. Следует установить критерии риска и определить структуру анализа риска;
- в) идентификация риска: следует идентифицировать, где, когда, почему, как и какие события могут нарушить, ухудшить, задержать или ускорить достижение целей;
- г) анализ риска: следует идентифицировать и оценить существующие средства управления. Должны быть определены последствия и вероятность возникновения каждого опасного события, а следовательно риск. В процессе анализа должен быть проведен анализ диапазона потенциальных последствий и формы их проявления;
- д) сравнительная оценка риска: необходимо сравнить полученные оценки риска с установленными критериями и рассмотреть баланс между возможными преимуществами и неблагоприятными результатами. Это позволяет принять решение о степени и характере обработки риска и соответствующих приоритетах.
- е) общая оценка риска: следует разработать и внедрить рентабельные стратегии и планы действий, которые должны быть направлены на увеличение доходов и уменьшение затрат при реализации возможных событий;
- ж) обработка риска: следует провести идентификацию набора вариантов обработки риска, оценку этих вариантов, а также подготовку и выполнение планов обработки риска;
- з) мониторинг и анализ: необходимо проводить мониторинг результативности всех стадий процесса менеджмента риска. Это важно для постоянного улучшения процесса менеджмента риска и деятельности организации в целом.

Для выявления влияния изменяющихся обстоятельств на установленные приоритеты в области менеджмента риска должен проводиться мониторинг риска и результативности обработки риска. Менеджмент риска может быть применен на многих уровнях организации. Он может быть применен на стратегическом, тактическом и операционном уровнях. Менеджмент риска может быть применен к конкретным проектам в помощь при принятии решений или для управления установленными областями риска.

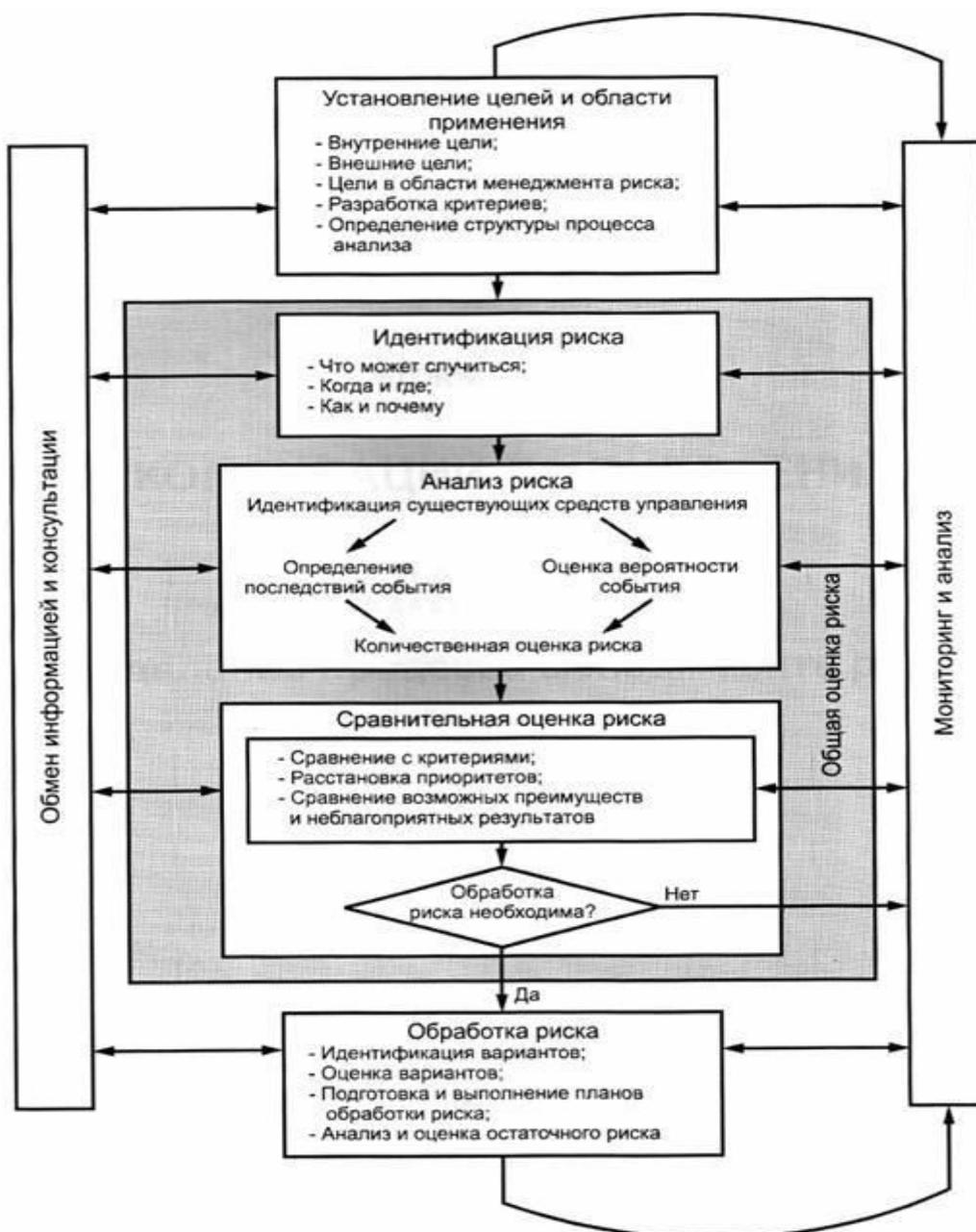


Рис. 14. Подробное описание процесса менеджмента риска

На каждой стадии процесса менеджмента риска записи следует поддерживать в рабочем состоянии и сохранять их, что позволит сделать принятые решения по менеджменту риска частью процесса постоянного улучшения.

Управление рисками обычно рассматривается как набор из четырех вариантов обращения с рисками, который включает: принятие риска, передачу риска, снижение риска и устранение риска.

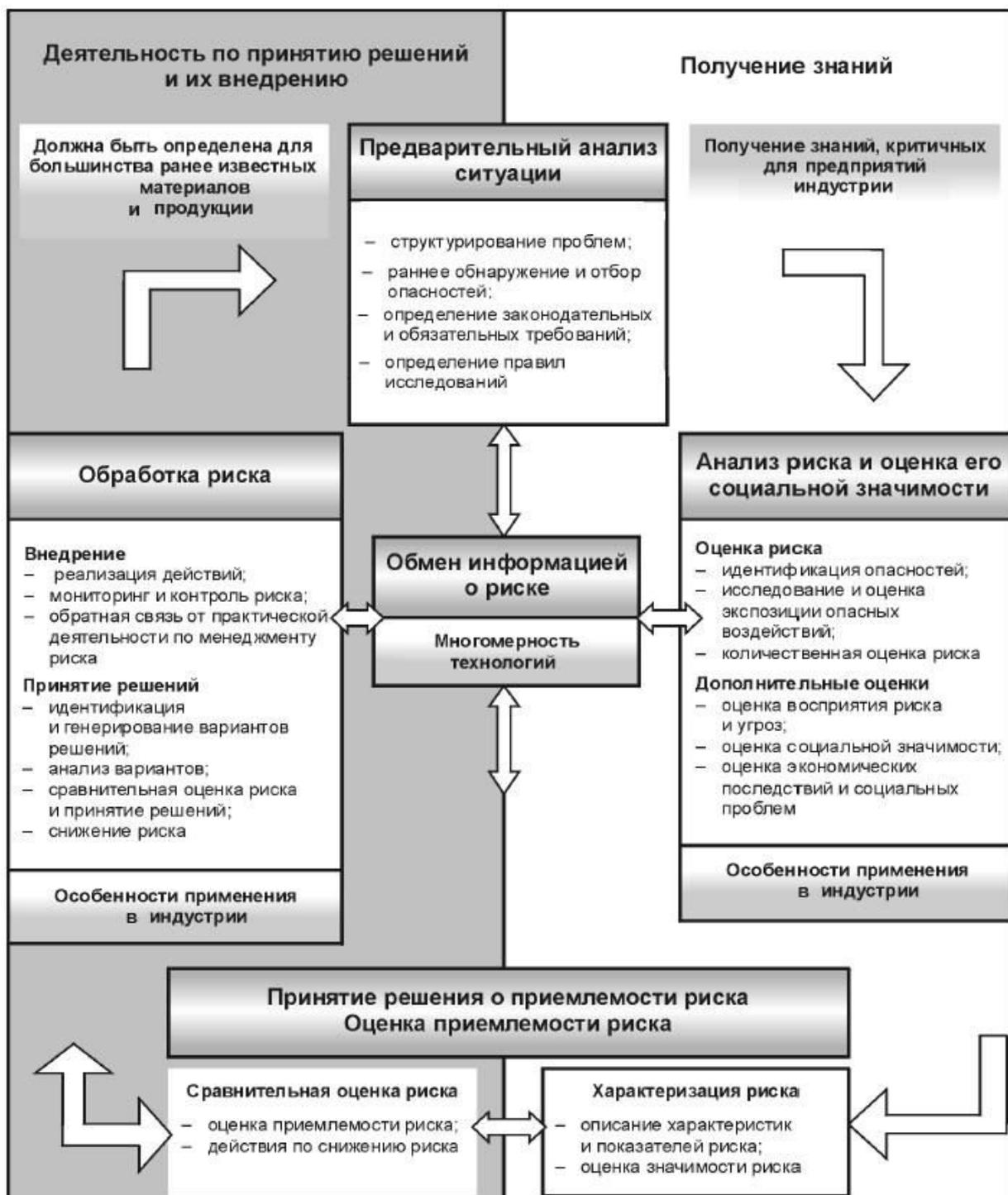


Рис. 15. Основные структуры менеджмента риска

Принятие риска. При таком варианте риск принимают или допускают, продолжая осуществлять свою обычную деятельность. Существуют допустимые риски, т.е. риски, не требующие дальнейших мер. Такие риски часто связаны с незначительными последствиями или даже маловероятны. Кроме того, могут существовать другие механизмы, позволяющие снизить риск до приемлемого уровня. Существует также три принципа, связанных с допустимыми или приемлемыми рисками:

