

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО СВЯЗИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ТЕЛЕКОММУНИКАЦИЙ ИМ. ПРОФ. М.А. БОНЧ-БРУЕВИЧА» (СПбГУТ)

Кафедра экологии и безопасности жизнедеятельности

ЛЕКЦИИ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»
Направление подготовки 05.03.06 Экология и природопользование
Разработчик: профессор, д.х.н. Фрумин Г.Т.

Санкт-Петербург
2015

1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Рост выбросов вредных веществ в атмосферу в результате процессов индустриализации и урбанизации ведет к увеличению содержания примесей на значительном расстоянии от источников загрязнения и к глобальным изменениям в составе атмосферы, что в свою очередь может привести ко многим нежелательным последствиям, в том числе к изменению климата. В связи с этим необходимо определять и постоянно контролировать уровень загрязнения атмосферы вне зоны непосредственного действия промышленных источников и тенденцию его дальнейших изменений. Всемирной метеорологической организацией (ВМО) в шестидесятые годы была создана мировая сеть станций мониторинга фоновых загрязнений атмосферы (БАПМоН). Ее цель состояла в получении информации о фоновых уровнях концентрации атмосферных составляющих, их вариациях и долгопериодных изменениях, по которым можно судить о влиянии человеческой деятельности на состояние атмосферы. Организация такой службы позволяет накопить материал для оценки возможных изменений климата, перемещения и выпадения вредных веществ, оценить атмосферную часть биологических циклов.

Нарастающая острота проблемы загрязнения окружающей природной среды в глобальном масштабе привела к созданию в семидесятые годы комитета ООН по окружающей среде (ЮНЕП). Комитетом было принято решение о создании Глобальной системы мониторинга окружающей среды (ГСМОС), предназначенной главным образом для наблюдения за фоновым состоянием биосферы в целом и в первую очередь за процессами ее загрязнения.

Одним из первых в 80-е годы сформировалось звено ГСМОС в регионе восточноевропейских стран-членов СЭВ: Болгарии, Венгрии, ГДР, Польши, Румынии, СССР и ЧСФР, осуществляющих комплексный фоновый мониторинг (КФМ) загрязнения биосферы. Для выполнения единой программы наблюдений специалистами этих стран совместно были разработаны методы определения концентраций загрязняющих веществ в объектах природной среды, в том числе в атмосферном воздухе и осадках, и приняты для практического использования методики, дающие сопоставимые результаты [18].

Национальная сеть станций комплексного фоновых мониторинга СССР входит в международную сеть и осуществляет наблюдения за состоянием загрязнения природных сред в фоновых районах СССР [12]. Эта сеть является фундаментом для создания национальной службы экологического мониторинга [13], которая впоследствии объединит станции, работающие по программам БАПМоН.

Данный раздел включает в себя описания методов определения загрязняющих веществ на станциях БАПМоН, КФМ, а также на специализированных станциях, производящих на фоновом уровне наблюдения за общим содержанием озона (ОСО), углекислого газа и атмосферным электричеством. Определение химического состава атмосферных осадков на фоновых станциях производится по методикам, приведенным в ч. II, разделах 2 и 3.

Станции фоновых мониторинга атмосферы (станции БАПМоН) ответственны за проведение наблюдений и своевременную отправку полученных первичных данных в курирующие их управления по гидрометеорологии (УГМ) и Главную геофизическую обсерваторию (ГГО). На

УГМ возлагаются задачи по обеспечению и контролю работы фоновых станций, а также по внедрению на них предлагаемых для сети новых методов контроля фонового состояния атмосферы. ГГО является национальным научно-методическим центром работ по фоновому мониторингу атмосферы в рамках программы БАПМОН и центром сбора и обработки информации по советским станциям сети БАПМОН. ГГО обеспечивает передачу этой информации в международный банк данных сети БАПМОН в ВМО (Ашвилл, США, шт.Северная Каролина).

Система комплексного фонового мониторинга в СССР включает станции комплексного фонового мониторинга (СКФМ) и региональные аналитические лаборатории.

СКФМ ответственны за отбор проб, их своевременную отправку в региональную аналитическую лабораторию, анализ проб, выполняемый непосредственно на СКФМ, и своевременную передачу информации в региональную аналитическую лабораторию. На УГМ возлагается материальное обеспечение станций и метрологический контроль пробоотборной и аналитической аппаратуры, работающей на станции.

Региональные аналитические лаборатории фонового мониторинга обеспечивают анализ проб, передачу данных в научно-методический центр, инспекционный контроль работы станций КФМ, внедрение новых методов, разрабатываемых научно-методическим центром. Материальное снабжение и контроль работы аналитической лаборатории фонового мониторинга осуществляет региональный центр наблюдения загрязнения природной среды, в рамках которого она функционирует.

Научно-методический центр системы комплексного фонового мониторинга осуществляет контроль выполнения программы наблюдений, контроль качества данных, разрабатывает и передает на сеть методы фонового мониторинга загрязняющих веществ, координирует работу на международном уровне, собирает первичную информацию о фоновом загрязнении окружающей природной среды и передает ее в Центр автоматизированной системы хранения, обработки и передачи данных (АСПОД), обобщает данные и издает ежегодный бюллетень фонового состояния окружающей природной среды в восточноевропейских странах.

2. ОРГАНИЗАЦИЯ НАБЛЮДЕНИЙ НА СТАНЦИЯХ ФОНОВОГО МОНИТОРИНГА

2.1. ТРЕБОВАНИЯ К РАЗМЕЩЕНИЮ СТАНЦИЙ

Станции комплексного фонового мониторинга. Местоположение станции комплексного фонового мониторинга (СКФМ) по своим ландшафтным и климатическим характеристикам должно быть репрезентативным для данного региона. Оценку репрезентативности предполагаемого района размещения СКФМ целесообразно начинать с анализа климатических, топографических, почвенных, ботанических, геологических, экономических и других материалов.

После выбора района необходимо учесть имеющиеся на данной территории источники загрязнения. Если количество внутрирегиональных источников незначительно и они рассредоточены, можно ожидать, что они не окажут существенного влияния на уровни концентраций загрязняющих веществ в природных объектах в выбранном районе. При наличии крупных локальных

источников (административно-промышленных центров с населением более 500 тыс. жителей) расстояние до наблюдательного полигона СКФМ должно составлять не менее 100 км. Если указанное требование выполнить невозможно, следует расположить СКФМ таким образом, чтобы повторяемость воздушного потока, обуславливающего перенос загрязняющих веществ от источника в направлении станции, не превышала 20-30%. При определении района расположения СКФМ необходимо учитывать его доступность, обеспеченность электроэнергией и жилищно-бытовыми условиями для обслуживающего персонала.

Станция комплексного фоновый мониторинга включает стационарный наблюдательный полигон и химическую лабораторию. Наблюдательный полигон составляют пробоотборные площадки, гидропосты и в ряде случаев наблюдательные скважины. На наблюдательном полигоне выполняется отбор проб атмосферного воздуха и атмосферных осадков, вод, почв, растительности, а также проводятся гидрометеорологические и геофизические измерения.

Площадка размером 50x50 м, на которой размещаются пробоотборные установки и измерительные приборы для определения химического состава и физических характеристик воздуха, называется опорной (базовой) площадкой фоновой станции. Она должна находиться на ровном участке ландшафта с малой степенью закрытости горизонта, вдали от строений, лесных полос, холмов и других препятствий, способствующих возникновению локальных орографических возмущений. При выборе местоположения площадки рекомендуется пользоваться также критериями выбора места для размещения метеорологических станций, так как метеорологические наблюдения на фоновой станции могут быть использованы для изучения долговременных климатических изменений.

Опорная площадка должна быть обеспечена устойчивым трехфазным электропитанием (напряжение 220/380 В, ток до 40 А, частота 50 Гц), иметь освещение, сетчатое ограждение по всему периметру и дорожки с твердым покрытием. На расстоянии 15-20 м от площадки должно размещаться одноэтажное обогреваемое помещение (с неметаллической крышей) из двух комнат общей площадью 20-25 м², предназначенное для работы дежурного наблюдателя (замена фильтров, запись результатов наблюдений, размещение газоанализаторов). Площадку оборудуют установками для отбора проб воздуха, осадкосборниками, газоанализаторами, типовым комплектом метеорологических приборов.

Химическая лаборатория станции располагается на расстоянии не ближе 500 м от опорной площадки. В лаборатории проводятся обработка и анализ той части проб, которая не подлежит пересылке в региональную лабораторию: первичная обработка проб осадков, вод, почв и растительности; определение содержания в атмосферном воздухе взвешенных частиц (пыли), сульфатов и диоксида серы; измерение в атмосферных осадках рН, электропроводности, концентрации анионов и катионов. В лаборатории осуществляется хранение проб, производится техобслуживание и ремонт приборов и оборудования, ведется документация.

В соответствии с указанными работами лабораторные комнаты должны иметь приточно-вытяжную вентиляцию, водопровод и канализационный сток. В лаборатории должны быть предусмотрены помещения для хранения химических реактивов, приборов, материалов, запасных частей. Общая площадь химической лаборатории должна составлять 80-100 м².

Станции БАПМоН. В соответствии с рекомендациями по организации фоновых станций, изложенными в специальном Руководстве ВМО для сети БАПМоН [28], фоновые станции подразделяются на три категории: базовые, региональные и континентальные.

Базовые станции следует располагать в наиболее чистых местах, в горах, на изолированных островах, где в 100 км от станции по всем направлениям в ближайшие 50 лет не предвидится значительных изменений в практике землепользования. Основной задачей базовых станций является контроль за глобальным фоновым уровнем загрязнения атмосферы, не испытывающим влияния никаких локальных источников.

Региональные станции, главная цель которых заключается в обнаружении в районе станции долгопериодных колебаний атмосферных составляющих, обусловленных изменениями в использовании земли и другими антропогенными воздействиями, должны находиться в сельской местности, не менее чем в 40 км от крупных источников загрязнения.

Континентальные станции (или региональные станции с расширенной программой) охватывают более широкий спектр исследований по сравнению с региональными станциями. Они должны размещаться в отдаленных районах, чтобы в радиусе 100 км не было источников, которые (за исключением коротких периодов времени) могли бы повлиять на локальные уровни загрязнения.