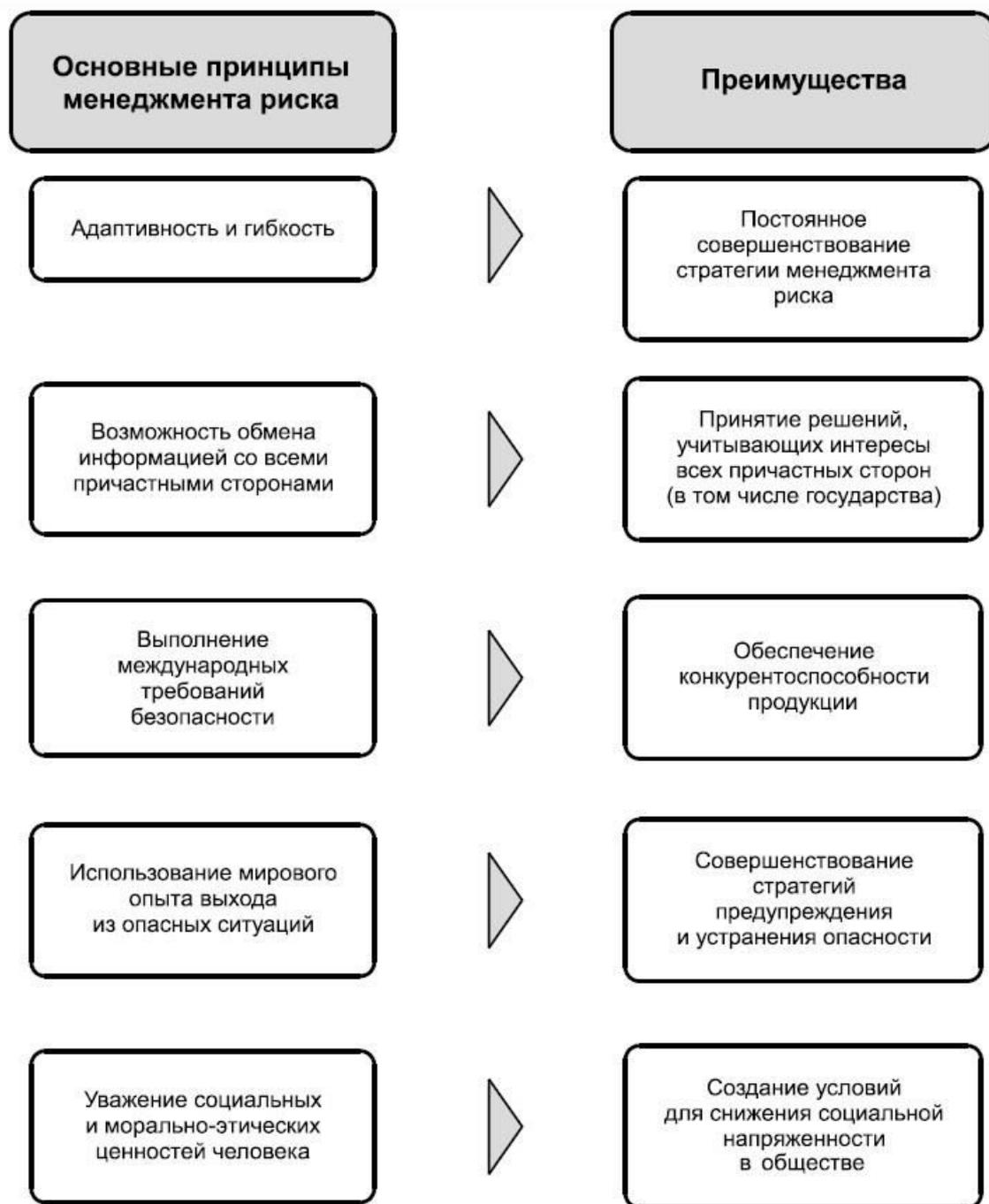


Рис. 16. Основные преимущества менеджмента риска

1. Должен существовать баланс между возможной степенью снижения риска и затратами на принятие мер по его снижению.
2. Риск должен быть допустим при соответствующем уровне контроля.
3. “Допускающий” руководитель должен подписать записку о мерах по управлению рисками как лицо, допускающее риск.

Риск может быть признан допустимым в случае, если затраты на его полное устранение слишком велики. Кроме того, риск может быть принят в

качестве допустимого в течение определенного периода времени. Передача риска. В некоторых случаях можно передавать риск, т.е. не устранить или снизить риск, а передать его другому “владельцу” или передать ответственность за него другой организации. Передача риска может осуществляться при помощи аутсорсинга (заключения договора на выполнение работ со сторонними организациями) и последующей передачи риска другой организации.

Снижение (или контроль) рисков. После анализа и рассмотрения рисков обычный путь к их смягчению – снижение рисков. Это можно просто определить как контроль рисков, т.е. осознание факта наличия определенного риска и рассмотрение возможностей управления этим риском. Часто первый этап включает определение того момента, когда риск снижен до допустимого уровня и дополнительных мер не требуется, т.е. когда риск становится допустимым. Это решение часто определяется тем, какое количество ресурсов необходимо для реализации плана по снижению риска. Необязательно полностью уничтожать риск – достаточно снизить его до допустимого уровня.

Устранение (или избежание) риска. Что касается работы с рисками, устранение риска, несомненно, является наиболее предпочтительным вариантом. Часто это определяется как альтернативный способ выполнения задачи, не связанный с рисками.

Понятие об экологическом риске

Экологический риск — вероятность возникновения отрицательных изменений в окружающей природной среде или отдалённых неблагоприятных последствий этих изменений, возникающих вследствие негативного воздействия на окружающую среду. Экологический риск может быть вызван чрезвычайными ситуациями природного, антропогенного и техногенного характера.

Федеральный закон от 10 января 2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» установил, что для защиты имущественных интересов юридических и физических лиц на случай возникновения экологически опасных ситуаций может осуществляться обязательное государственное экологическое страхование.

Оценка экологического риска

Оценка экологических рисков – выявление и оценка вероятности наступления событий, имеющих неблагоприятные последствия для состояния окружающей среды, здоровья населения, деятельности предприятий и вызванных за загрязнением окружающей среды, нарушением экологических требований, чрезвычайным ситуациями природного и техногенного характера.

Экологические аспекты хозяйственной деятельности предприятия

требуют принятия экологически ориентированных управленческих решений посредством определения возможных экологических рисков, оценки эколого - экономического последствий экологических рисков, учета общественного мнения, разработки мер по уменьшению и предотвращению экологических рисков.

Часто количественная оценка *экологических рисков*, связанных с деятельностью предприятия, затруднена, но понимание рисков позволит снизить их негативные последствия и оценить возможности развития проекта.

Экологический риск при осуществлении инвестиционного проекта, т.е. неопределенность, связанная с возможностью возникновения в ходе осуществления проекта неблагоприятных ситуаций и последствий, должен быть сведен к минимуму.

Приемлемый экологический риск – уровень, которого допустим, должен быть обоснован исходя из социально - экономических соображений.

Экологический риск от объекта является приемлемым, если ради выгоды, получаемой от эксплуатации объекта, общество готово пойти на этот риск.

Экологический риск не признается обоснованным, если он заведомо был сопряжен с угрозой для жизни многих людей, с угрозой экологической катастрофы или общественного бедствия.

Управление экологическими рисками

Управление рисками помогает выполнить оценку рисков, связанных с такой стратегией. После оценки рисков можно разработать соответствующую программу мероприятий по смягчению и минимизации рисков. Обычно проблемы возникают по причине недостаточного понимания рисков, связанных с хозяйственной деятельностью предприятия. Как отмечалось выше, экологические риски носят как внутренний, так и внешний характер, но в обоих случаях они вызывают сбои в функционировании предприятия, а ликвидация их последствий требует значительных затрат и ресурсов.

Экологический риск - можно определить как вероятность наступления события, имеющего неблагоприятные последствия для природной среды и вызванного негативным воздействием хозяйственной и иной деятельности, чрезвычайными ситуациями природного и техногенного характера. В сфере безопасности принимается за аксиому, что последствия риска носят исключительно негативный характер, в связи, с чем управление рисками направлено на предотвращение и смягчение вреда.

Управление экологическими рисками является центральным разделом стратегического управления в любой организации. Управление экологическими рисками направлено на определение возможных нарушений и рисков, которые необходимо устранить/минимизировать, а также на внедрение стратегий по работе с такими рисками.

Оценка рисков и управление рисками должны стать неотъемлемой частью процесса принятия решений. Предприятия, которые лучше оценивают экологическими риски, могут использовать более экономичные методы для борьбы с ними. Чтобы управление рисками было эффективным и осмысленным, оно должно стать неотъемлемой частью общей системы управления предприятием.

Управление экологическими рисками на предприятии может быть связано с различными задачами. Стратегия управления рисками должна обеспечивать выполнение следующих действий:

1. Выявление, количественная оценка, понимание и классификация всех экологических рисков, которым подвергается предприятие.
2. Снижение экологических рисков, которые не могут быть признаны приемлемыми.
3. Управление экологическими рисками на надлежащем уровне.
4. Обеспечение баланса между масштабами планируемых действий по устранению последствий экологического риска и степенью экологического риска.
5. Обеспечение последовательного подхода к управлению экологическими рисками.
6. Поддержка стандартизации практических методов работы.

В центре внимания эффективной системы управления экологическими рисками находится выявление рисков и работа с этими рисками. Задача управления экологическими рисками заключается в том, чтобы обеспечить максимальную устойчивость всех видов деятельности организации. Это повышает вероятность успеха и снижает как вероятность неудач, так неопределенность в отношении достижения общих целей организации.

Анализ и оценка экологических рисков

Упреждающий подход – важное свойство эффективного управления при реализации проекта. Стратегии предприятия – это действия и виды деятельности, которые необходимы для исключения риска или для снижения риска до приемлемого уровня. При реализации проекта требуется широкомасштабная программа упреждающих мероприятий. Для анализа и оценки экологических рисков необходимо определить наличие опасных факторов, причин и сценариев:

1. Определение и документальное оформление всех потенциальных опасных факторов.
2. Определение и документальное оформление опасных событий, причин и сценариев, которые могут повлиять на реализацию проекта (что и как может произойти).
3. Оценка уровня риска для каждого опасного фактора/сценария (функция вероятности и масштабов последствий).

4. Установление и документальное закрепление приоритетов для мероприятий в сфере управления рисками, на основании результатов анализа рисков.

Управление экологическими рисками в России

В настоящее время всё большее развитие управления экологическими рисками в России происходит в сферах связанных с выполнением требований нормативно-правовых актов. Российские природоохранные требования, рекомендуемые к применению для минимизации возможных экологических рисков при реализации проекта разделены на следующие блоки:

1. Охрана атмосферного воздуха
2. Охрана водных объектов
3. Использование и охрана недр
4. Использование и охрана земель
5. Использование и охрана земель
6. Обращение с отходами производства и потребления
7. Использование, охрана, защита, воспроизводство лесов
8. Использование и охрана объектов животного мира
9. Особо охраняемые природные территории
10. Санитарно-защитные зоны и зоны наблюдения
11. Зоны с особыми условиями использования территорий
12. Аварии и чрезвычайные ситуации
13. Производственный экологический контроль
14. Нормирование допустимого воздействия на окружающую среду
15. Плата за негативное воздействие на окружающую среду
16. Ответственность за нарушения в области охраны окружающей среды

Управление экологическими рисками в организации

В рамках процесса управления рисками работа с рисками представляет собой процесс выбора и осуществления мероприятий по смягчению рисков. Одним из основных элементов работы с рисками является контроль/смягчение рисков. Таким образом, считается, что процесс управления рисками состоит из 8 последовательных шагов:

1. Выявление
2. Изучение
3. Описание
4. Оценка/количественная оценка
5. Определение приоритетности
6. Работа с риском
7. Отчетность об остаточном риске
8. Мониторинг риска

Управление рисками рекомендуется осуществлять в виде совместной или централизованной деятельности, которая в рамках вышеизложенного процесса управления рисками призвана решать следующие задачи:

1. Выявление опасностей.
2. Выявление рисков и их “владельцев”.
3. Оценка рисков с точки зрения вероятности их возникновения и последствий.
4. Оценка приемлемости рисков.
5. Ранжирование мероприятий по управлению рисками в порядке приоритетности.
6. Разработка планов управления рисками.
7. Утверждение планов управления рисками для последующей реализации.
8. Мониторинг мероприятий по управлению рисками и управление их реализацией.

Начало разработки стратегии управления рисками требует простого, но эффективного процесса оценки, который необходим для того, чтобы лучше понять процесс.

Большинство организаций, приступающих к разработке стратегии управления рисками, используют простые системы, которые позволяют дать оценку в категориях, понятных персоналу. Часто в основе таких систем лежат такие категории, как:

- Высокий риск
- Средний риск
- Низкий риск

Такие системы приемлемы в качестве первоначальной методики оценки для разработки процесса управления экологическими рисками. В ходе анализа рисков чрезвычайно важно изучить природу риска и дать точное описание типа риска.

Обращение с экологическими рисками

Обращение с рисками включает в себя внедрение процессов, методов и инструментов, необходимых для борьбы с последствиями значимых для предприятия событий. Эффективность обращения с рисками измеряется той степенью, в которой риски удастся исключить или смягчить за счет реализации предложенных мер, направленных на обеспечение контроля рисков. Часто способы управления выявленными рисками определяются экономической эффективностью обращения с рисками, связанной с затратами на осуществление контроля в сравнении с ожидаемым положительным эффектом от снижения риска. Предлагаемые средства контроля следует измерять посредством сравнения потенциального экономического эффекта, который может быть достигнут в случае отказа от принятия мер, с затратами на принятие мер.

Затем – после выявления риска – следует определить затраты на реализацию мероприятий по смягчению риска. Их следует рассчитать довольно точно, так как эта величина быстро становится основным ориентиром для измерения экономической эффективности. Кроме того, следует рассчитать ожидаемые потери в случае отказа от принятия мер, и, сравнив результаты, руководство может принять решение о том, принимать или не принимать меры по контролю рисков.