Поскольку континентальные фоновые станции призваны характеризовать особенности загрязнения континента в целом, их целесообразно устанавливать выше слоя перемешивания, т.е. выше 1000 м над уровнем моря.

2.2. ПРОГРАММЫ НАБЛЮДЕНИЙ НА СТАНЦИЯХ

Станции комплексного фонового мониторинга. Одним из принципов фонового мониторинга является комплексное изучение содержания загрязняющих веществ в компонентах экосистем (атмосферном воздухе, осадках, воде, почвах, биоте). В связи с этим программа наблюдений на СКФМ включает систематические измерения содержания загрязняющих веществ одновременно во всех средах. Результаты этих измерений дополняются гидрометеорологическими данными.

Перечень включенных в программу веществ составлен с учетом таких их свойств, как распространенность и устойчивость в окружающей среде, способность к миграции на большие расстояния, степень негативного воздействия на биологические и геофизические системы различных уровней. В атмосферном воздухе подлежат измерению среднесуточные концентрации взвешенных частиц, озона, оксидов углерода и азота, диоксида серы, сульфатов, 3,4-бензпирена, ДДТ и других хлорорганических соединений, свинца, кадмия, ртути, мышьяка, а также показателя аэрозольной мутности атмосферы; в атмосферных осадках подлежат измерению концентрации свинца, ртути, кадмия, мышьяка, 3,4-бензпирена, ДДТ и других хлорорганических соединений, рН, анионов и катионов по программе ВМО в суммарных месячных пробах.

Данные гидрометеорологических наблюдений используются для расчета параметров, характеризующих степень загрязнения природной среды, и интерпретации их динамики. Вместе с тем гидрометеорологические данные являются самостоятельными характеристиками состояния природной среды.

Метеорологические наблюдения включают наблюдения за температурой и

влажностью воздуха, скоростью и направлением ветра, атмосферным давлением, облачностью (количеством, формой, высотой), солнечным сиянием, атмосферными явлениями (туман, метели, грозы, пыльные бури, пожары и др.), атмосферными осадками (количеством и интенсивностью), снежным покровом (высотой, содержанием влаги), температурой почвы (на поверхности и глубине), состоянием поверхности почвы, радиацией (прямой, рассеянной, суммарной и отраженной) и радиационным балансом, градиентами температуры, влажности и скорости ветра на высоте от 0,5 до 10 м, градиентами температуры, влажности почвы на глубине от поверхности до 20 см, тепловым балансом. Данные о температуре воздуха и атмосферном давлении используют при приведении объема проб воздуха к нормальным условиям; данные о количестве и интенсивности осадков - при расчете потоков загрязняющих веществ на подстилающую поверхность; о содержании влаги в снежном покрове - при определении количества загрязняющих веществ, выпавших на подстилающую поверхность за зимний период.

Станции БАПМоН. В обязательную программу наблюдений на базовых станциях включены наблюдения за содержанием диоксида серы, аэрозольной мутностью атмосферы, радиацией, взвешенными аэрозольными частицами, химическим составом осадков.

На региональных станциях программа наблюдений включает измерение атмосферной мутности, концентрации взвешенных аэрозольных частиц, определение химического состава атмосферных осадков.

Программа наблюдений на фоновых станциях разных категорий может быть расширена за счет увеличения числа определяемых в атмосфере газов, в частности озона, малых газовых компонентов, объемная концентрация которых ниже 1%, газов, которые, преобразуясь в атмосфере, могут превратиться в аэрозольные частицы (например, диоксиды серы и азота). Постепенно увеличивается спектр анализируемых элементов в осадках и аэрозолях.

Любые наблюдения по программе фоновых мониторинга должны сопровождаться комплексом обязательных метеорологических наблюдений (за видимостью, атмосферными явлениями, температурой и влажностью воздуха, направлением и скоростью ветра, атмосферным давлением), поэтому фоновые наблюдения желательно проводить на базе метеорологических станций.

Для оценки репрезентативности фоновой станции и изучения влияния города на окружающие его районы целесообразно в дополнение к региональным станциям создавать парные станции в ближайших городах, расположенных в 50-100 км от фоновых и работающих по аналогичной программе [2]. В СССР действует три таких пары: на северо-западе европейской части СССР (ЕЧС), в Западной и Восточной Сибири.

В программу обязательных наблюдений на советских станциях сети БАПМоН входят измерения аэрозольной мутности атмосферы и определение химического состава атмосферных осадков. На ряде региональных станций проводятся дополнительно измерения содержания диоксидов серы, азота и аэрозоля сульфатов в приземном слое.

Контроль на фоновом уровне общего содержания озона (ОСО), диоксида углерода, электрического состояния атмосферы осуществляется на специализированных станциях (см. раздел 6 данной части). Место, сроки, условия и частота отбора проб устанавливаются методическим центром.

3. ОТБОР ПРОБ АТМОСФЕРНОГО ВОЗДУХА И ОСАДКОВ,

ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ И ХРАНЕНИЕ

3.1. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

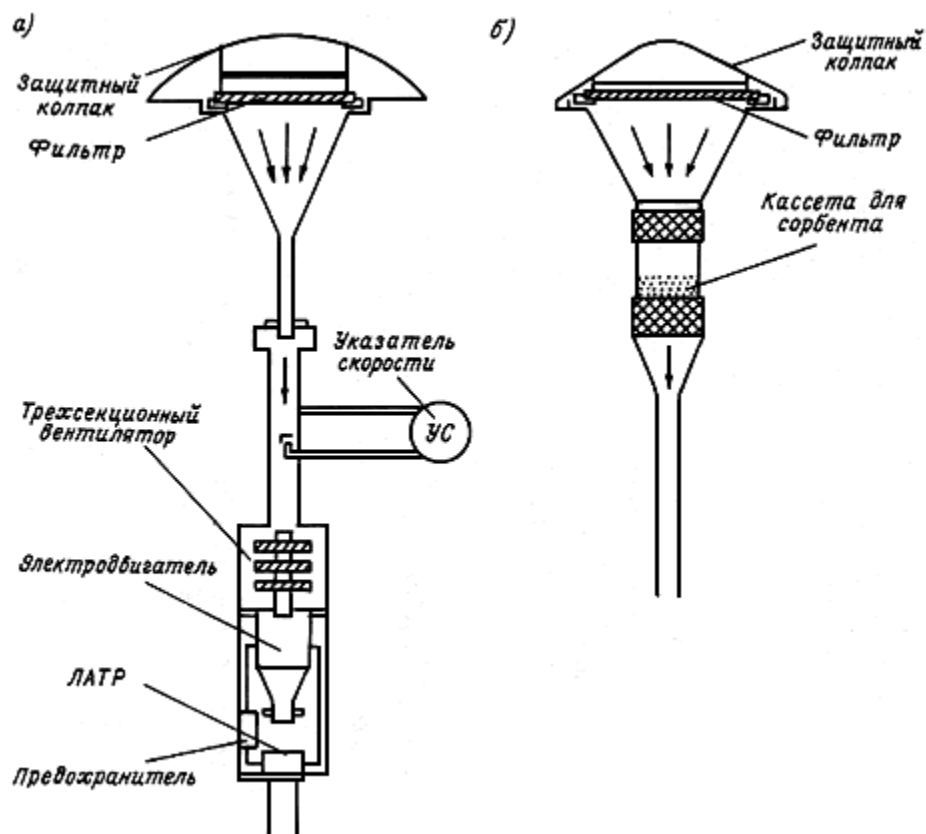
3.1.1. Общие положения

Для отбора проб воздуха при определении содержания взвешенных частиц (пыли), тяжелых металлов, сульфатов, 3,4-бензпирена и других полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), ДДТ и других хлорорганических пестицидов (ХОП) применяют метод принудительной фильтрации воздуха фильтровентиляционными (аспирационными) установками. Конструкция фильтровентиляционной установки включает побудитель расхода воздуха, измеритель расхода воздуха, фильтродержатель с защитой от атмосферных осадков и кассету для твердых сорбентов в случае определения ХОП. Для отбора проб используют фильтры различных типов, через которые пропуск аэрозолей размером менее 0,3-0,5 мкм не превышает 10%. Тип фильтра подбирают в соответствии с назначением пробы и методом ее анализа. Объем суточных проб воздуха для определения каждого ингредиента задается аналитической лабораторией в зависимости от применяемого метода анализа. Расход воздуха и площадь сечения фильтродержателя рассчитывают исходя из заданного объема пробы и диапазона допустимой линейной скорости потока воздуха через фильтр выбранного типа. По программе наблюдений на сухопутных фоновых станциях для определения содержания загрязняющих веществ в воздухе отбирают суточные пробы. Для этого ежедневно в установленные часы (утренние) производят смену фильтров.

3.1.2. Оборудование и материалы

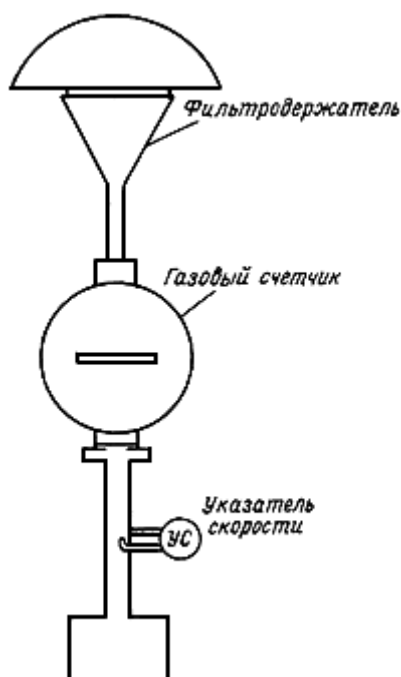
Электроасpirатор ЭА-3 или "Кипарис" по ТУ 25-11-1660-85 (нестандартизованная установка) (черт. 3.1, 3.2)	
Фильтроткань ФПА-15-2,0 и ФПП-15-1,5	по ТУ 6-16-2334-79
Фильтры АФА-ХА-160, АФА-ХП(ВП)-160, АФА-ХП(ВП)-20	по ТУ 95.7181-76
Силохром С-80 или С-120 (фракция 0,3-0,5 мм)	по ТУ 6-09-17-48-74
Пинцеты (металлический и пластмассовый)	
Ножницы	
Сосуды из темного стекла с пластмассовыми пробками вместимостью 50 см ³	
Калька	
Бумажные пакеты	

Блок-схема аспирационной установки "Кипарис" (а) и сменной головки к ней для отбора проб на ХОП (б)



Черт. 3.1

Блок-схема градуировки электроаспиратора "Кипарис"



Черт. 3.2

3.1.3. Отбор и хранение проб

Фильтровентиляционные установки для отбора проб воздуха размещают на открытой площадке наблюдательного полигона на расстоянии 1-1,5 м друг от друга таким образом, чтобы входное отверстие находилось на высоте 1,7-2 м и было ориентировано вверх, что исключает влияние направления и скорости ветра на эффективность пробоотбора.

При отборе проб воздуха для определения содержания тяжелых металлов используют фильтры из ткани ФПА-15-2,0 или АФА-ХА-160. Объем аспирированного воздуха должен составлять примерно 1000 м^3 за сутки.

При отборе проб воздуха для определения содержания взвешенных частиц (пыли), сульфатов, 3,4-бензпирена и других ПАУ используют фильтры из ткани ФПП-15-1,5 или АФА-ХП(ВП)-160. При этом фильтры, предназначенные для определения концентрации пыли, предварительно высушивают до постоянной массы и взвешивают. Объем аспирированного за сутки воздуха должен составлять около 1000 м^3 .

Для определения содержания ДДТ и других ХОП в атмосферном воздухе отбирают аэрозольную и парогазовую составляющие указанных веществ. В фильтровентиляционной установке для этой цели должна быть предусмотрена кассета для твердого сорбента, размещаемая в воздуховоде за фильтром. В кассету, диаметр которой 30-50 мм, помещают $20-50 \text{ см}^3$ адсорбента (силохром С-80 или С-120). В качестве фильтра используют АФА-ХП-20 или АФА-ВП-20. Объем аспирированного за сутки воздуха должен составлять около 100 м^3 .

При подготовке фильтровентиляционных установок к работе фильтры пинцетом извлекают из упаковки, накладывают на сетку фильтродержателя марлевой основой вниз и закрепляют прижимным устройством. После окончания пробоотбора операции выполняют в обратном порядке. Указанные

операции выполняют в помещении.

Экспонированные фильтры сворачивают экспонированной частью внутрь и упаковывают в бумажные маркированные пакеты, адсорбент переносят в маркированную стеклянную банку с герметичной пробкой, хранят пробы в сухом помещении или в холодильнике в случае определения ДДТ и других ХОП, 3,4-бензпирена и других ПАУ.

Из каждой партии фильтров и сорбентов по три неэкспонированных образца направляют в аналитическую лабораторию для определения фонового содержания веществ в фильтре и сорбенте. Методические указания по отбору проб атмосферных аэрозолей для конкретных фоновых станций составляют на основании общих принципов организации наблюдений и исходя из конкретной пробоотборной аппаратуры, выбранных типов фильтров и используемых методов анализа проб.

3.2. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ РТУТИ

3.2.1. Общие положения

Отбор проб воздуха для определения концентрации паров ртути проводят путем фильтрации воздуха через трубку-амальгаматор, заполненную посеребренными стеклянными шариками размером 0,9-1,0 мм. Фильтрацию воздуха с расходом 1,5-2 дм³/мин осуществляют с помощью малорасходных аспираторов, собранных на базе микрокомпрессора УК-25(40) или бытового микрокомпрессора ВК-1. Микрокомпрессор ВК-1, выпускаемый промышленностью для нагнетания воздуха, настраивают на режим всасывания. Для этого снимают крышку микрокомпрессора, срезают два пластмассовых штырька, закрывают лейкопластырем два отверстия на уплотнительной резиновой прокладке (отверстия, в которые ранее вставлялись штырьки), поворачивают мембранную камеру вокруг оси на 180 °С так, чтобы отверстие в мембране, прежде находившееся напротив нагнетательного клапана, встало напротив всасывающего. Затем лейкопластырем закрывают боковое отверстие в мембранной камере, закрепляют камеру в корпусе микрокомпрессора и закрывают крышкой. Подготовку трубок-амальгаматоров выполняют в региональной химической лаборатории по методике, изложенной в п.7.4 методики 4.7.

3.2.2. Оборудование и материалы

Воздухоотборник "Компонент" или электроаспиратор на базе бытового микрокомпрессора ВК-1	
Ротаметр РМ-0,25 ГУЗ или газовый счетчик ГСБ-400	по ГОСТ 13045-81 по ГОСТ 6463-53
Трубки-амальгаматоры	
Шланги силиконовые 6 мм	по ТУ 38-10-61-52-77
Лейкопластырь	

3.2.3. Отбор и хранение проб

Отбор проб воздуха проводят на высоте 1,7-2 м от подстилающей поверхности. Маркированную трубку-амальгаматор присоединяют к аспиратору с помощью силиконового шланга, устанавливают вертикально таким образом, чтобы поток воздуха в трубке проходил снизу вверх последовательно через кварцевую вату, посеребренные шарики и пористую перегородку. Расход воздуха должен составлять 1,5 дм³/мин. Трубку-амальгаматор защищают от прямых солнечных лучей кожухом. По окончании отбора пробы экспонированную трубку-амальгаматор отсоединяют и с двух сторон закрывают заглушками. Хранят их обернутыми светонепроницаемой бумагой в сухом помещении в течение не более 2 мес. В региональную химическую лабораторию отправляют упакованными в специальный ящик-пенал.

3.3. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА СЕРЫ

3.3.1. Общие положения

Отбор проб осуществляют аспирацией воздуха через сорбционную трубку, содержащую стеклянную крошку с нанесенным на нее поглотительным раствором. Приготовление поглотительного раствора и нанесение его на стеклянную крошку производят в химической лаборатории по методике, изложенной в ч. I, п. 5.1.12.

3.3.2. Оборудование и материалы

Павильон "Пост-2" или "Пост-1", оборудованный кондиционером Холодильник "Морозко" Воздухоотборник "Компонент"

Газовый счетчик ГСБ-400; Госреестр № 734-72 по ГОСТ 6463-53

Трубка сорбционная СТ (черт. 3.3), содержащая 4-5 см³ стеклянных гранул диаметром 1-2 мм

Вентилятор бытовой

Трубка тефлоновая 8-10 мм

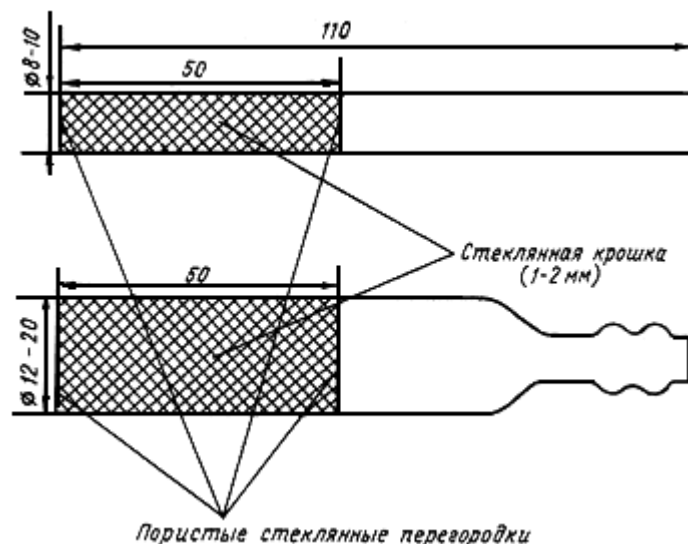
Шланг силиконовый 6 мм

по ТУ 38-10-61-57-77

Марля или другая ткань

Примечание. При отсутствии павильонов "Пост" и воздухоотборника "Компонент" допускается временное расположение пробоотборного оборудования внутри психрометрической будки. Для отбора проб могут быть использованы аспираторы на базе бытового микрокомпрессора ВК-1 (ТУ 25.06.926-72), настроенного на всасывание (см. п. 3.2.1), счетчик ГСБ-400 (ГОСТ 6463-53) и ротаметры РМ-1 ГУЗ и РМ-0,25 ГУЗ (ГОСТ 13045-81).

Внешний вид сорбционных трубок для отбора проб на диоксид серы



Черт. 3.3

3.3.3. Отбор и хранение проб

Отбор воздуха для определения концентрации диоксида серы осуществляют через штатный фторопластовый воздуховод, выведенный через крышу павильона "Пост-2". К распределительной гребенке воздуховода присоединяют S-образную и сорбционную трубки. Все соединения производят встык с помощью коротких муфт из силиконовой резины. Использование других материалов не разрешается.

При необходимости отбора проб на несколько ингредиентов допускается использование стеклянной распределительной гребенки, которая 1 раз в месяц должна промываться. На период отбора пробы сорбционную трубку располагают вертикально (заполненный крошкой конец должен быть внизу) и специальным экраном или алюминиевой фольгой полностью защищают от попадания света. Отбор пробы осуществляют непрерывно в течение 24 ч; замену сорбционных трубок производят в установленные сроки. Один раз в месяц участок воздуховода от воздухозабора до сорбционной трубки чистят с помощью проволоки с ватным тампоном, смоченным в спирте.

Скорость пропускания воздуха через сорбционную трубку зависит от ожидаемой концентрации и диаметра трубки. Рекомендуемые режимы отбора приведены в табл. 3.1. Режим отбора контролируют каждые 3-4 ч. Если температура воздуха в павильоне выше 22 °С, отбор проб производят при включенном кондиционере. В случае визуального обнаружения влаги на внутренней поверхности S-образной сорбционной трубки обе трубки следует сменить и записать время. Все пробы, отобранные за данные сутки, анализируют отдельно и вычисляют среднюю за сутки концентрацию.

Таблица 3.1

Рекомендуемые режимы отбора проб (для 24-часовой экспозиции)

Диапазон измеряемых (ожидаемых) концентраций, мкг/м ³	Внутренний диаметр сорбционных трубок, мм	Расход воздуха, дм ³ /мин
10-50	8-10	1-1,5
1-10	8-10	1,5-2,0
0,5-2	10	2-3
0,1-1	10-12	3-5
Менее 0,1	12	5-10
	14	10-15

Примечание. Общая длина сорбционных трубок 120-150 мм; стеклянной крошкой заполнено 50 мм (не менее 3/4 объема между пористыми перегородками).