Что касается соблюдения требований законодательства и нормативов, то в большинстве случаев здесь выбирать не приходится. Предприятию необходимо знать применимые к его деятельности законы и внедрить систему контроля, обеспечивающую выполнение соответствующих требований. Некоторая гибкость возможна лишь в редких случаях, когда затраты на снижение риска абсолютно несопоставимы с самим риском.

После сравнения затрат на мероприятия по смягчению риска с издержками отказа от принятия мер возможны четыре общепризнанных варианта действий по управлению каждым из выявленных рисков:

- Принять риск
- Передать риск
- Снизить риск
- Устранить риск.

После оценки и согласования мер и процедур по снижению риска их следует применить в работе предприятия.

Оценка вариантов обращения с экологическими рисками

Обращение с рисками является критически важным этапом процесса управления рисками. После выявления рисков необходимо применять формализованные процедуры обращения с рисками, с тем, чтобы проанализировать варианты мер по их смягчению. Многие руководители, которые рассматривают возможность реализации стратегии управления рисками, часто считают, что этот процесс требует значительных затрат. Это неверное представление, поскольку многие риски можно принять, если их смягчение является нецелесообразным. Кроме того, решение, позволяющее смягчить риск, необязательно должно быть дорогостоящим. Разработка процедур во многих случаях является подходящим способом внедрения наилучших практических методов, а также приемлемым вариантом смягчения производственного риска, не требующего значительных капиталовложений.

Ранжирование экологических рисков по приоритетности

При ранжировании рисков по приоритетности рассматривают все решения, принятые в процессе работы с рисками. Рассматриваются все риски, которые были переданы, устранены, допущены или отнесены к категории приемлемых. Формальная количественная оценка рисков помогает

ранжировать риски по приоритетности, но часто у каждого объекта есть свои приоритеты.

Контрольные вопросы и задания

1. Охарактеризуйте понятие «риск» с точки зрения охраны окружающей среды.
2. Каковы современные подходы к недопущению и преодолению последствий экологических бедствий?
3. Какова роль международного сообщества, отдельных государств, производственных предприятий и индивидуумов в формировании экологических рисков?
4. Что, на ваш взгляд, может дать для снижения экологических рисков широкое внедрение новых методов физико-химического анализа?
5. Подготовьте литературный обзор на тему: «Новейшие технологии и экологический риск в XXI веке».

Библиографический список

1. Международная научная конференция на тему: «Владимир Иванович Вернадский и Лев Николаевич Гумилев: Великий синтез творческих наследий» (Посвящается 100-летию со дня рождения Л.Н.Гумилева и грядущему 150-летию со дня рождения В.И.Вернадского) // Научный электронный архив.
URL: <http://econf.rae.ru/article/6991> (дата обращения: 08.09.2014).
2. Основные принципы менеджмента риска. ГОСТ Р 54617.1—2011.
3. Менеджмент риска. Термины и определения РФ ГОСТ Р 51897-2002.
4. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. ГОСТ Р ИСО 9000-2001.
5. Статистические методы. Вероятность и основы статистики. Термины и определения. ГОСТ Р 50779.10-2000 (ИСО 3534-1-93).
6. Менеджмент риска. Рекомендации по внедрению. Р 50.1.069-2009, Р 50.1.069-2009, Р 50.1.070-2009- М.: Стандартинформ, 2010.
7. Федеральный закон № 184-ФЗ. О техническом регулировании.
8. Стандартизация в Российской Федерации. ГОСТ Р 1.0-2004.
9. Музалевский А. А., Карлин Л. Н. Экологические риски: теория и практика.- СПб.: РГГМУ, 2011. - 448 с.
10. Музалевский А.А. Экология : учеб. пособие. - СПб. : РГГМУ, 2008. – 603 с.
11. Потапов А. И. и др. Мониторинг, контроль и управление качеством окружающей среды : науч. и учеб.-методич. справ. пос. В 3-х ч. Ч. 3. Оценка и управление качеством окружающей среды.- СПб.: РГГМУ, 2005.-597 с.

12. Музалевский А. А., Воробьев О. Г., Потапов А. И. Экологический риск: учеб. пособие.- СПб.: СЗТУ. 2001. - 109 с.
13. Потапов А.И. и др. Мониторинг, контроль, управление качеством окружающей среды Ч 2. Экологический контроль- М.: Экология, 2004.- 290 с.
14. Гидрометеорологические риски / Л. Н. Карлин и др.. СПб. : РГГМУ, 2008.- 282 с.

3. ПРИМЕРЫ ОЦЕНКИ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ

Оценка экологических рисков – выявление и оценка вероятности наступления событий, имеющих неблагоприятные последствия для состояния окружающей среды, здоровья населения, деятельности предприятия и вызванного загрязнением окружающей среды, не выполнением экологических требований, чрезвычайными ситуациями природного и техногенного характера. Оценка экологического риска может быть проведена на основании имеющихся научных и статистических данных об экологически значимых событиях, катастрофах, о вкладе экологического фактора в состояние санитарно-экологического благополучия населения, о влиянии загрязнения окружающей среды на состояние биоценозов и др. Таким образом, возможны два способа оценки экологических рисков:

- экспертная оценка
- статистическая оценка на основании опыта исследования.

Экспертная оценка

Очень упрощенно воздействие на окружающую среду может быть оценено учетом следующих факторов по **формуле расчёта экологического риска**:

$$R_{\text{э}} = R_{\text{т}} + R_{\text{в}} + R_{\text{ж}} + R_{\text{тв}}, \quad (17)$$

где

$R_{\text{т}}$ – технологическое воздействие на окружающую среду;

$R_{\text{в}}$ – воздействие на окружающую среду воздушных выбросов;

$R_{\text{ж}}$ – воздействие на окружающую среду жидких сбросов;

$R_{\text{тв}}$ – воздействие на окружающую среду твёрдых отходов.

Существует автоматизированная система управления природопользованием и экологией - АСУ ЭКОЮРС «ISO 14001», где применяется *формула для расчета экологических рисков*, связанных с невыполнением экологических требований:

$$R_3 = N_1 \times N_2 \times N_3 \times 100\% / n, \quad (18)$$

где

R_3 - экологический риск организации;

N_1 - количество не соблюдаемых экологических требований;

N_2 - индекс общего количества применимых экологических требований;

N_3 - индекс наибольшей санкции (сумма штрафов) по КоАП РФ за несоблюдаемые экологические требования;

n - общее количество экологических требований, применяемых к деятельности организации.

В АСУ ЭКОЮРС «ISO 14001» приняты *категории экологического риска*. В зависимости от санкции (суммы штрафа) по КоАП РФ, которая возможна при выявлении и фиксации нарушений законодательных экологических требований, выделяют 6 категорий экологического риска:

1-я категория – предел максимальной санкции равен 10 000 руб.

2-я категория – предел максимальной санкции – 50 000 руб.

3-я категория – предел максимальной санкции – 100 000 руб.

4-я категория – предел максимальной санкции – 500 000 руб.

5-я категория – предел максимальной санкции – 1 000 000 руб.

6-я категория – максимальная санкция – административное приостановление деятельности.

Статистическая оценка на основании опыта исследования

Учреждения и организации, в ведении которых находятся централизованные системы хозяйственно-питьевого водоснабжения и водопроводы, используемые одновременно для хозяйственно-питьевых и технических целей, постоянно контролируют качество воды водопровода в местах водозабора, перед поступлением в сеть, а также в распределительной сети.

Для расчета *платы за сброс сточных вод и загрязняющих веществ сверхустановленных абоненту* применяются нормативы, утверждённые Постановлением Правительства Российской Федерации от 12.06.2003 №344 «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух

загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, размещение отходов производства и потребления» с учетом повышающего коэффициента индексации платы.

Концентрации химических веществ, присутствующих в воде в результате промышленного, сельскохозяйственного и бытового загрязнений, не должны превышать ПДК, утвержденных Министерством здравоохранения для воды водоемов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования по органолептическому и санитарно-токсикологическому признаку, а также норм радиационной безопасности. При обнаружении в воде таких химических веществ с одинаковым лимитирующим признаком вредности, сумма отношений обнаруженных концентраций в воде и их ПДК не должна быть более 1. Расчет ведется по формуле

$$\frac{C_1}{ПДК_1} + \frac{C_2}{ПДК_2} + \dots + \frac{C_n}{ПДК_n} \leq 1, \quad (19)$$

где C_1, C_2, C_n - обнаруженные концентрации, мг/дм³.

Плата за сброс сточных вод и загрязняющих веществ, сверх установленных абоненту нормативов сбросов определяется путем умножения соответствующих нормативов платы на величину превышения фактической массы сбросов загрязняющих веществ, суммирования полученных произведений по видам загрязнений и умножения полученной суммы на двадцатипятикратный коэффициент.

С 01.01.2014 вступил в законную силу раздел VII Правил «Порядок определения размера и порядка компенсации расходов организации **водопроводно-канализационного хозяйства (ВКХ)** при сбросе абонентами сточных вод, оказывающих негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения». Пунктом 118 указанного раздела Правил установлена обязанность абонентов компенсировать организации ВКХ расходы, связанные с негативным воздействием их сточных вод на работу централизованной системы водоотведения. Плата за негативное воздействие на работу централизованной системы водоотведения при сбросе в сточных водах загрязняющих веществ, сверх- установленных абоненту максимальных допустимых значений показателей и (или) концентраций определяется как

$$П = T \times V \times r, \quad (20)$$

где
П- плата;

T – тариф на водоотведение без учета налога на добавленную стоимость;
 V - объём сточных вод за период от обнаружения превышения до следующего отбора проб;
 r - коэффициент воздействия.

Коэффициент воздействия определяется соотношением:

$$r = (C - \text{ПДК}) / \text{ПДК}, \quad (21)$$

где

C - фактическая концентрация загрязняющего вещества,

ПДК - предельно допустимая концентрация загрязняющего вещества.

4. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ РИСК И ЗДОРОВЬЕ ЛЮДЕЙ

Бернард Коэн (Cohen B.L., 1990) предложил оценивать и сравнивать риски по величине, называемой *сокращением ожидаемой продолжительности жизни*. Эта величина, обозначаемая LLE (loss of life expectancy), показывает, на какой срок укорачивается в среднем жизнь индивидуума, подвергающегося данному риску. Преимущество ее использования состоит в наглядности — так, показатель смертности, выраженный величиной $1 \cdot 10^{-4}$, труднее для восприятия, нежели характеризующее тот же риск значение LLE , равное, к примеру, 20 дням. Методика расчета LLE предложена Б. Коэном, она основана на использовании детальных статистических данных США.

Использование величины сокращения ожидаемой продолжительности жизни может рассматриваться как частный случай использования понятия «риск». Действительно, значение LLE зависит от вероятности осуществления рассматриваемого опасного события (или состояния, или действия) - риска R и средней величины оставшейся жизни человека L , подвергающегося при этом риску:

$$LLE = R \cdot L. \quad (22)$$

Величина L играет, таким образом, роль последствий опасного события, действия или процесса. Угроза со стороны опасного события действует на ожидаемый остаток жизни в виде соответствующей вероятности. Если, например, 40-летний житель некоторой страны, средняя продолжительность жизни в которой составляет 70 лет, подвергается риску смерти от какого-либо заболевания, оцениваемому в 1%, то теоретическое сокращение его жизни LLE , будет равно $0,01 \cdot 30 = 0,3$ года. Формулу (22) можно переписать в виде:

$$LLE = R(T_m - T_{cp}), \quad (23)$$

где

LLE – сокращение ожидаемой продолжительности жизни, лет;

R – риск воздействия неблагоприятного фактора;

T_m – средняя продолжительность жизни, лет;

T_{cp} – средний возраст, лет.

Так, например LLE в 1990 –е годы в США по гриппу составляла 0,36 года, по онкологическим заболеваниям 2,7 года, а по сердечно-сосудистым заболеваниям 5,8 лет.

Количественные оценки экологических рисков необходимы для ранжирования проблем, связанных со здоровьем людей и состоянием среды обитания, и принятия соответствующих мер. Такое ранжирование способствует выделению приоритетов при распределении средств, предназначенных на экологические мероприятия. Количественные оценки важны для сопоставления и сравнения различных рисков. Установлено, что большинство людей не может “уловить” различие двух индивидуальных рисков, оценки которых даются, например, в виде чисел $1 \cdot 10^{-4}$ и $1 \cdot 10^{-5}$. Поэтому столь серьезное внимание уделяется сравнительным оценкам. Их цель — научить специалистов мыслить в категориях риска.

Контрольное задание

В настоящее время нет единых государственных стандартов для расчета риска для здоровья населения. Поэтому в каждом отдельном случае исследователи пользуются формулами для расчета LLE , выведенными с учетом особенностей данной конкретной ситуации. Чаще всего применяют два подхода:

- статистический, то есть для вывода расчетных формул используют зависимость, полученную эмпирическим путем на основе опросов, анализа данных по заболеваемости и результатов мониторинга состояния объектов окружающей среды, в частности используют в качестве показателя кратность превышения ПДК веществ в воде, почве, в воздухе;
- эвристический, то есть формулу для расчета риска пишут исходя из того, что он является вероятностной величиной, зависящей от величины превышения ПДК. При этом используют опыт предыдущих исследований.

На практике для оценки сокращения ожидаемой продолжительности жизни часто эти два метода сочетают. В настоящее время широко применяют компьютерное моделирование. В приложении 1 к данному учебному пособию приведены сведения о заболеваемости среди населения северо-западной части Российской Федерации онкологическими расстройствами. Данный вид заболеваний является наиболее опасным последствием загрязнения окружающей среды и часто определяет величину LLE фактора. Ниже, в приложении 2, содержатся материалы ежегодных докладов об экологической ситуации Комитета по природопользованию Санкт-

Петербурга. Пользуясь этими источниками, проведите оценку LLE для населения Санкт-Петербурга под действием фактора риска – превышения фонового содержания в окружающей среде тяжелых металлов – железа, меди, цинка, марганца.

Для проведения исследования воспользуйтесь планом:

1. Составьте и заполните таблицу:

Таблица 15.

Максимальная кратность превышения ПДК железа, меди цинка и марганца в воде акватории р. Невы, во сколько раз, количество заболевших онкологическими болезнями в г. Санкт-Петербурге в 2010-2017 годах и коэффициенты их корреляции.

Максимальная кратность превышения ПДК в воде акватории р. Невы, за год (раз)	2010 год	2011 год	2012 год	2013 год	2014 год	2015 год	2016 год	2017 год	r_k
Fe									
Cu									
Zn									
Mn									
Число заболевших за год									-

2. По формуле (24) рассчитайте коэффициенты корреляции (соответствия) r_k между количеством заболевших (y в формуле (24)) и максимальной кратностью превышения ПДК (x в формуле (24)) или воспользуйтесь ресурсом <https://math.semestr.ru/corel/prim.php> :

$$r_n = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \quad (24)$$

3. Сравните полученные коэффициенты корреляции для железа, меди, цинка и марганца. Какой из них получился максимальным? Постройте графики зависимости числа заболевших за год от максимальной кратности превышения ПДК за год для каждого металла.

4. Если можно выбрать металл, для которого коэффициент корреляции максимальный, то рассчитайте для него канцерогенный (онкологический) риск здоровью людей в 2017 году по формуле:

$$R = C / (C + \text{ПДК}), \quad (25)$$

где R - канцерогенный риск по данному металлу;

C – максимальная концентрация данного металла в воде акватории р. Невы, в 2017 году, выраженная в величинах ПДК данного металла,

ПДК – предельно допустимая концентрация данного металла в открытом водоеме. При данном расчете она равна 1, поскольку также выражена в единицах ПДК. Откуда формула (25) приобретает вид: $R = C / (C + 1)$

5. Если несколько металлов имеют близкие значения r_k , то проведите расчет риска для совместного действия этих металлов на организм человека в 2017 году с помощью формулы:

$$R_{\text{общ}} = (C_1 + C_2 + \dots + C_n) / (C_1 + C_2 + \dots + C_n + \text{ПДК}_1 + \text{ПДК}_2 + \dots + \text{ПДК}_n), \quad (26)$$

где $C_1 + C_2 + \dots + C_n$ – концентрации соответствующих компонентов, выраженные в мг/дм³, ПДК для каждого из этих компонентов в мг/дм³.

6. Найдите в источниках из массмедиа среднюю продолжительность жизни и средний возраст для жителей Санкт-Петербурга и рассчитайте, используя полученные значения рисков и формулу (23) LLE в результате действия этих факторов на население.

7. С помощью методик из разделов настоящего пособия, приведенных выше, проведите исследование воды открытых водоемов в районе вашего проживания, работы, отдыха и пр. Определите содержание в них железа, меди, цинка и марганца. На основе полученных таким образом данных рассчитайте значение рисков для здоровья людей и LLE для населения данного района в результате превышения фонового содержания этих тяжелых металлов.

Библиографический список

1. ГОСТ 2874-82 Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством.
2. Ваганов П.А. Человек. Риск. Безопасность. – СПб.: Изд-во СПбГУ, - 2002. -160 с.
3. Ваганов П.А. Экологический риск.- СПб.: Изд-во СПбГУ, 1999.-96 с.
4. Алымов В.Т., Тарасова Н.П., Техногенный риск: Анализ и оценка: учеб. пособие. М.: Академкнига, 2005. – 118 с.

5. Биненко В.И., Донченко В.К., Растоскуев В.В. Риски и экологическая безопасность природно-хозяйственных систем. -СПб.,2012.- 353 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Сведения о количестве онкологических больных в России в 2010- 2017 году

Таблица 1. КОЛИЧЕСТВО БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ НОВООБРАЗОВАНИЯМИ, СОСТОЯВШИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2010 г.*

РЕСПУБЛИКА, КРАЙ, ОБЛАСТЬ	Находились под наблюдением на конец года		Из них 5 лет и более		Индекс накопления контингентов	Летальность, %
	абсолютное число	на 100 тыс. населения	абсолютное число	% к наход. под наблюдением		
РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ	62599	44,1	46366	74,1	19,6	1,4
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	3299	24,5	2310	70,0	22,1	2,4
Архангельская область	468	37,2	287	61,3	21,3	0,6
Вологодская область	796	65,5	540	67,8	31,8	1,6
Калининградская область	292	31,1	261	89,4	58,4	0,3
Гор. Санкт-Петербург	383	8,3	254	66,3	18,2	7,7
Ленинградская область	388	23,8	283	72,9	13,9	2,5
Мурманская область	100	11,9	68	68,0	14,3	1,0
Новгородская область	216	33,6	166	76,9	15,4	4,4
Псковская область	307	44,3	185	60,3	23,6	1,6
Республика Карелия	164	23,9	120	73,2	18,2	1,2
Республика Коми	185	19,4	146	78,9	37,0	2,6

*Состояние онкологической помощи населению России в 2010 году/ под ред. В.И.ЧИССОВА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ.- М.: МНИОИ им. П.А. Герцена, 2011. С. 45.

**Таблица 2. ПОКАЗАТЕЛИ ДИАГНОСТИКИ ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫХ
НОВООБРАЗОВАНИЙ (ЗНО), ВЫЯВЛЕННЫХ В 2011 г. ***

Республика, край, область	Зарегистриро- вано ЗНО (без учетных посмертно)	диагноз подтвержден морфологи- чески, %	из них					Летальность на первом году с момента уст. диагноза, %
			имели стадию заболевания, %					
			I	II	III	IV	не уста- новлена	
РОССИЯ	504595	85,8	23,9	25,9	21,8	21,3	7,1	27,4
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	46881	87,0	23,7	24,8	24,3	18,8	8,5	27,9
Архангельская область	4525	86,3	22,5	20,0	23,7	24,2	9,5	31,9
Вологодская область	4055	91,4	27,4	21,9	24,9	20,6	5,1	29,4
Калининградская область	3406	79,0	23,3	19,8	13,5	22,2	21,2	29,1
г. Санкт-Петербург	16437	85,6	20,0	27,2	30,1	12,9	9,8	26,1
Ленинградская область	5066	92,5	26,2	31,5	21,9	19,2	1,2	22,1
Мурманская область	2850	91,9	28,1	28,1	14,4	23,3	6,2	28,3
Новгородская область	2589	93,9	29,9	21,3	21,7	20,8	6,3	32,1
Псковская область	2770	86,6	24,5	23,8	24,5	26,3	0,9	28,9
Республика Карелия	2570	80,1	25,5	19,0	24,7	19,9	10,9	33,0
Республика Коми	2613	85,0	24,6	23,0	18,8	21,7	11,9	30,0

*Состояние онкологической помощи населению России в 2011 году / под ред.
В.И.ЧИССОВА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ.- М.: МНИОИ им. П.А. Герцена,
2012. С. 40.

**Таблица 3. СВЕДЕНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕ БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ
НОВООБРАЗОВАНИЯМИ,**

СОСТОЯЩИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2012 г. *

Республика, край, область	Взято на учет больных с впервые в жизни уст. диагнозом ЗНО	в т.ч. вы- явлены активно, %	Находились на учете на конец года		из них 5 лет и более		Индекс на- копления контин- гентов	Леталь- ность, %
			абсолют- ное число	на 100 тыс. населения	абсолют- ное число	% от сост. на учете		
РОССИЯ	480028	15,6	2995566	2095,4	1529942	51,1	6,2	7,5
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	44515	10,1	300330	2201,4	158947	52,9	6,7	7,4
Архангельская область	4243	7,0	25209	2067,7	14127	56,0	5,9	8,4
Вологодская область	3915	10,7	23585	1965,6	12217	51,8	6,0	9,7
Калининградская область	3115	11,7	21174	2242,3	12089	57,1	6,8	6,8
г. Санкт-Петербург	15505	4,2	119294	2421,6	64107	53,7	7,7	6,6
Ленинградская область	5042	26,7	33348	1931,8	16082	48,2	6,6	7,6
Мурманская область	2689	14,8	16175	2044,8	8604	53,2	6,0	7,1
Новгородская область	2394	5,2	14835	2350,0	7289	49,1	6,2	7,0
Псковская область	2819	11,5	14489	2165,5	5885	40,6	5,1	8,3
Республика Карелия	2167	11,2	16153	2519,5	9591	59,4	7,5	7,3
Республика Коми	2626	11,7	16068	1796,3	8956	55,7	6,1	7,9

* Состояние онкологической помощи населению России в 2012 году / под ред.
В.И.ЧИССОВА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ.- М.: МНИОИ им. П.А. Герцена,
2013. С. 40.

**Таблица 4. СВЕДЕНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕ БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ
НОВООБРАЗОВАНИЯМИ,
СОСТОЯЩИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2013 г. ***

Республика, край, область	Взято на учет больных с впервые в жизни уст. диагнозом ЗНО	в т.ч. вы- явлены активно, %	Находились на учете на конец года		из них 5 лет и более		Индекс на- копления контин- гентов	Леталь- ность, %
			абсолют- ное число	на 100 тыс. населения	абсолют- ное число	% от сост. на учете		
РОССИЯ	484354	17,3	3098855	2164,0	1601155	51,7	6,4	7,2
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	44800	11,7	313210	2288,1	165676	52,9	7,0	7,1
Архангельская область	4308	7,5	25835	2138,8	14350	55,5	6,0	8,7
Вологодская область	3950	13,9	24050	2008,6	12482	51,9	6,1	9,5
Калининградская область	2966	8,8	22430	2359,1	12759	56,9	7,6	6,2
г. Санкт-Петербург	15894	7,1	125385	2512,4	65923	52,6	7,9	6,4
Ленинградская область	4761	32,1	34952	2005,8	16896	48,3	7,3	7,2
Мурманская область	2783	15,0	16862	2150,3	9018	53,5	6,1	6,8
Новгородская область	2480	5,0	15480	2465,7	7784	50,3	6,2	6,6
Псковская область	2652	11,5	15110	2274,9	7653	50,6	5,7	8,1
Республика Карелия	2366	11,3	16267	2548,5	9423	57,9	6,9	7,2
Республика Коми	2640	12,5	16839	1902,2	9388	55,8	6,4	7,2

* Состояние онкологической помощи населению России в 2013 году/ под ред.
А.Д.КАРПИНА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ.- М.: МНИОИ им. П.А. Герцена,
2014. С. 45.