Если кондиционер отсутствует (или неисправен), то при температуре воздуха в павильоне выше 30 °С, смену сорбционных трубок следует осуществлять каждые 3-4 ч. При этом на период отбора пробы сорбционную трубку и около 0,3 м воздуховода перед трубкой оборачивают смоченной в воде марлей или тонкой материей и направляют на них поток воздуха от вентилятора. Все пробы анализируют отдельно. Среднюю за сутки концентрацию (ρ , мкг/м³) вычисляют как средневзвешенную по формуле:

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_1\tau_1 + \rho_2\tau_2 + \rho_3\tau_3 + \dots + \rho_n\tau_n}{\tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \dots + \tau_n}, \quad (3.1)$$

где $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ - концентрация диоксида серы в воздухе в каждый период отбора, мкг/м³;

$\tau_1, \tau_2, \dots, \tau_n$ - время экспозиции каждой пробы.

Пропитанные сорбционные трубки до начала отбора проб и после его окончания хранят в холодильнике в плотно закрытых полиэтиленовых пакетах или стеклянных пробирках с пробкой. При температуре воздуха выше 25 °С транспортировку пропитанных сорбционных трубок до и после экспонирования осуществляют в сумке-холодильнике со льдом. Срок хранения проб в холодильнике - 5 сут, без холодильника в темном месте при температуре не выше 20 °С - 1 сут (выше 25 °С хранение не допускается).

3.4. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА АЗОТА

3.4.1. Общие положения

См. п.3.3.1.

3.4.2. Оборудование и материалы

См. п.3.3.2.

Примечание. Для регистрации расхода воздуха используют ротаметр РМ-0,04 ГУЗ (ГОСТ 13045-81) или газовый счетчик ГСБ-400 (ГОСТ 6463- 53).

3.4.3. Отбор и хранение проб

Отбор проб осуществляется так, как изложено в разделе 4, ч.І. Скорость пропускания воздуха через сорбционную трубку (внутренний диаметр 10 мм, объем стеклянных гранул 4-5 см³) составляет 0,2-0,25 дм³/мин. Срок хранения пропитанных сорбционных трубок в герметичной упаковке в темном месте - 1 мес. Отобранные пробы в холодильнике сохраняются 30 сут.

3.5. ОТБОР ПРОБ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

3.5.1. Общие положения

Из существующей сети станций по отбору проб атмосферных осадков в сельской местности (ОГСНК) выделена группа станций фоновый мониторинга, которая входит в международную сеть Всемирной метеорологической организации - БАПМоН. В соответствии с рекомендацией ВМО [27] на станциях фоновый мониторинга атмосферы БАПМоН осуществляется недельный период отбора проб, который начинается каждый четверг в срок, ближайший к 6 ч поясного декретного (зимнего) времени, когда производится измерение количества осадков. В соответствии с программой наблюдений на СКФМ проводят декадный (месячный) отбор проб путем объединения ежедневно накопленных осадков (осадки сливают 2 раза в день - в 9 и 16 ч местного времени).

Все основные требования к осадкосборникам, условиям сбора и хранения проб осадков описаны в ч.ІІ, п.2.1. Особенностью наблюдений на фоновых станциях является одновременный отбор четырех проб индивидуальными осадкосборниками: для определения свинца, кадмия и мышьяка; для определения ртути; для определения анионов и катионов, для определения 3,4-бензпирена, ПАУ, ДДТ и других ХОП, - причем при отборе проб с целью определения концентрации органических веществ приемная поверхность осадкосборника должна быть изготовлена из стекла или эмалированного металла, а с целью определения концентрации тяжелых металлов, анионов и катионов - из бесцветного полиэтилена.

Площадь приемной поверхности осадкосборника (S , см²) рассчитывают исходя из средней многолетней декадной или месячной суммы осадков Y (см) для района фоновой станции и необходимого для анализа объема пробы (V , см³) (декадной или месячной):

$$S = \frac{V}{Y} . \quad (3.2)$$

В случае отсутствия осадков приемную поверхность неавтоматических осадкосборников промывают дистиллированной водой ежедневно в одно и то же время.

3.5.2. Оборудование, реактивы и материалы

Осадкосборники с полиэтиленовой приемной поверхностью
Осадкосборники с эмалированной или стеклянной приемной поверхностью

Бутили полиэтиленовые с завинчивающимися пробками по ТУ 6-19-110-

вместимостью 0,5, 1 и 10 дм ³	78
Бутыли стеклянные с завинчивающимися или притертыми пробками вместимостью 1, 10 или 20 дм ³	
Пипетки	по ГОСТ 20292-74Е
4-2-1	
6-2-5	
6-2-10	
Цилиндры мерные вместимостью 25; 50; 100; 500; 1000 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Кислота азотная концентрированная, ос.ч.	по ГОСТ 11125-78
Калия бихромат, х.ч.	по ГОСТ 4220-78
н-Гексан, ч. (дважды перегнанный)	по ТУ 6-09-3375-78
Стиральный порошок	
Дистиллированная вода	

Примечание. Приемные сосуды, бутыли перед отбором проб осадков обрабатывают стиральным порошком, промывают большим количеством кипяченой воды, полиэтиленовые сосуды дополнительно промывают 5%-ным раствором азотной кислоты и затем все сосуды ополаскивают дистиллированной водой.

3.5.3. Отбор, консервация и хранение проб

Осадкоборники устанавливают на подставках с таким расчетом, чтобы верхний край приемного сосуда находился на высоте 1,5-2 м от подстилающей поверхности. Для получения суммарной декадной (месячной) пробы осадков суточные осадки из осадкоборников сливают в бутыли-накопители.

Пробы, в которых определяют содержание неорганических веществ, хранят в полиэтиленовых бутылках, органических веществ - в стеклянных. В соответствии с определяемыми в осадках ингредиентами бутыли маркируют: свинец, кадмий, мышьяк; ртуть; анионы, катионы; 3,4-бензпирен и другие ПАУ, ДДТ и другие ХОП.

Объем декадной (месячной) пробы осадков для определения каждого ингредиента задается аналитической лабораторией в зависимости от применяемого метода анализа. Минимально необходимый для анализа объем может составлять при определении концентрации свинца и кадмия 0,2-1 дм³, мышьяка 0,2-0,5 дм³, ртути 0,1-0,5 дм³, 3,4 бензпирена и других ПАУ 1-2 дм³, ДДТ и других ХОП 1-2 дм³, анионов, катионов 1 дм³.

Пробы осадков, в которых определяют содержание тяжелых металлов, консервируют непосредственно после отбора концентрированной азотной кислотой из расчета 5 см³ кислоты на 1 дм³ пробы. В пробы, в которых определяют ртуть, кроме азотной кислоты вносят бихромат калия из расчета 0,2 г соли на 1 дм³ пробы.

Пробы осадков, в которых определяют содержание ХОП и ПАУ, консервируют после того, как накоплен необходимый объем пробы, те консервации подвергают аликвоту из средней месячной (декадной) пробы дважды перегнанным н-гексаном из расчета 20 см³ на 1 дм³ аликвоты.

Снег из осадкосборника переносят в чистую посуду и переводят в жидкое состояние при комнатной температуре. Затем обрабатывают, как пробы жидких осадков.

Декадные (месячные) пробы осадков, в которых определяют концентрации тяжелых металлов, хранят в прохладном темном месте, пробы, в которых определяют концентрации органических веществ, хранят в холодильнике.

3.6. ОТБОР ПРОБ СНЕЖНОГО ПОКРОВА

Отбор проб снега проводят на наблюдательной площадке станции фоновый мониторинга в период накопления максимального запаса влаги. В нескольких точках наблюдательной площадки с ненарушенным снежным покровом вырезают снегомером керны снега на всю глубину снежного покрова, при этом следят, чтобы нижняя часть керна не была загрязнена частицами почвы. Количество точек, в которых отбирают пробы, определяют на месте, исходя из необходимого объема пробы, запаса влаги в нем и равномерного охвата выбранной площади отбора. Пробу переносят в эмалированный сосуд, закрывают и доставляют на фоновую станцию, где растапливают при комнатной температуре. Отстоявшуюся пробу декантируют и фильтруют через бумажный фильтр "белая лента", разливают в полиэтиленовые и стеклянные бутылки и консервируют так же, как пробы жидких атмосферных осадков. Для определения концентрации сульфатов пробу не консервируют. Фильтр с твердыми частицами высушивают на воздухе, складывают осадком внутрь и помещают в конверт из кальки.

В оборудование для проведения этих работ должны входить снегомер и фильтровальный аппарат с насосом, реактивы и материалы (см п.3.5.2).

3.7. ОТБОР ПРОБ ВОЗДУХА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Отбор проб осуществляют в предварительно вакуумированные сосуды (фляги), изготовленные из нержавеющей стали, вместимостью 1,5 дм³ с одним бесшумным вакуумным краном. Для отбора необходима стеклянная палочка диаметром 4 мм. Для хранения фляг используют специально изготовленные ящики, в которых пробы пересылаются для анализа в ГГО.

В срок отбора заполняют воздухом две фляги следующим образом. Выносят к месту отбора две вакуумированные фляги. Берут одну из них, задерживают дыхание и делают три шага против ветра. "Прочищают" стеклянной палочкой носик фляги 5 раз. Вытягивают руку с флягой вперед вверх против ветра и другой рукой открывают кран. При открытии крана должен быть слышен сильный шипящий звук заполнения воздухом вакуумированной фляги. После прекращения шипения кран плотно закрывают и восстанавливают дыхание. Таким же способом заполняют вторую флягу. После отбора проб заполняют сопроводительный лист (табл. 3.2).

Таблица 3.2

*Сопроводительный лист
к пробе воздуха на CO₂*

Станция _____ Координаты _____

Дата отбора " ____ " _____

Номер фляг _____

Время отбора (местное) _____

Условия отбора проб _____

Направление ветра _____
(в градусах)

Скорость ветра _____ м/с

Температура воздуха _____ °С

Давление _____ гПа

Относительная влажность _____ %

Волнение моря _____ баллов

Осадки _____

Примечание Прочие атмосферные явления и др.

Был ли слышен шипящий звук при открывании крана? (да, нет)

Наблюдатель _____
(ф.и.о)

Ящик с пробами хранят в помещении с положительной температурой воздуха. По заполнении восьми фляг пробами воздуха ящик с сопроводительными листами отсылают в ГГО.

4. МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ФОНОВОМ УРОВНЕ

Фоновый мониторинг как одна из подсистем наблюдений за уровнем загрязнения окружающей природной среды предполагает получение систематической информации в районах, удаленных от источников выбросов. Уровни содержания загрязняющих веществ в объектах природной среды в этих районах, как правило, чрезвычайно низки, поэтому методы анализа, разработанные для импактного мониторинга, как правило, непригодны.

Методы определения концентрации загрязняющих веществ на фоновом уровне должны отвечать следующим требованиям:

низкие пределы обнаружения определяемых ингредиентов;

высокая селективность;

высокая степень чистоты используемых реагентов;

современность и перспективность;

использование различных методов определения одного ингредиента возможно при наличии удовлетворительной сходимости результатов, полученных при сравнении.

Применяемые средства измерений должны быть поверены (аттестованы) в сроки, установленные по ГОСТ 8.002-71, иметь клеймо или аттестат о поверке. При отсутствии каких-либо средств измерений они могут быть заменены приборами того же класса точности.

В связи с этим для количественного определения тяжелых металлов и органических соединений в объектах природной среды разработаны методы,

предназначенные для использования на сети фоновых станций и в региональных лабораториях.

Полученная информация представляется в виде таблиц, которые являются исходными форматами для дальнейшей машинной обработки результатов.

4.1. ДИОКСИД СЕРЫ [6]

Методика предназначена для определения концентрации диоксида серы в атмосферном воздухе на станциях фоновых мониторинга в диапазоне 0,3-4,8 мкг/м³ при объеме пробы 2 м³ и в диапазоне 0,1-1 мкг/м³ при объеме пробы 10 м³. Для измерения концентрации выше 4,8 мкг/м³ необходимо разбавление растворов проб. Мешающее влияние оксидов азота устраняется сульфаминовой кислотой, озона - выдерживанием пробы перед фотометрированием, солей тяжелых металлов - добавлением трилона Б и фосфорной кислоты.

1. Нормы точности измерений

По результатам метрологического исследования, при определении концентрации диоксида серы в воздухе в диапазоне 0,1-4,8 мкг/м³ суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает ±25%.

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании диоксида серы из воздуха пленочным хемосорбентом и фотометрическом определении по интенсивности окраски соединения, образующегося в результате взаимодействия диоксида серы с формальдегидом и парарозанилином (или фуксином).

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерения, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр

рН-метр-милливольтметр рН-673	по ТУ 25-05-2501-79
Весы аналитические ВЛА-200	по ГОСТ 24104-80Е
Меры массы	по ГОСТ 7328-82Е
Барограф; погрешность ±7 гПа	по ГОСТ 6359-75Е
Термограф; погрешность ±1 °С	по ГОСТ 6416-75Е
Газовый счетчик ГСБ-400; погрешность ±1%; Госреестр № 734-72	по ТУ 25-04-2261-75
Микрокомпрессор ВК-1	по ТУ 25.06.926-77
Колбы мерные	по ГОСТ 1770-74Е
2-100-2 - 9 шт.	
2-250-2 - 1 шт.	
2-500-2 - 3 шт.	
2-1000-2 - 2 шт.	
Пипетки	по ГОСТ 20292-74Е

4-2-1 - 5 шт.	
4-2-2 - 2 шт.	
2-2-5 - 3 шт.	
6-2-10 - 2 шт.	
2-2-10 - 2 шт.	
2-2-50 - 2 шт.	
2-2-100 - 1 шт.	
Бюретки 3-2-25-0,1 - 3 шт.	по ГОСТ 20292-74Е
3.3. Вспомогательные устройства	
Трубки сорбционные СТ 212 (маркировка 2)	по ТУ 25-1110.039-82
Стаканы В-1-50 ТС	по ГОСТ 25336-82
Холодильник (бытовой)	
Центрифуга (3-4 тыс. об/мин)	
3.4. Реактивы	
Бутанол-1, ч.д.а.	по ГОСТ 6006-78
Вода дистиллированная	по ГОСТ 6709-72
Водорода перекись, х.ч.	по ГОСТ 10929-76
Глицерин, ч.д.а.	по ГОСТ 6259-75
Иод, 0,05 моль/дм ³ (0,1 н), стандарт-титр	по ТУ 6-09-2540-72
Калия иодид, х.ч.	по ГОСТ 4232-74
Кислота ортофосфорная ($\rho = 1,72 \text{ г/см}^3$), х.ч.	по ГОСТ 6552-80
Кислота соляная ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$), х.ч.	по ГОСТ 3118-77
Кислота сульфаминовая, х.ч.	по ТУ 6-09-2437-79
Комплексон III (трилон Б), ч.д.а.	по ГОСТ 10652-73
Крахмал растворимый, ч.	по ГОСТ 10163-76
Натрий сернистый, девятиводный, ч.	по ГОСТ 2053-77
Натрия ацетат, трехводный, ч.д.а.	по ГОСТ 199-78
Натрия гидроксид, х.ч.	по ГОСТ 4328-77
Натрия гидроксид, 0,1 моль/дм ³ , стандарт-титр	по ТУ 6-09-2540-72
Натрия сульфит, ч.д.а.	по ГОСТ 195-77
Натрия тиосульфат, 0,1 моль/дм ³ , стандарт-титр	по ТУ 6-09-2540-72
Натрия хлорид, х.ч.	по ГОСТ 4233-77
Парарозанилина гидрохлорид, ч. или фуксин основной для фуксинсернистой кислоты, ч.д.а.	по ТУ 6-09-07-1182-79
Ртуты (II) оксид (желтый), ч.д.а.	по ТУ 6-09-4091-75
Формальдегид 40%-ный (формалин)	по ГОСТ 5230-74
Этиленгликоль, ч.д.а.	по ГОСТ 1625-75
	по ГОСТ 10164-75

4. Требования безопасности.

См. ч. I, п. 5.1.3.

Все работы по приготовлению солей ртути (II) и по обработке ими сорбционных трубок необходимо проводить в вытяжном шкафу. Фильтровальная бумага, используемая для протирания трубок, должна быть обезврежена. Растворы, содержащие ртуть, после анализа следует сливать в специальный сосуд. Обезвреживание растворов проводят согласно примечанию 1 методики 5.2.7.2, ч. I.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч. I, п. 5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч. I, п. 5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка сорбционных трубок, отбор пробы воздуха.

7.2. Приготовление растворов

1) Соляная кислота, раствор 10 моль/дм³. 86 см³ соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³) разбавляют до 100 см³ водой в мерной колбе.

2) Соляная кислота, раствор 1 моль/дм³. 86 см³ соляной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³) разбавляют до 1 дм³ водой.

3) Соляная кислота, раствор 0,1 моль/дм³. 100 см³ раствора, приготовленного по перечислению 2, разводят водой в мерной колбе вместимостью 1 дм³.

4) Гидроксид натрия, раствор 0,1 моль/дм³. Готовят из стандарт-титра.

5) Тетрахлормеркурат натрия (ТХМ), раствор 0,04 моль/дм³. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вносят 124 см³ гидроксида натрия концентрацией 0,1 моль/дм³, 600 см³ воды и перемешивают. В термостойкий стакан вместимостью 50 см³ вносят 8,7 г оксида ртути, 4,68 г хлорида натрия и 0,07 г трилона Б и смешивают стеклянной палочкой до образования однородной массы. Затем вливают в стакан 9,0 см³ соляной кислоты концентрацией 10 моль/дм³ и перемешивают до растворения оксида ртути. Полученный раствор медленно переливают в колбу с раствором гидроксида натрия, несколько раз ополаскивают стакан водой для полного переноса раствора в колбу. Раствор в колбе перемешивают, проверяют значение рН, которое должно быть в пределах 5,4-6,4. В случае необходимости рН доводят до нужного значения растворами гидроксида натрия (0,1 моль/дм³) или соляной кислоты (0,1 моль/дм³). Доливают раствор до метки и вновь перемешивают. Раствор оставляют на сутки и в случае легкого помутнения фильтруют. Срок хранения раствора в холодильнике не больше 6 мес.

Раствор ядовит! Все работы по приготовлению следует производить под тягой.

6) Сульфаминовая кислота для проведения анализа, 0,03%-ный раствор. 0,15 г сульфаминовой кислоты растворяют в 500 см³ воды. Раствор сохраняется не более 2 сут.

7) Сульфаминовая кислота для установления градуировочной характеристики, 0,6%-ный. 0,6 г сульфаминовой кислоты растворяют в 100 см³ воды. Раствор сохраняется не более 2 сут.

8) Формальдегид, 0,2%-ный раствор. 0,5 см³ 40%-ного раствора формальдегида разбавляют до 100 см³ водой. Раствор готовят перед анализом. Концентрацию исходного раствора формальдегида проверяют титрованием (см. ч. I, приложение 1 к методике 5.2.7.1).

9) Ортофосфорная кислота, раствор 3 моль/дм³. 194,4 см³ концентрированной кислоты ($\rho=1,72$ г/см³) разбавляют до 1 дм³ водой.

10) Исходный 0,2%-ный раствор парарозанилина (или фуксина). 0,2 г парарозанилина (или фуксина для фуксинсернистой кислоты) растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в 40-60 см³ соляной кислоты

концентрацией 1 моль/дм³ и доводят уровень до метки тем же раствором кислоты.

11) Рабочий раствор парарозанилина (или фуксина). В мерную колбу вместимостью 250 см³ наливают 200 см³ фосфорной кислоты концентрацией 3 моль/дм³, 20 см³ исходного раствора парарозанилина (или фуксина) и доливают до метки водой. Раствор устойчив 6 мес.

12) Иод, раствор 0,05 моль/дм³ (0,1 н.). Готовят из стандарт-титра.

13) Иод, раствор 0,005 моль/дм³. 50 см³ раствора иода концентрацией 0,05 моль/дм³ разводят водой в мерной колбе вместимостью 500 см³. Раствор готовят перед употреблением.

14) Крахмал растворимый, 0,2%-ный раствор. Растирают 0,4 г крахмала с небольшим количеством воды и полученную пасту медленно добавляют к 200 см³ горячей воды; продолжают нагревание до получения прозрачного раствора, затем охлаждают и переносят в стеклянную колбу с пробкой.