**Таблица 5. СВЕДЕНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕ БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ
НОВООБРАЗОВАНИЯМИ,
СОСТОЯЩИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2014 г. ***

Республика, край, область	Взято на учет больных с впервые в жизни уст. диагнозом ЗНО	в т.ч. вы- явлены активно, %	Находились на учете на конец года		из них 5 лет и более		Индекс на- копления контин- гентов	Леталь- ность, %
			абсолют- ное число	на 100 тыс. населения	абсолют- ное число	% от сост. на учете		
РОССИЯ	510545	18,7	3291035	2257,2	1725456	52,4	6,4	6,9
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	47427	12,5	321944	2339,8	172297	53,5	6,8	7,1
Архангельская область	4572	8,5	27612	2306,7	15600	56,5	6,0	7,8
Вологодская область	4231	16,2	25300	2117,5	13335	52,7	6,0	9,2
Калининградская область	3000	6,7	23589	2459,9	13453	57,0	7,9	6,5
г. Санкт-Петербург	17008	9,0	124803	2456,8	65690	52,6	7,3	6,5
Ленинградская область	4930	29,1	35918	2043,7	18351	51,1	7,3	7,9
Мурманская область	2894	14,6	17841	2299,9	9568	53,6	6,2	6,4
Новгородская область	2743	6,5	16308	2612,9	8365	51,3	5,9	6,3
Псковская область	2730	12,0	16228	2462,4	8615	53,1	5,9	8,3
Республика Карелия	2376	14,9	16672	2622,8	9563	57,4	7,0	6,7
Республика Коми	2943	13,2	17673	2016,7	9757	55,2	6,0	7,0

* Состояние онкологической помощи населению России в 2014 году/ под ред.
А.Д.КАРПИНА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ.- М.: МНИОИ им. П.А. Герцена,
2015. С. 42.

**Таблица 6. СВЕДЕНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕ БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ
НОВООБРАЗОВАНИЯМИ,
СОСТОЯЩИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2015 г. ***

Республика, край, область	Взято на учет больных с впервые в жизни уст. диагнозом ЗНО	в т.ч. вы- явлены активно, %	Находились на учете на конец года		из них 5 лет и более		Индекс на- копления контин- гентов	Леталь- ность, %
			абсолют- ное число	на 100 тыс. населения	абсолют- ное число	% от сост. на учете		
РОССИЯ	524305	21,0	3404237	2329,8	1801542	52,9	6,5	6,8
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	51926	15,8	330457	2390,8	178762	54,1	6,4	7,1
Архангельская область	4626	10,3	28663	2413,6	16102	56,2	6,2	7,7
Вологодская область	4159	17,5	26298	2205,9	13965	53,1	6,3	8,7
Калининградская область	3039	4,9	23852	2469,1	13793	57,8	7,8	6,3
г. Санкт-Петербург	20765	18,1	126567	2452,0	68752	54,3	6,1	7,0
Ленинградская область	5381	23,7	37202	2102,1	19051	51,2	6,9	7,5
Мурманская область	2960	17,3	19049	2478,2	10415	54,7	6,4	5,9
Новгородская область	2564	7,7	16672	2686,6	8575	51,4	6,5	6,2
Псковская область	2968	12,1	16842	2575,9	8474	50,3	5,7	8,1
Республика Карелия	2405	14,7	16375	2585,0	9350	57,1	6,8	7,4
Республика Коми	3059	13,5	18937	2181,1	10285	54,3	6,2	6,5

* Состояние онкологической помощи населению России в 2015 году/ под ред.
А.Д.КАРПИНА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ. - М.: МНИОИ им. П.А. Герцена,
2016. С. 42.

**Таблица 7. СВЕДЕНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕ БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ
НОВООБРАЗОВАНИЯМИ,
СОСТОЯЩИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2016 г. ***

Республика, край, область	Взято на учет больных с впервые в жизни уст. диагнозом ЗНО	в т.ч. вы- явлены активно, %	Находились на учете на конец года		из них 5 лет и более		Индекс на- копления контин- гентов	Леталь- ность, %
			абсолют- ное число	на 100 тыс. населения	абсолют- ное число	% от сост. на учете		
РОССИЯ	530509	22,4	3518842	2385,0	1876910	53,3	6,6	6,4
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	52611	20,1	335235	2413,1	182108	54,3	6,4	7,0
Ненецкий а.о.	123	22,0	683	1566,3	358	52,4	5,6	6,8
Архангельская обл.(б/а.о)	4725	16,2	29272	2483,4	16397	56,0	6,2	7,4
Вологодская область	4219	19,2	27113	2279,7	14496	53,5	6,4	8,4
Калининградская область	3172	12,1	23691	2435,6	13763	58,1	7,5	5,6
г. Санкт-Петербург	20676	23,1	124491	2390,1	67674	54,4	6,0	7,1
Ленинградская область	5739	24,4	38609	2172,5	19795	51,3	6,7	7,1
Мурманская область	2747	21,3	19385	2536,6	10772	55,6	7,1	6,3
Новгородская область	2640	17,0	17465	2829,7	8812	50,5	6,6	5,6
Псковская область	2972	16,4	17415	2684,4	9319	53,5	5,9	7,5
Республика Карелия	2476	15,3	16989	2691,5	9783	57,6	6,9	7,0
Республика Коми	3122	16,9	20122	2338,1	10939	54,4	6,4	6,5

* Состояние онкологической помощи населению России в 2016 году/ под редакцией А.Д.
КАРПИНА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ. - М.: МНИОИ им. П.А. Герцена,
2017.С. 42.

Таблица 8. СВЕДЕНИЯ О КОЛИЧЕСТВЕ БОЛЬНЫХ СО ЗЛОКАЧЕСТВЕННЫМИ НОВООБРАЗОВАНИЯМИ,

СОСТОЯЩИХ НА УЧЕТЕ В ОНКОЛОГИЧЕСКИХ УЧРЕЖДЕНИЯХ В 2017 г. *

Республика, край, область	Взято на учет больных с впервые в жизни уст. диагнозом ЗНО	в т.ч. выявлены активно, %	Находились на учете на конец года		из них 5 лет и более		Индекс накопления контингентов	Летальность, %
			абсолютное число	на 100 тыс. населения	абсолютное число	% от сост. на учете		
РОССИЯ	540920	25,8	3630567	2475,3	1958223	53,9	6,7	6,4
СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ ФО	53349	24,3	348057	2508,2	190823	54,8	6,5	6,9
Ненецкий а.о.	114	20,2	728	1658,8	377	51,8	6,4	6,9
Архангельская обл.(б/а.о)	4811	19,6	30727	2728,8	17237	56,1	6,4	7,3
Вологодская область	4215	19,8	27554	2323,7	14659	53,2	6,5	8,3
Калининградская область	3547	19,1	23790	2424,2	13600	57,2	6,7	7,0
г. Санкт-Петербург	21506	27,7	130279	2479,8	72278	55,5	6,1	7,2
Ленинградская область	5239	29,1	39788	2228,5	20449	51,4	7,6	6,7
Мурманская область	2757	22,6	20083	2642,9	11195	55,7	7,3	5,4
Новгородская область	2683	22,0	17863	2908,8	9223	51,6	6,7	5,5
Псковская область	2794	19,0	18357	2849,3	9963	54,3	6,6	6,8
Республика Карелия	2533	19,0	17649	2808,2	10124	57,4	7,0	6,3
Республика Коми	3150	25,6	21239	2487,9	11718	55,2	6,7	6,8

* Состояние онкологической помощи населению России в 2017 году/ под ред. А.Д.КАРПИНА, В.В. СТАРИНСКОГО, Г.В. ПЕТРОВОЙ.- М.: МНИОИ им. П.А. Герцена, 2018. С. 42.

Приложение 2

Состояние вод акватории р.Невы в 1995-2017 г.г.

Сведения за 2010 г.*

Концентрации железа общего выше ПДК (ПДК – 0,1 мг/дм³) наблюдались во всех створах в большинстве отобранных проб (1,1 - 8,3 ПДК). Максимальные значения железа общего достигали 2,2 – 8,3 ПДК; среднегодовые концентрации выше ПДК были отмечены в створах Невы ниже впадения рек Тосно (1,5 ПДК), Ижоры (1,1 ПДК), Охты (2,6 ПДК) и выше Литейного моста (1,04 ПДК).

Концентрации меди превышали норму в 1,1 – 12,0 раза во всех створах, в большинстве отобранных проб. Наиболее высокие концентрации меди (ПДК – 1 мкг/дм³) были отмечены в Неве ниже впадения Славянки (11 ПДК – май, 10 и 12 ПДК – июль). Максимальные значения меди достигали 4,4 – 12,0 ПДК; среднегодовые концентрации меди также были выше ПДК во всех створах Невы (2,4 – 3,9 ПДК).

Концентрации цинка превышали ПДК в 1,1 – 4,8 раза во всех створах, в большинстве отобранных проб. Наибольшая концентрация цинка (ПДК–10 мкг/дм³) была отмечена в Неве ниже впадения Славянки

(4,8 ПДК – август). Максимальные значения цинка достигали 2,3 – 4,8 ПДК; среднегодовые концентрации цинка также были выше ПДК во всех створах Невы (1,3–2,0 ПДК).

Концентрации марганца превышали норму во всех створах: ниже впадения рек Тосно (до 6,9 ПДК); ниже впадения Ижоры (до 6,8 ПДК); ниже впадения Славянки (до 10,8 ПДК); ниже впадения Охты (до 33,6 ПДК – ВЗ); выше Литейного моста (до 2,1 ПДК); 1,4 км выше устья (до 8,9 ПДК). Наибольшая концентрация марганца, квалифицируемая как ВЗ, была зафиксирована в Неве ниже впадения Охты (336 мкг/дм^3 – 33,6 ПДК, апрель). Среднегодовые концентрации марганца выше ПДК были отмечены в створах: ниже впадения рек Тосно (1,1 ПДК); ниже впадения Ижоры (1,6 ПДК); ниже впадения Славянки (1,01 ПДК); ниже впадения Охты (6,4 ПДК); 1,4 км выше устья (1,1 ПДК).

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2010 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА: СПб., 2011 С. 29-30.

Сведения за 2011 г.*

Река Нева – Санкт-Петербург (створы 1 – 6). Гидрохимические наблюдения на всех шести створах проводились ежемесячно. Качество вод Невы в основном определяется содержанием в воде тяжелых металлов: меди, цинка и марганца, а также высоким содержанием органических веществ (по ХПК). Все наибольшие для Невы значения концентраций загрязняющих веществ и показателей качества вод были отмечены в основном в створах Невы, расположенных ниже впадения в нее загрязненных притоков. Кислородный режим вод удовлетворительный. Значащие концентрации хлорорганических пестицидов были обнаружены в июле в створе № 3 в поверхностном горизонте на середине реки (γ -ГХЦГ – $0,005 \text{ мкг/дм}^3$) и у правого берега (α -ГХЦГ – $0,002 \text{ мкг/дм}^3$ и γ -ГХЦГ – $0,005 \text{ мкг/дм}^3$), остальные концентрации хлорорганических пестицидов были ниже пределов чувствительности метода определения. В створе № 1 Невы (0,5 км ниже впадения реки Тосно) значения Ккомпл. Воды (коэффициент комплексности загрязненности воды) по отдельным результатам анализа изменялись от 5,9 до 53,8 %, в среднем составляя 29,0 %. Превышение нормативов отмечалось по 9 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 6,0 нормы, БПК5 – 1,4 нормы, железо общее – 15,0 ПДК, медь – 9,9 ПДК, цинк – 2,9 ПДК, никель – 1,3 ПДК, свинец – 1,5 ПДК, кадмий – 2,1 ПДК и марганец – 5,6 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди, цинка и марганца превысили нормы в 1,8; 3,1; 3,4; 1,4 и 1,3 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по

устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, железу, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); устойчивая – по БПК₅ и марганцу (S_{α} – 3,2 для обоих показателей); единичная – по никелю, свинцу и кадмию (S_{α} – 1,8). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по БПК₅, цинку, никелю и свинцу (значения частных оценочных баллов S_{β} составили 1,2; 1,7; 1,3 и 1,5); средний уровень загрязненности отмечен по ХПК, железу, меди, кадмию и марганцу (S_{β} – 2,0; 2,1; 2,1; 2,1 и 2,1). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь, цинк и марганец, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 7,9; 8,4; 8,2; 6,9 и 6,5. В 2011 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,97), что соответствует 3-му классу, разряд «а».