15) Тиосульфат натрия, раствор 0,1 моль/дм³. Готовят из стандарт-титра.

16) Тиосульфат натрия, раствор 0,01 моль/дм³. 50 см³ раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,1 моль/дм³ доводят водой до метки в мерной колбе вместимостью 500 см³. Раствор готовят перед употреблением.

17) Исходный раствор для установления градуировочной характеристики. 0,400 г сульфита натрия или 0,300 г пиросульфита натрия (Na₂S₂O₅) растворяют в 500 см³ свежeproкипяченной и охлажденной воды. Этот раствор соответствует раствору с массовой концентрацией SO₂ 320-400 мкг/см³. Точную концентрацию SO₂ устанавливают иодометрическим титрованием. Сначала проводят холостое определение. Для этого в три конические колбы вместимостью 200-250 см³ вносят из бюретки по 20 см³ раствора иода (0,005 моль/дм³) и по 10 см³ воды и титруют раствором тиосульфата натрия (0,01 моль/дм³) до получения слабо-желтой окраски, затем добавляют 2 см³ раствора крахмала и продолжают титрование синего раствора до полного обесцвечивания. Вычисляют среднее значение холостого определения. После этого в три конические колбы вместимостью 200-250 см³ вносят из бюретки по 20 см³ раствора иода (0,005 моль/дм³) и точно по 10 см³ исходного раствора для установления градуировочной характеристики. Закрывают колбы и через 5 мин титруют, как при холостом определении. Массовую концентрацию ρ (мкг/см³) диоксида серы в исходном растворе для градуировки рассчитывают по формуле

$$\rho = 32 (A - B),$$

где *A* - объем раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм³), пошедший на титрование холостой пробы, см³;

B - объем раствора тиосульфата натрия (0,01 моль/дм³), пошедший на титрование исходного раствора для градуировки, см³;

32 - коэффициент пересчета.

Затем рассчитывают объем раствора, в котором содержится 1,00 мг диоксида серы.

18) Рабочий раствор для установления градуировочной характеристики с массовой концентрацией 10 мкг/см³ диоксида серы. Готовят в мерной колбе вместимостью 100 см³ сразу же после установления концентрации исходного раствора, поскольку он неустойчив. Для этого рассчитанный объем исходного раствора (см. перечисление 17), в котором содержится 1 мг диоксида серы, помещают в мерную колбу и доводят до метки раствором ТХМ концентрацией 0,04 моль/дм³ (см. перечисление 5). Раствор устойчив в течение 30 сут при условии хранения в холодильнике; при отсутствии холодильника раствор

готовят перед употреблением.

При наличии твердого стандартного образца сульфита для установления градуировочной характеристики из него сразу готовят рабочий раствор для установления градуировочной характеристики путем растворения навески, указанной в паспорте стандартного образца, в растворе ТХМ (см. перечисление 5). В этом случае растворы по перечислениям 12-17 не готовят.

19) Раствор для обработки сорбционных трубок. В колбе вместимостью 100 см³ растворяют 1,6 г ацетата натрия в растворе ТХМ концентрацией 0,04 моль/дм³, добавляют 15 см³ глицерина и доводят до метки раствором ТХМ (0,04 моль/дм³). Раствор (ядовит!) хранится в течение 6 мес с учетом правил по технике безопасности (см ч.І, п.5.1.3).

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы диоксида серы в пробе, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях. Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³, для чего в каждую колбу вносят по 1,7 см³ раствора для обработки сорбционных трубок, по 25-30 см³ дистиллированной воды, рабочий раствор для градуировки согласно табл. 4.1, доводят до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Таблица 4.1

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации диоксида серы

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора ($\rho = 10$ мкг/см ³), см ³	0,2	1	2	4	8	12	16
Соответствует массе SO ₂ в 5 см ³ раствора, мкг	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0

Для установления градуировочной характеристики отбирают в пробирки по 5 см³ каждого раствора для градуировки, приливают точно по 0,2 см³ 0,6%-ной сульфаминовой кислоты (см. п.7.2, перечисление 7), встряхивают и оставляют на 10 мин, затем приливают по 0,4 см³ формальдегида и по 1 см³ раствора парарозанилина или фуксина (см. п.7.2, перечисление 11). Содержимое пробирок тщательно встряхивают и через 30 мин определяют оптическую плотность раствора относительно воды. Измерения производят в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 10 мм при длине волны 575 нм. Время от добавления последнего реактива до измерения оптической плотности для всех проб должно быть одинаковым. Одновременно измеряют оптическую плотность нулевого раствора, содержащего все реактивы, кроме определяемого вещества. Проводят измерение оптической плотности пяти нулевых растворов и вычисляют среднее значение, которое не должно превышать 0,035. В противном случае необходимо провести дополнительную очистку фуксина или парарозанилина согласно приложению 3 к методике 5.2.7.1 (см. ч.І).

Для большей точности измерений температура растворов при установлении градуировочной характеристики и при анализе проб не должна различаться более чем на 5 °С.

Градуировочную характеристику устанавливают по семи точкам на

основании среднеарифметических значений результатов измерений пяти серий растворов для градуировки. Действительные значения оптической плотности находят по разности оптических плотностей растворов для градуировки и нулевого. Проверку градуировочной характеристики следует производить при каждой смене партии реактива, но не реже одного раза в квартал.

7.4. Подготовка сорбционных трубок

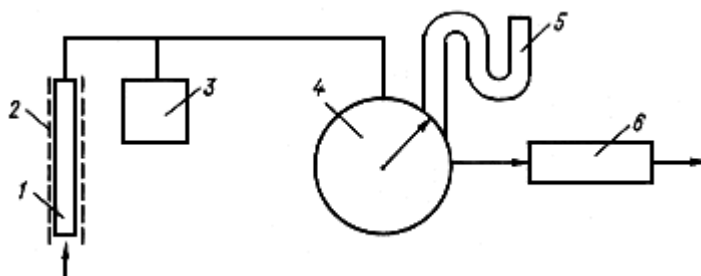
Чистые трубки, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают под тягой раствором (см. п.7.2, перечисление 19) в соответствии с п.5.1.12 ч.1, тщательно вытирают снаружи фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками, помещают в полиэтиленовые пакеты и транспортируют к месту отбора проб. Срок хранения обработанных трубок в герметичной упаковке в защищенном от света месте при температуре ниже 20 °С не более 14 сут.

7.5. Отбор проб

Для определения среднесуточной концентрации диоксида серы исследуемый воздух аспирируют через сорбционную трубку с расходом 1,4 дм³/мин в течение 24 ч. При низких концентрациях диоксида серы расход воздуха может быть увеличен до 15 дм³/мин за счет использования трубок больших размеров (см. табл. 3.1). При отборе проб сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Перед отбором пробы слой сорбента в трубке уплотняют легким постукиванием нижним концом трубки о деревянную поверхность. Воздух должен идти снизу вверх. Во время отбора температура трубок не должна превышать 25 °С.

Измерение объема пробы воздуха осуществляется с помощью газового счетчика. Для предотвращения испарения воды из счетчика при отборах среднесуточных проб перед ним ставят увлажнитель, в качестве которого может быть использован поглотитель Рыхтера, заполненный дистиллированной водой. В счетчике устанавливают водяной манометр для регистрации разрежения между газовым счетчиком и трубкой. Схема установки представлена на черт. 4.1.

Схема установки для отбора проб воздуха



- 1 - сорбционная трубка; 2 - светозащитный экран; 3 - увлажнитель; 4 - газовый счетчик;
5 - водяной манометр; 6 - микрокомпрессор-электроаспиратор.

Сорбционную трубку в процессе отбора и при хранении необходимо защищать от света (при отборе - экраном из черной бумаги). При температуре 20 °С диоксид серы в пробах окисляется со скоростью 1,5% в сутки, при более высокой - быстрее. Пробы необходимо сразу же после отбора закрыть заглушками, упаковать и поместить в холодильник или термос со льдом.

Хранение их на пункте отбора проб без холодильника при температуре выше 20 °С недопустимо. Срок хранения в холодильнике - 8 сут. Способ увеличения срока хранения без холодильника описан в приложении 2 методики 5.2.7.2, ч.1. При смене трубок меняют диаграммные ленты термографа и барографа.

8. Выполнение измерений

В лаборатории трубки помещают в стеклянные пробирки и заливают их 6 см³ раствора сульфаминовой кислоты (см. п.7.2, перечисление 6). Путем нескольких прокачиваний раствора через сорбент при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор, выдувают его остатки и вынимают трубку. Растворы центрифугируют в течение 10-15 мин. Из пробирки отбирают для анализа 5 см³ раствора. Приливают 0,4 см³ формальдегида и 1 см³ раствора парарозанилина или фуксина. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность раствора относительно воды. Каждый раз одновременно с пробами анализируют три нулевых раствора - обработанные соответствующим раствором (см. п.7.2, перечисление 19) сорбционные трубки, хранившиеся вместе с пробами.

Массу диоксида серы в пробе находят с помощью установленной градуировочной характеристики по разности оптических плотностей растворов пробы и нулевого.

9. Вычисление результата измерений

Для получения сравнимых результатов объем отобранной для анализа пробы воздуха V_t приводят к нормальным условиям (температуре 0 °С и давлению 1013 гПа). Расчет производят по формуле

$$V_0 = \frac{V_t 273 \left[P + \left(\frac{\Delta P}{13,6} \right) 1,33 \right]}{(273+t) 1013}, \quad (4.1)$$

где V_0 - объем аспирируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³;

ΔP - разрежение между сорбционной трубкой и газовым счетчиком, мм вод.ст.;

t - средняя температура в месте установки газового счетчика за период отбора пробы, вычисленная по записи термографа, °С;

13,6 - плотность ртути, г/см³;

P - среднее давление за период отбора, вычисленное по записи барографа, гПа (1 мм рт.ст.=1,33 гПа).

Концентрацию диоксида серы ρ (мкг/м³) определяют по формуле:

$$\rho = \frac{1,2m}{V_0}, \quad (4.2)$$

где m - масса вещества в 5 см³ пробы, мкг;

1,2 - коэффициент пересчета на весь объем жидкости (6 см³).

4.2. ДИОКСИД АЗОТА [7]

Методика* предназначена для определения концентрации диоксида азота в атмосферном воздухе населенных пунктов и для фоновоего мониторинга в диапазоне 0,02-1,2 мг/м³ при проведении разовых отборов (объем пробы 5 дм³) и 0,3-7 мкг/м³ при проведении 24-часовых отборов (объем пробы - 288 дм³).

* Методика аттестована в ГГО. Свидетельство № 219.

1. Нормы точности измерений

При определении массовой концентрации диоксида азота в атмосферном воздухе суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 в диапазоне концентраций 0,02-0,2 мг/м³ не превышает ±17%, а в диапазоне 0,3-7 мкг/м³ ±14%.

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании диоксида азота из воздуха пленочным хемосорбентом. Образующийся нитрит-ион определяется фотометрически, по реакции с сульфаниловой кислотой и N-(1-нафтил)-этилендиамином, приводящей к образованию азокрасителя красного цвета.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр

Весы аналитические ВЛА-200 по ГОСТ 24104-80Е

Меры массы по ГОСТ 7328-82Е

Секундомер; класс 3; цена деления секундной шкалы 0,2 по ГОСТ 5072-79Е

Барограф; погрешность ±7 гПа по ГОСТ 6359-75

Термограф; погрешность ±1 °С по ГОСТ 6416-75

Барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1797-75

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0-55 по ГОСТ 215-73Е
°С; цена деления 1 °С

Электроаспиратор ЭА-1; погрешность ±10%; Госреестр по ТУ 25-11-1414-78
№ 5997-77

Газовый счетчик ГСБ-400; погрешность ±1%; Госреестр по ГОСТ 6463-53
№ 734-72

Колбы мерные по ГОСТ 1770-74Е

2-100-2 - 4 шт.

2-50-2 - 8 шт.

Пипетки по ГОСТ 20292-74Е

4-2-1 - 4 шт.

6-2-5 - 2 шт.

6-2-10 - 1 шт.

3.3. Вспомогательные устройства

Трубки сорбционные СТ 212 по ТУ 25-1110.039-82

3.4. Реактивы

Аммония гидрофосфат, х.ч. по ГОСТ 3772-74

Ацетон, ч.д.а. по ГОСТ 2603-79

Калия иодид, х.ч. по ГОСТ 4232-74

Кислота ортофосфорная, х.ч. по ГОСТ 6552-80

Кислота сульфаниловая, ч.д.а. по ГОСТ 5821-78

Натрия ортоарсенит двузамещенный, ч.	по ТУ 6-09-2792-78
или натрия метаарсенит, ч.	по ТУ 6-09-2791-78
Натрия гидроксид, ч.д.а.	по ГОСТ 4328-77
Натрия нитрит, х.ч.	по ГОСТ 4197-74
N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид, ч.	по ТУ 6-09-15-420-80
Этиленгликоль, ч.д.а.	по ГОСТ 10164-75

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

Реактивы, в состав которых входят соединения мышьяка, должны храниться в склянках с надписью "Яд" в специальных, закрывающихся на ключ металлических ящиках. Подготовка сорбционных трубок к отбору проб, связанная с обработкой пропитывающим раствором, содержащим арсенит натрия, должна проводиться в вытяжном шкафу.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч.І, п.5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, подготовка сорбционных трубок, отбор пробы воздуха.

7.2. Приготовление растворов

1) Раствор для обработки сорбционных трубок. 40 г иодида калия растворяют в 35 см³ дистиллированной воды и прибавляют 15 см³ этиленгликоля. Отдельно растворяют в 10 см³ воды 1,77 г ортоарсенита натрия (Na₂HAsO₃) и 0,42 г NaOH. Оба раствора сливают вместе. Полученный раствор хранят в темном месте не более 1 мес.

При использовании метаарсенита натрия (NaAsO₂) в 10 см³ воды растворяют 1,3 г NaAsO₂ и 0,8 г NaOH, полученный раствор смешивают с раствором иодида калия и используют для обработки трубок.

Примечания:

1. Раствор для обработки сорбционных трубок можно приготавливать, используя и другие формы трехвалентного мышьяка. Например, при наличии мышьяковистого ангидрида следует взять 1,0 г As₂O₃ и добавить 1,25 г NaOH.

2. Этиленгликоль должен быть проверен на отсутствие окислителей (см. ч.І, п.5.1.7).

2) Буферный раствор. 125 г аммония фосфорнокислого двузамещенного растворяют в 500 см³ дистиллированной воды, приливают 170 см³ фосфорной кислоты, доводят водой до 1000 см³, перемешивают.

3) Сульфаниловая кислота, 0,5%-ный раствор. 5 г сульфаниловой кислоты растворяют в 500 см³ воды, приливают 100 см³ ацетона и доводят водой до 1000 см³.

4) N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид. 100 мг реактива растворяют в небольшом количестве воды, приливают 200 см³ буферного раствора, доводят

водой до 1000 см³.

5) Составной реактив. Перед употреблением смешивают растворы сульфаниловой кислоты и N-(1-нафтил)-этилендиамина в отношении 1:1.

6) Составной реактив для установления градуировочной характеристики.

6а. Сульфаниловая кислота, 1%-ный раствор. 10 г сульфаниловой кислоты растворяют в 500 см³ воды, приливают 200 см³ ацетона и доводят водой до 1000 см³.

6б. N-(1-нафтил)-этилендиамин дигидрохлорид. 200 мг реактива растворяют в небольшом количестве воды, приливают 400 см³ буферного раствора, доводят водой до 1000 см³.

Перед употреблением смешивают растворы 6а и 6б в отношении 1:1.

7) Исходный раствор нитрита натрия ($\rho = 1 \text{ мг/см}^3$). 0,15 г нитрита натрия, предварительно высушенного при 60 °С в течение 2 ч, растворяют дистиллированной водой в мерной колбе вместимостью 100 см³. Полученный раствор соответствует раствору с массовой концентрацией диоксида азота 1 мг/см³.

8) Рабочий раствор А для установления градуировочной характеристики ($\rho = 10 \text{ мкг/см}^3$). 1 см³ исходного раствора нитрита натрия разбавляют в мерной колбе вместимостью 100 см³ дистиллированной водой.

9) Рабочий раствор Б для установления градуировочной характеристики ($\rho = 1 \text{ мкг/см}^3$). 10 см³ раствора А разводят в мерной колбе вместимостью 100 см³ дистиллированной водой. Растворы А и Б готовят перед применением. Исходный раствор сохраняется в течение 14 сут.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массовой концентрации диоксида азота, устанавливают по растворам для градуировки, приготовленным в пяти сериях. Каждую серию состоящую из семи растворов для градуировки, готовят из свежеприготовленного рабочего раствора нитрита натрия. Растворы для градуировки готовят в мерных колбах вместимостью 50 см³, для чего в каждую колбу наливают 25 см³ составного реактива (см. п.7.2, перечисление б), рабочий раствор Б согласно табл. 4.2, 2 см³ раствора для обработки сорбционных трубок (см. п.7.2, перечисление 1) доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Нулевой раствор готовят аналогично градуировочным, для чего в мерную колбу вместимостью 50 см³ приливают те же реактивы, кроме раствора нитрита натрия.

Таблица 4.2

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации диоксида азота

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора Б ($\rho = 1 \text{ мкг/см}^3$), см ³	1	2	4	6	8	10	20
Соответствует массе диоксида азота в 5 см ³ пробы, мкг	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	2,0

Через 20 мин определяют оптическую плотность растворов, содержащихся в колбах, по отношению к воде. Измерения производят в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм при длине волны 550 нм. Оптическая плотность нулевого

раствора не должна превышать 0,05.

Примечание. Если методика используется для измерения концентрации диоксида азота в населенных пунктах, растворы для установления градуировочной характеристики добавляются согласно табл. 5.6 методики 5.2.1.3, ч.1.

7.4. Подготовка сорбционных трубок

Чистые трубки, предназначенные для отбора проб, и те, которые используют в качестве нулевых, обрабатывают соответствующим раствором (см. п.7.2, перечисление 1) согласно п.5.1.12, ч.1 (способ 2). Тщательно вытирают снаружи чистой фильтровальной бумагой, сразу же закрывают заглушками и упаковывают в полиэтиленовые пакеты. Срок хранения пропитанных трубок в герметичной упаковке не более недели.

7.5. Отбор проб

Для определения разовой концентрации диоксида азота исследуемый воздух аспирируют с расходом $0,25 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 20 мин через сорбционную трубку, подготовленную к отбору. Для определения среднесуточной концентрации диоксида азота исследуемый воздух аспирируют через сорбционную трубку с расходом $0,2 \text{ дм}^3/\text{мин}$ в течение 24 ч. Измерение объема пробы воздуха в этом случае осуществляют с помощью жидкостного газового счетчика. Чтобы предотвратить испарение воды из счетчика при отборах для определения среднесуточных концентраций, перед счетчиком ставят увлажнитель, в качестве которого может быть использован поглотительный прибор Рыхтера, заполненный дистиллированной водой. В счетчике устанавливают водяной манометр для регистрации разрежения между газовым счетчиком и трубкой (см. черт. 4.1). При отборе сорбционная трубка должна быть укреплена в вертикальном положении слоем сорбента вниз. Отбор проб желательно проводить при температуре $0-25 \text{ }^\circ\text{C}$. При смене трубок меняют диаграммные ленты термографа и барографа. Отобранные пробы в герметичной упаковке в темноте могут сохраняться в течение 20 сут.

8. Выполнение измерений

При определении массы диоксида азота в отобранной пробе должны быть выполнены следующие операции. Сорбционную трубку помещают в стеклянную пробирку и заливают 5 см^3 составного реактива (см. п.7.2, перечисление 5). Путем нескольких прокачиваний при помощи резиновой груши переводят пробу в раствор и содержимое пробирки перемешивают. Через 20 мин трубку вынимают и измеряют оптическую плотность раствора относительно воды. Измерения производят в кюветах с расстоянием между гранями 10 мм со светофильтром с максимумом пропускания 550 нм. Аналогично пробе анализируют нулевой раствор - сорбционную трубку, подготовленную к отбору (из той же партии). Массу диоксида азота в пробах находят с помощью градуировочной характеристики по разности оптических плотностей растворов пробы и нулевого.