В створе № 2 Невы (0,5 км ниже впадения реки Ижора) значения $K_{\text{компл. воды}}$ (коэффициент комплексности загрязненности воды) по отдельным результатам анализа изменялись от 11,8 до 53,8 %, в среднем составляя 27,4 %. Превышение нормативов отмечалось по 8 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 3,1 нормы, БПК₅ – 2,5 нормы, азот аммонийный – 1,3 ПДК, железо общее – 7,9 ПДК, медь – 4,5 ПДК, цинк – 1,7 ПДК, свинец – 2,2 ПДК и марганец – 8,4 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и марганца превысили нормы в 1,4; 2,0; 2,9 и 1,3 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, железу и меди (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); устойчивая – по БПК₅, цинку и свинцу (S_{α} – 3,6; 3,6 и 3,2); неустойчивая – по азоту аммонийному и марганцу (S_{α} – 2,8 для обоих показателей). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается) уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК₅, азоту аммонийному, цинку и свинцу (значения частных оценочных баллов S_{β} составили 1,5; 1,5; 1,4; 1,4 и 1,4); средний уровень загрязненности отмечен по железу, меди и марганцу (S_{β} – 2,0; 2,0 и 2,1). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и марганец, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,9; 8,2; 8,1 и 5,8. В 2011 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,75), что соответствует 3-му классу качества (разряд «а») В створе № 3 Невы (0,5 км ниже впадения реки Славянка) с мая по октябрь гидрохимические наблюдения проводились

на трех вертикалях (0,1; 0,5; 0,9 ширины реки) и на двух горизонтах (0,5 м от поверхности; 0,5 м от дна); в остальные месяцы – на одной вертикали (0,1 ширины реки) и на одном горизонте (0,5 м от поверхности). Комплексная оценка степени загрязненности воды проведена для створа в целом. Значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 5,9 до 46,7 %, в среднем составляя 20,5 % . По 9 из 17 учитываемых показателей отмечалось превышение нормативов. Максимальные значения составили: ХПК – 1,6 нормы, БПК5 – 1,4 нормы, азот нитритный – 5,2 ПДК, железо общее – 4,4 ПДК, медь – 12,0 ПДК, цинк – 5,3 ПДК, свинец – 1,5 ПДК, марганец – 4,0 ПДК и нефтепродукты – 1,4 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, меди и цинка превысили нормы в 1,2; 4,5 и 1,6 раза соответственно; среднегодовые значения концентраций остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); неустойчивая – по БПК5, азоту нитритному, железу и марганцу (S_{α} – 2,1; 2,2; 2,8 и 2,5); единичная – по свинцу и нефтепродуктам (S_{α} – 1,7 и 1,2). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК5, железу, свинцу и нефтепродуктам (значения частных оценочных баллов S_{β} составили 1,3; 1,2; 1,8; 1,4 и 1,4); средний уровень загрязненности отмечен по азоту нитритному, меди, цинку и марганцу (S_{β} – 2,1; 2,1; 2,0 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,3; 5,0; 8,4 и 8,1. В 2011 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,51), что соответствует 3 классу качества (разряд «а»). В створе № 4 Невы (0,5 км ниже впадения реки Охта) значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 11,8 до 46,2 %, в среднем составляя 26,9 %. Превышение нормативов отмечалось по 9 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 1,9 нормы, БПК5 – 1,2 нормы, азот аммонийный – 1,7 ПДК; азот нитритный – 1,2 ПДК, железо общее – 9,9 ПДК, медь – 11,0 ПДК, цинк – 2,9 ПДК, марганец – 22,3 ПДК и нефтепродукты – 2,2 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди, цинка и марганца превысили нормы в 1,3; 2,7; 4,1; 1,4 и 3,7 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, железу, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); устойчивая – по марганцу (S_{α} – 3,2); неустойчивая – по азоту

аммонийному, азоту нитритному и нефтепродуктам (S_{α} – 2,8; 2,8 и 2,3); единичная – по БПК5 (S_{α} – 1,8). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается) уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК5, азоту аммонийному, азоту нитритному и цинку (значения частных оценочных баллов S_{β} составили 1,3; 1,1; 1,7; 1,1 и 1,8); средний уровень загрязненности отмечен по железу, меди, марганцу и нефтепродуктам (S_{β} – 2,1; 2,1; 2,3 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят железо, медь, цинк и марганец, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 8,4; 8,3; 7,2 и 7,3. В 2011 году воды характеризуются как очень загрязненные (УКИЗВ – 3,02), что соответствует 3 классу качества (разряд «б»). В створе № 5 Невы (0,1 км выше Литейного моста) значения $K_{\text{компл.воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 0 до 38,5 %, в среднем составляя 18,0 %. Превышение нормативов отмечалось по 7 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 1,5 нормы, железо общее – 2,1 ПДК, медь – 6,1 ПДК, цинк – 1,9 ПДК, свинец – 1,3 ПДК, марганец – 4,3 ПДК и нефтепродукты – 1,4 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, меди и цинка превысили нормы в 1,1; 3,1 и 1,02 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); неустойчивая – по железу (S_{α} – 2,3); единичная – по свинцу, марганцу и нефтепродуктам (S_{α} – 1,8). По значению кратности превышения ПДК рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается, уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, железу, цинку, свинцу и нефтепродуктам (значения частного оценочного балла – S_{β} составили 1,3; 1,9; 1,4; 1,3 и 1,4); средний уровень загрязненности отмечен по меди и марганцу (S_{β} – 2,0 и 2,1). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,2; 8,2 и 5,7. В 2011 году воды характеризуются как слабо загрязненные (УКИЗВ – 1,89), что соответствует 2 классу качества. В створе № 6 Невы (1,4 км выше устья) значения $K_{\text{компл.воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 5,9 до 33,3 %, в среднем составляя 17,8 %. Превышение нормативов отмечалось по 7 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 1,5 нормы, БПК5 – 4,6 нормы, железо общее – 6,7 ПДК, медь – 5,1 ПДК, цинк – 1,8 ПДК, свинец – 1,05 ПДК и марганец – 4,3 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и цинка превысили нормы в 1,1; 1,2; 2,7 и 1,1 раза

соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей $S\alpha$ – 4); неустойчивая – по БПК5 и железу ($S\alpha$ – 2,8 для обоих показателей); единичная – по свинцу и марганцу ($S\alpha$ – 1,8). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, цинку и свинцу (значения частного оценочного балла – $S\beta$ составили 1,2; 1,5 и 1,0); средний уровень загрязненности отмечен по БПК5, железу, меди и марганцу ($S\beta$ – 2,1; 2,0; 2,0 и 2,1). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят БПК5, железо, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,7; 5,6; 8,2 и 6,1. В 2011 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,13), что соответствует 3-му классу качества (разряд «а»).

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2010 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА: СПб., 2012. С. 29-38.

Сведения за 2012 г.*

Река Нева – Санкт-Петербург (створы № 1 – 6). Гидрохимические наблюдения на всех шести створах проводились ежемесячно. Качество вод Невы в основном определяется содержанием в воде тяжелых металлов: меди, цинка и марганца, а также высоким содержанием органических веществ (по ХПК). Все наибольшие для Невы значения концентраций загрязняющих веществ и показателей качества вод были отмечены в створах Невы, расположенных ниже впадения в нее загрязненных притоков. Кислородный режим вод удовлетворительный. Концентрации хлорорганических пестицидов были ниже пределов чувствительности метода определения. В створе № 1 Невы (0,5 км ниже впадения р. Тосна) значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 11,8 до 38,5 %, в среднем составляя 23,3 %. Превышение нормативов отмечалось по 6 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 4,4 нормы, БПК5 – 1,2 нормы, железо общее – 10,0 ПДК, медь – 5,0 ПДК, цинк – 2,9 ПДК и марганец – 1,6 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и цинка превысили нормы в 1,9; 2,4; 2,9 и 1,4 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по

устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, железу, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); неустойчивая – по марганцу (S_{α} – 2,3); единичная – по БПК5 (S_{α} – 1,8). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК5 и марганцу (значения частных оценочных баллов S_{β} составили соответственно 1,9; 1,1 и 1,5); средний уровень загрязненности отмечен по железу, меди и цинку (S_{β} – 2,1; 2,0 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 7,6; 8,3; 8,1 и 8,0 соответственно. В 2012 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,22), что соответствует 3-му классу (разряд «а»). В 2011 году воды также характеризовались как загрязненные (УКИЗВ – 2,97). В створе № 2 Невы (0,5 км ниже впадения р. Ижора) значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 7,7 до 53,8 %, в среднем составляя 24,6 % . Превышение нормативов отмечалось по 7 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 2,9 нормы, БПК5 – 1,7 нормы, железо общее – 4,8 ПДК, медь – 4,5 ПДК, цинк – 1,6 ПДК, свинец – 1,05 ПДК и марганец – 1,7 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и цинка превысили нормы в 1,6; 1,7; 2,9 и 1,1 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); устойчивая – по БПК5 и железу (S_{α} – 3,2 и 3,2); неустойчивая – по свинцу и марганцу (S_{α} – 2,3 и 2,3). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается) уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК5, цинку, свинцу и марганцу (значения частных оценочных баллов S_{β} составили соответственно 1,6; 1,6; 1,4; 1,0 и 1,6); средний уровень загрязненности отмечен по железу и меди (S_{β} – 2,1 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо и медь, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 6,5; 6,5 и 8,2 соответственно. В 2012 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,25), что соответствует 3-му классу качества (разряд «а»). В 2011 году воды также характеризовались как загрязненные (УКИЗВ – 2,75). В створе № 3 Невы (0,5 км ниже впадения р. Славянка) с июня по октябрь гидрохимические наблюдения проводились на трех вертикалях (0,1; 0,5; 0,9 ширины реки) и на двух горизонтах (0,5 м от поверхности; 0,5 м от дна); в остальные месяцы –

на одной вертикали (0,1 ширины реки) и на одном горизонте (0,5 м от поверхности). Комплексная оценка степени загрязненности воды проведена для створа в целом. Значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 6,7 до 33,3 %, в среднем составляя 20,8 %. По 7 из 17 учитываемых показателей отмечалось превышение нормативов. Максимальные значения составили: ХПК – 1,9 нормы, БПК5 – 2,2 нормы, азот нитритный – 2,4 ПДК, железо общее – 5,5 ПДК, медь – 6,3 ПДК, цинк – 4,1 ПДК и марганец – 3,8 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и цинка превысили нормы в 1,4; 1,1; 3,6 и 1,5 раза соответственно; среднегодовые значения концентраций остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); устойчивая – по железу (S_{α} – 3,0); неустойчивая – по марганцу (S_{α} – 2,4); единичная – по БПК5 и азоту нитритному, (S_{α} – 1,5 и 1,5). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК5, азоту нитритному и цинку (значения частных оценочных баллов S_{β} составили соответственно 1,4; 1,6; 1,9 и 1,9); средний уровень загрязненности отмечен по железу, меди и марганцу (S_{β} – 2,0; 2,1 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,8; 6,0; 8,2 и 7,4 соответственно. В 2012 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,21), что соответствует 3-му классу качества (разряд «а»). В 2011 году воды также характеризовались как загрязненные (УКИЗВ – 2,54). В створе № 4 Невы (0,5 км ниже впадения р. Охта) значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 15,4 до 8,5 %, в среднем составляя 28,2 %. Превышение нормативов отмечалось по 6 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 4,4 нормы, БПК5 – 1,2 нормы, железо общее – 12,0 ПДК, медь – 5,0 ПДК, цинк – 2,7 ПДК и марганец – 10,4 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди, цинка и марганца превысили нормы в 1,7; 4,7; 3,1; 1,4 и 3,2 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, железу, меди, цинку и марганцу (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); единичная – по БПК5 (S_{α} – 1,8). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий

уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК₅ и цинку (значения частных оценочных баллов S_{β} составили соответственно 1,7; 1,1 и 1,9); средний уровень загрязненности отмечен по железу, меди и марганцу (S_{ν} – 2,1; 2,0 и 2,1). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят железо, медь, цинк и марганец, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 8,6; 8,2; 7,7 и 8,5 соответственно. В 2012 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,47), что соответствует 3 классу качества (разряд «а»). В 2011 году воды характеризовались как очень загрязненные (УКИЗВ – 3,02). В створе № 5 Невы (0,1 км выше Литейного моста) значения $K_{\text{компл. воды}}$ (коэффициент комплексности загрязненности воды) по отдельным результатам анализа изменялись от 11,8 до 38,5 %, в среднем составляя 23,7 % (в 2011 году $K_{\text{компл. средн.}}$ – 18,0 %). Превышение нормативов отмечалось по 6 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 1,8 нормы, БПК₅ – 1,8 нормы, железо общее – 3,8 ПДК, медь – 4,0 ПДК, цинк – 2,4 ПДК и марганец – 2,0 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и цинка превысили нормы в 1,4; 1,5; 2,6 и 1,2 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, железу, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей S_{α} – 4); единичная – по БПК₅ и марганцу (S_{α} – 1,8). По значению кратности превышения ПДК, рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается, уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК₅ и цинку (значения частного оценочного балла – S_{β} составили соответственно 1,4; 1,8 и 1,6); средний уровень загрязненности отмечен по железу, меди и марганцу (S_{β} – 2,0; 2,0 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,5; 8,0; 8,1 и 6,2 соответственно. В 2012 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,04), что соответствует 3-му классу качества (разряд «а»). В 2011 году воды характеризовались как слабо загрязненные (УКИЗВ – 1,89). В створе № 6 Невы (1,4 км выше устья) значения $K_{\text{компл. воды}}$ по отдельным результатам анализа изменялись от 11,8 до 29,4 %, в среднем составляя 19,6 % (в 2011 году $K_{\text{компл. средн.}}$ – 17,8 %). Превышение нормативов отмечалось по 7 из 17 учитываемых показателей. Максимальные значения составили: ХПК – 1,8 нормы, азот нитритный – 4,2 ПДК, железо общее – 6,5 ПДК, медь – 3,1 ПДК, цинк – 2,2 ПДК, кадмий – 1,2 ПДК и марганец – 1,8 ПДК. Среднегодовые значения ХПК, железа общего, меди и цинка превысили нормы в 1,5; 1,5; 2,0 и 1,2 раза соответственно; среднегодовые концентрации остальных показателей не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм

определяется характер загрязненности воды по устойчивости загрязнения. Характерная загрязненность воды наблюдалась по ХПК, меди и цинку (частный оценочный балл этих показателей $S_{\alpha} - 4$); неустойчивая – по железу и марганцу ($S_{\alpha} - 2,8$ и $2,3$); единичная – по азоту нитритному и кадмию ($S_{\alpha} - 1,8$). По значению кратности превышения ПДК (рассчитывается только по результатам анализа проб, в которых такое превышение наблюдается), уровень загрязненности воды этими ингредиентами различен. Низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, цинку, кадмию и марганцу (значения частного оценочного балла – S_{β} составили соответственно 1,5; 1,6; 1,2 и 1,5); средний уровень загрязненности отмечен по азоту нитритному, железу и меди ($S_{\beta} - 2,3$; 2,1 и 2,0). Наибольшую долю в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк, общие оценочные баллы этих показателей (S) составили 5,8; 5,7; 8,0 и 6,5 соответственно. В 2012 году воды характеризуются как загрязненные (УКИЗВ – 2,11), что соответствует 3-му классу качества (разряд «а»). В 2011 году воды также характеризовались как загрязненные (УКИЗВ – 2,13).

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2012 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА: СПб., 2013 С. 29-31

Сведения за 2013 г.*

Река Нева – Санкт-Петербург (створы № 1-6). Качество вод Невы в основном определяется содержанием в воде тяжелых металлов: меди, цинка и марганца, а также высоким содержанием органических веществ (по ХПК). Все наибольшие для Невы значения концентраций загрязняющих веществ и показателей качества вод были отмечены в основном в створах Невы, расположенных ниже впадения в нее загрязненных притоков. Кислородный режим вод Невы во всех створах был удовлетворительным. В створе № 1 Невы (0,5 км ниже впадения р. Тосно) нарушение нормативов отмечались по 6 показателям из 17 учитываемых. Превышающие норму значения ХПК были отмечены во всех отобранных пробах (1,2–5,7 нормы), наибольшее значение было зафиксировано в декабре; среднегодовое – превысило норму в 2,2 раза. Концентрация азота нитритного выше ПДК была отмечена в августе (1,3 ПДК). В феврале наблюдались наибольшие значения азота общего (0,84 мг/дм³), фосфора общего (0,017 мг/дм³) и фосфора валового (0,04 мг/дм³). Превысившие ПДК концентрации меди были отмечены в 92 % отобранных проб (1,3–5,5 ПДК); железа общего – в 75 % (1,4–7,1 ПДК); цинка – в 50 % (1,4–4,9 ПДК); марганца – в 42 % (1,6–2,4 ПДК). Наибольшие концентрации были зафиксированы: меди – в октябре; железа общего и цинка – в декабре; марганца – сентябре. Среднегодовые значения составили: железо общее – 2,8 ПДК; медь – 2,5 ПДК, цинк – 1,5 ПДК, марганец – 1,02

ПДК. Остальные показатели не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм характерная загрязненность определена по ХПК, железу, меди и цинку; устойчивая – по марганцу; неустойчивая – по азоту нитритному. По значению кратности превышения ПДК наблюдался низкий уровень загрязненности воды по азоту нитритному и марганцу; средний – по ХПК, железу, меди и цинку. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк. В 2013 г. воды характеризуются как «загрязненные». В створе № 2 Невы (0,5 км ниже впадения р. Ижоры) нарушение нормативов отмечалось по 8 из 17 учитываемых показателей. Превышающие норму значения ХПК были отмечены во всех отобранных пробах (1,1–2,1 нормы), наибольшее значение было зафиксировано в феврале; среднегодовое превысило норму в 1,6 раза. Значения БПК₅ выше нормы были отмечены в феврале и ноябре (1,4 и 2,5 нормы). В феврале наблюдались наибольшие значения азота общего (1,0 мг/дм³), фосфора общего (0,016 мг/дм³) и фосфора валового (0,043 мг/дм³). Единственная, превысившая ПДК, концентрация нефтепродуктов была отмечена в апреле (1,8 ПДК). В 92 % отобранных проб были отмечены превысившие ПДК концентрации меди (1,2–4,6 ПДК); в 58 % – железа общего (1,4–3,0 ПДК); в 42 % – цинка (1,2–2,1 ПДК); в 25 % – свинца (1,1–1,4 ПДК). Наибольшие значения концентраций были зафиксированы: меди – в ноябре; железа общего – в январе; цинка – в апреле; свинца – в мае и декабре. Среднегодовые значения составили: железо общее – 1,5 ПДК; медь – 2,0 ПДК, цинк–1,04 ПДК. Превысившие ПДК концентрации марганца наблюдались в марте и апреле (1,7 и 2,1 ПДК). Остальные показатели не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм характерная загрязненность определена по ХПК, железу и меди; устойчивая – по цинку; неустойчивая – по БПК₅, свинцу и марганцу; единичная – по нефтепродуктам. По значению кратности превышения ПДК низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК₅, цинку, свинцу, марганцу и нефтепродуктам; средний – по железу и меди. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк. В 2013 г. воды характеризуются как «загрязненные». В створе № 3 Невы (0,5 км ниже впадения р. Славянки) с мая по октябрь гидрохимические наблюдения проводились на трех вертикалях (0,1; 0,5; 0,9 ширины реки) и на двух горизонтах (0,5 м от поверхности; 0,5 м от дна); в остальные месяцы – на одной вертикали (0,1 ширины реки) и на одном горизонте (0,5 м от поверхности). В 2013 г. было отобрано 42 пробы. Комплексная оценка степени загрязненности воды проведена для створа в целом. Нарушение нормативов отмечалось по 11 из 17 учитываемых показателей. Превышающие норму значения ХПК были отмечены в 100 % отобранных проб (1,1–2,0 нормы), наибольшее значение было зафиксировано в августе (левый берег, пов.); среднегодовое – превысило норму в 1,5 раза. Значения БПК₅ выше нормы были отмечены в

12 % отобранных проб (1,1–1,5 нормы), максимальное значение наблюдалось в августе (левый берег, дно). Единственная, превысившая ПДК, концентрация азота аммонийного была отмечена в январе (1,6 ПДК). Превысившие ПДК концентрации азота нитритного были отмечены в 9,5 % отобранных проб (1,5–5,1 ПДК), наибольшая концентрация была зафиксирована в мае (левый берег, пов.). В январе наблюдались наибольшие значения азота общего (1,9 мг/дм³) и фосфора общего (0,043 мг/дм³); в декабре – фосфора валового (0,098 мг/дм³). Единственная, превысившая ПДК, концентрация нефтепродуктов была отмечена в апреле (1,2 ПДК); концентрация СПАВ – в июне (1,3 ПДК, правый берег, дно). Превысившие ПДК концентрации меди были отмечены в 95 % отобранных проб (1,2–9,4 ПДК), железа общего – в 62 % (1,1–4,8 ПДК); цинка – в 45 % (1,1–2,7 ПДК); марганца – в 12 % (1,2–3,7 ПДК); свинца – в 9,5 % (1,1–1,7 ПДК). Наибольшие значения концентраций были зафиксированы: меди – в октябре (середина, дно); железа общего – в мае (середина, пов.); цинка – в феврале; марганца – в апреле; свинца – в июле (левый берег, пов.). Среднегодовые значения составили: железо общее – 1,5 ПДК; медь – 3,2 ПДК, цинк – 1,2 ПДК. Остальные показатели не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм характерная загрязненность определена по ХПК, железу и меди; устойчивая – по цинку; неустойчивая – по БПК₅ и марганцу; единичная – по азоту аммонийному, азоту нитритному, свинцу, нефтепродуктам и СПАВ. По значению кратности превышения ПДК наблюдался низкий уровень загрязненности воды по ХПК, БПК₅, азоту аммонийному, железу, цинку, свинцу, нефтепродуктам и СПАВ; средний – по азоту нитритному, меди и марганцу. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк. В 2013 г. воды характеризуются как «загрязненные». В створе № 4 Невы (0,5 км ниже впадения р. Охты) нарушение нормативов отмечалось по 7 из 17 учитываемых показателей. Превышающие норму значения ХПК были отмечены во всех отобранных пробах (1,3–2,2 нормы); наибольшее значение было зафиксировано в ноябре; среднегодовое – превысило норму в 1,5 раза. Превысившая ПДК концентрация азота аммонийного была зафиксирована в феврале (1,3 ПДК). В феврале наблюдались наибольшие значения азота общего (1,64 мг/дм³), фосфора общего (0,042 мг/дм³) и фосфора валового (0,087 мг/дм³). Во всех отобранных пробах были отмечены превысившие ПДК концентрации меди (1,3–7,8 ПДК); в 67 % – железа общего (2,8–7,8 ПДК); в 50 % – цинка (1,3–2,7 ПДК) и марганца (1,5–12,4 ПДК); в 25 % – свинца (1,1–1,4 ПДК). Наибольшие значения концентраций были зафиксированы: железа общего, меди и свинца – в январе; цинка и марганца – в апреле. Среднегодовые значения составили: железо общее – 3,1 ПДК; медь – 2,9 ПДК, цинк – 1,3 ПДК, марганец – 3,5 ПДК. Остальные показатели не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм характерная загрязненность определена по ХПК, железу,

меди, цинку и марганцу; неустойчивая – по азоту аммонийному и свинцу. По значению кратности превышения ПДК низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, азоту аммонийному, цинку и свинцу; средний – по железу, меди и марганцу. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь, цинк и марганец. В 2013 г. воды характеризуются как «загрязненные». В створе № 5 Невы (0,1 км выше Литейного моста) нарушение нормативов отмечалось по 9 из 17 учитываемых показателей. Превышающие норму значения ХПК были отмечены во всех отобранных пробах (1,2–1,9 нормы), наибольшее значение было зафиксировано в апреле; среднегодовое – превысило норму в 1,5 раза. Превысившая ПДК концентрация азота нитритного была зафиксирована в мае (2,2 ПДК). В феврале наблюдались наибольшие значения азота общего (0,83 мг/дм³), фосфора общего (0,024 мг/дм³) и фосфора валового (0,043 мг/дм³). Единственная, превысившая ПДК, концентрация нефтепродуктов была отмечена в апреле (2,6 ПДК). В 92 % отобранных проб были отмечены превысившие ПДК концентрации меди (1,2–5,5 ПДК); в 67 % – железа общего (1,3–5,1 ПДК); в 42 % – цинка (1,1–4,5 ПДК); в 25 % – свинца (1,07–1,5 ПДК) и марганца (1,1–1,4 ПДК). Наибольшие значения концентраций были зафиксированы: железа общего – в декабре; меди и свинца – в январе; цинка и марганца – в апреле. Среднегодовые значения составили: железо общее – 1,9 ПДК; медь – 2,4 ПДК, цинк – 1,4 ПДК. Единственная, превысившая ПДК, концентрация кадмия была отмечена в сентябре (2,2 ПДК). Остальные показатели не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм характерная загрязненность определена по ХПК, железу и меди; устойчивая – по цинку; неустойчивая – по азоту нитритному, свинцу и марганцу; единичная – по кадмию и нефтепродуктам. По значению кратности превышения ПДК низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, свинцу и марганцу; средний – по азоту нитритному, железу, меди, цинку, кадмию и нефтепродуктам. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк. В 2013 г. воды характеризуются как «загрязненные». В створе № 6 Невы (1,4 км выше устья) нарушение нормативов отмечалось по 7 из 17 учитываемых показателей. Превышающие норму значения ХПК были отмечены во всех отобранных пробах (1,2–1,8 нормы), наибольшее значение было зафиксировано в августе; среднегодовое – превысило норму в 1,4 раза. Значения БПК₅ выше нормы наблюдались в 25 % отобранных проб (1,1–1,2 нормы), наибольшее значение было зафиксировано в январе. В январе наблюдалось наибольшее значение азота общего (1,01 мг/дм³); в июне – фосфора общего (0,023 мг/дм³); в декабре – фосфора валового (0,056 мг/дм³). Концентрации меди выше ПДК были отмечены во всех отобранных пробах (1,5–4,1 ПДК); железа общего – в 92 % (1,1–3,4 ПДК); цинка – в 50 % (1,1–2,2 ПДК). Наибольшие значения концентраций были зафиксированы: железа

общего – в декабре; меди – в июле; цинка – в апреле. Среднегодовые значения составили: железо общее – 1,8 ПДК; медь – 2,6 ПДК, цинк – 1,1 ПДК. Превысившие ПДК концентрации марганца наблюдались в марте и мае (1,6 и 1,5 ПДК); свинца – в декабре (1,1 ПДК). Остальные показатели не превышали установленных норм. По частоте отмеченных случаев с превышением норм характерная загрязненность определена по ХПК, железу, меди и цинку; неустойчивая – по БПК5 и марганцу; единичная – по свинцу. По значению кратности превышения ПДК низкий уровень загрязненности воды наблюдался по ХПК, БПК5, железу, цинку, свинцу и марганцу; средний – по меди. Наибольший вклад в общую оценку степени загрязненности воды вносят ХПК, железо, медь и цинк. В 2013 г. воды характеризуются как «загрязненные».

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2013 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА, СПб., 2014 с 30-32

Сведения за 2015 г.*

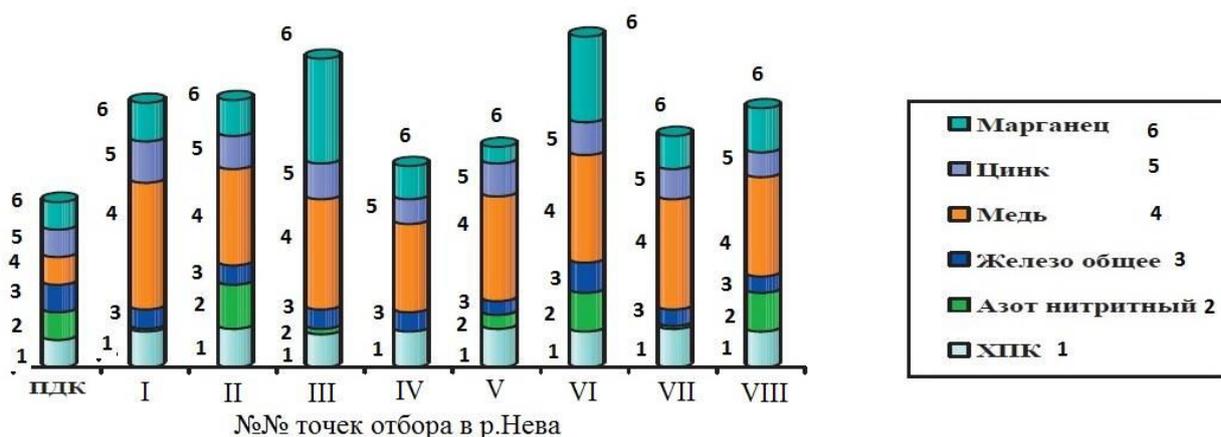


Рис. 1. Средние за год относительных концентраций в единицах ПДК марганца, цинка, меди, железа общего, азота нитритного и ХПК на акватории морского торгового порта Санкт-Петербурга за 2015 г.

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2015 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА, СПб., 2016. С 25.

Сведения за 2016 г*

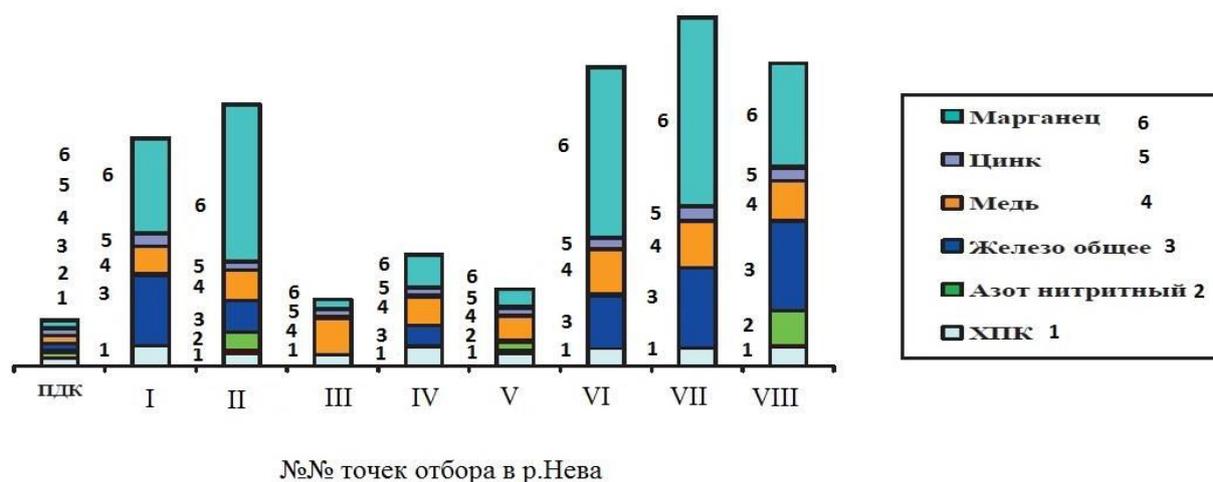


Рис. 2. Средние за год относительных концентраций в единицах ПДК марганца, цинка, меди, железа общего, азота нитритного и ХПК на акватории морского торгового порта Санкт-Петербурга за 2016 г.

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2016 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА, СПб., 2017.-С 30.

Сведения по меди за 1995-2017 г*

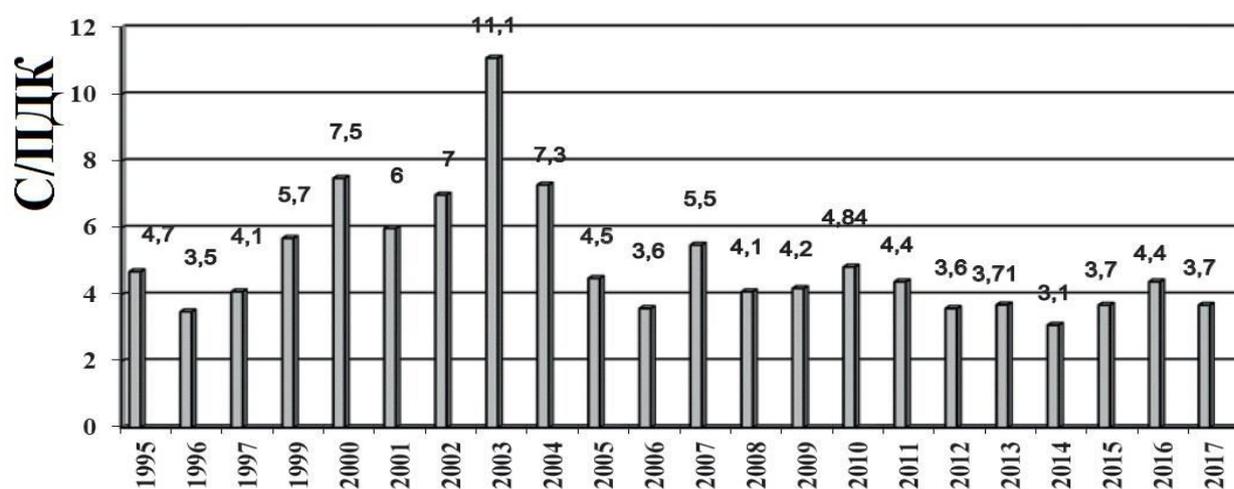


Рис. 3. Динамика средних за год относительных концентраций меди в Единицах ПДК на акватории морского торгового порта Санкт-Петербурга.

* «ДОКЛАД ОБ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ СИТУАЦИИ В САНКТ-ПЕТЕРБУРГЕ В 2017 ГОДУ» КОМИТЕТ ПО ПРИРОДОПОЛЬЗОВАНИЮ, ОХРАНЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ОБЕСПЕЧЕНИЮ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ПРАВИТЕЛЬСТВА САНКТ-ПЕТЕРБУРГА.СПб., 2018.-С 30.

Учебное издание

Антон Рубенович Иванов

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА
В ЭКОЛОГИЧЕСКОМ МОНИТОРИНГЕ ВОДЫ И ПОЧВЫ**

Часть 2

Учебное пособие

Редактор и корректор Т.А. Смирнова

Техн.редактор Л.Я Титова

Темплан 2019, поз.76

Подп. к печати 13.11.19 Формат 60 x 84/16. Бумага тип.№ 1. Печать
офсетная. Печ.л.7.25; уч.- изд. л. 7.25. Изд. № 76. Тираж 100 экз. Цена «С».
Изд. № 76. Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД,
198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.