9. Вычисление результата измерений

Для получения сравнимых результатов объем аспирированного воздуха приводят к нормальным условиям по формуле (4.1) методики 4.1.

Концентрацию NO_2 ($\text{мкг}/\text{м}^3$) определяют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V_0}, \quad (4.3)$$

где m - масса вещества в анализируемом объеме пробы, мкг;
 V_0 - объем аспирированного воздуха, приведенный к нормальным условиям, м³.

4.3. АЭРОЗОЛЬ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ (ТУРБИДИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД) [24]

Методика предназначена для определения концентрации аэрозоля серной кислоты и сульфатов в атмосферном воздухе на станциях фоновоего мониторинга в диапазоне 0,15-6,0 мкг/м³ при объеме пробы 864 м³. Мешающее влияние нерастворимых аэрозолей устраняют фильтрованием.

1. Нормы точности измерений

По экспертным оценкам, при определении массовой концентрации аэрозоля серной кислоты и сульфатов в атмосферном воздухе в диапазоне 0,15-6,0 мкг/м³ суммарная погрешность не превышает $\pm 25\%$.

2. Метод измерения

Метод основан на образовании нерастворимого сульфата бария при взаимодействии сульфат-ионов с хлоридом бария. Массу сульфат-ионов определяют турбидиметрически.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Фотоэлектроколориметр или спектрофотометр

Весы аналитические ВЛА-200	по ГОСТ 24104-80Е
Меры массы	по ГОСТ 7328-82Е
Секундомер; класс 3; цена деления секундной шкалы 0,2 с	по ГОСТ 5072-79Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0-55 °С; цена деления 0,1 °С	по ГОСТ 215-73Е
Электроаспиратор ЭА-3	по ТУ 25-11-1413-78
Колбы мерные 2-100-2 - 10 шт.	по ГОСТ 1770-74Е
Пипетки	по ГОСТ 20292-74Е
4-2-1 - 1 шт.	
4-2-2 - 1 шт.	
2-2-5 - 2 шт.	
2-3-20 - 1 шт.	
2-2-10 - 2 шт.	

3.3. Вспомогательные устройства

Центрифуга (3-5 тыс. об/мин)

Пинцет

по ГОСТ 21241-77

3.4. Материалы

Фильтры аэрозольные из ткани ФПП, используемые для отбора проб взвешенных частиц.

3.5. Реактивы

Бария хлорид дигидрат, х.ч.

Вода дистиллированная

Глицерин, ч.д.а.

Калия сульфат, х.ч.

Кислота соляная ($\rho = 1,185 \text{ г/см}^3$) х.ч.

Спирт этиловый (этанол), ректификат

по ГОСТ 4108-72

по ГОСТ 6709-72

по ГОСТ 6259-75

по ГОСТ 4145-74

по ГОСТ 3118-77

по ГОСТ 18300-72

4. Требования безопасности

См. ч. I, п. 5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч. I, п. 5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч. I, п. 5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

7.2. Приготовление растворов

1) Вода дистиллированная. Для приготовления всех растворов следует применять свежеперегнанную дистиллированную воду.

2) Раствор хлорида бария. 6 г кристаллического хлористого бария растворяют в воде и доводят до метки в мерной колбе вместимостью 100 см³.

3) Составной раствор. 100 см³ раствора хлорида бария смешивают с 300 см³ глицерина и 300 см³ этанола. Значение pH раствора доводят соляной кислотой до 2,5-2,8 и оставляют на 2 сут. После выстаивания реактив при наличии осадка фильтруют через фильтр "синяя лента". Срок хранения раствора - не более 1 года.

4) Сульфат калия, исходный раствор 1000 мкг/см³. Сульфат калия сушат при температуре 120-150 °С в течение 2 ч. 0,1814 г реактива растворяют в воде в мерной колбе вместимостью 100 см³. В 1 см³ этого раствора содержится 1000 мкг сульфат-иона.

5) Сульфат калия, рабочий раствор 100 мкг/см³. Готовят разбавлением 10 см³ исходного раствора в мерной колбе вместимостью 100 см³ водой.

6) Раствор для экстракции пробы с фильтра. В 1000 см³ воды растворяют 20 см³ концентрированной соляной кислоты.

7) Соляная кислота, раствор 1:1. В 100 см³ воды растворяют 100 см³ концентрированной соляной кислоты.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость оптической плотности от массы сульфат-иона в пробе, устанавливают по семи точкам на основании средних арифметических значений, вычисленных из результатов измерений пяти серий растворов для установления градуировочной характеристики. Растворы для установления градуировочной характеристики готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. В каждую колбу наливают 15-20 см³ воды, рабочий раствор сульфата калия согласно табл. 4.3, 1 см³ раствора соляной кислоты (1:1), доливают до метки водой и тщательно перемешивают. Для приготовления нулевого раствора в колбу приливают 1 см³ раствора соляной кислоты (1:1), доливают водой до метки и тщательно перемешивают.

Таблица 4.3

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации аэрозоля серной кислоты и сульфатов

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6	7
Объем рабочего раствора сульфата калия ($\rho = 100$ мкг/см ³), см ³	1	2	3	4	6	8	10

Масса сульфат-иона в 10 см ³ раствора, мкг	10	20	30	40	60	80	100
---	----	----	----	----	----	----	-----

Для установления градуировочной характеристики в пробирки вносят по 10 см³ каждого раствора для градуировки, добавляют по 5 см³ составного раствора (см. п.7.2, перечисление 3), встряхивают и выдерживают 30 мин.

Одновременно готовят нулевую пробу, для чего к 10 см³ нулевого раствора добавляют 5 см³ составного раствора. Через 30 мин, предварительно встряхнув, определяют оптическую плотность каждого раствора относительно воды в кюветах с расстоянием между рабочими гранями 30 мм при длине волны 400 нм. Проверку градуировочной характеристики следует проводить при смене реактива, но не реже 1 раза в 3 мес.

7.4. Отбор проб

При определении массовой концентрации сульфат-иона исследуемый воздух аспирируют через фильтр с расходом 600 дм³/мин в течение 24 ч. После окончания отбора фильтр пинцетом извлекают из фильтродержателя, сгибают пополам запыленной стороной внутрь и вкладывают в полиэтиленовый конверт. В таком виде проба доставляется в лабораторию. При необходимости пересылки конверт запаивают. Срок хранения проб не ограничен.

8. Выполнение измерений

В лаборатории фильтры с отобранной пробой пинцетом извлекают из конверта. Фильтры помещают в стакан вместимостью 100 см³, смачивают 2 см³ этанола и добавляют 50 см³ раствора для экстракции пробы с фильтра. Содержимое стакана перемешивают стеклянной палочкой и нагревают на водяной бане до 60-70 °С в течение 10 мин. Через 3 ч после охлаждения пробы нерастворившуюся часть аэрозоля удаляют центрифугированием или отфильтровывают через бумажный фильтр "синяя лента". Аналогично поступают с чистым аэрозольным фильтром, полученный раствор используют как нулевую пробу. Нулевые пробы обязательно пропускают через бумажный фильтр из той же упаковки, поскольку масса сульфат-иона в разных партиях бумаги различна. (Фильтр можно использовать, если из него вымывается не более 3 мкг сульфат-ионов.)

Для анализа отбирают аликвоту раствора 2 см³, переносят в пробирку и доводят объем водой до 10 см³. Аналогично поступают с нулевой пробой. В каждую пробирку добавляют по 1 капле раствора соляной кислоты (1:1), по 5 см³ составного реактива, энергично встряхивают. При необходимости аликвота может быть уменьшена до 0,5 см³ или увеличена до 10 см³.

9. Вычисление результата измерений

Для получения сравнимых результатов объем отобранной для анализа пробы воздуха приводят к нормальным условиям (температуре 0 °С и давлению 1013 гПа) по формуле (1) п.5.1.16, ч.1.

Концентрацию аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов (мг/м³) в исследуемом объеме воздуха находят по формуле

$$\rho = \frac{v_3 m}{v_4 V_0}, \quad (4.4)$$

где m - масса сульфат-иона в анализируемой части пробы, мкг;

V_0 - объем пробы анализируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям, дм³;

v_3 - объем экстракта пробы с фильтра, см³;

v_4 - объем части экстракта пробы, идущей на анализ, см³.

4.4. АЭРОЗОЛЬ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ И РАСТВОРИМЫХ СУЛЬФАТОВ (КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД) [8]

Методика* предназначена для определения концентрации аэрозоля серной кислоты и растворимых сульфатов в диапазоне 2,0-50 мкг/м³ или 0,5-10 мкг/м³ при объемах проб соответственно 7,2 или 28,8 м³. Рекомендуется для использования при проведении научных исследований и измерений на сети БАПМОН.

* Методика аттестована в ГГО. Свидетельство № 53.

1. Нормы точности измерений

При измерении концентрации аэрозоля серной кислоты и сульфатов в атмосферном воздухе в диапазоне 2,0-50 мкг/м³ или 0,5-10 мкг/м³ установленная суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает ±17%.

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании аэрозоля серной кислоты и сульфатов на фильтры из горючего материала, термическом разложении сульфатов в пробе до диоксида серы и кулонометрическом измерении его массы.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Весы аналитические ВЛА-200	по ГОСТ 24102-80E
Меры массы	по ГОСТ 7328-82E
Секундомер; класс 3; цена деления секундной шкалы 0,2 с	по ГОСТ 5072-79E
Кулонометрический индикатор "Атмосфера-1" или "Атмосфера-1М"	по ТУ 25-05.2333-87

Самопишущий потенциометр; класс 1; шкала 0-10 мВ
 марки КСП-4

Потенциометр показывающий с вращающимся по ГОСТ 15150-
 циферблатом КВП-503 гр. ПП68; пределы измерений 0-1600 69
 °С

Барометр-анероид М-67 по ТУ 2504-1794-
 75

Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0-55 °С; по ГОСТ 215-73Е
 цена деления 0,1 °С

Установка компрессорная УК-25/1,6 по ТУ 64-1-2749-
 74

Колбы мерные по ГОСТ 1770-
 74Е

2-100-2 - 8 шт.
 2-1000-2 - 1 шт.

Пипетки по ГОСТ 20292-
 74Е

4-2-1 - 1 шт.
 4-2-2 - 1 шт.
 2-2-5 - 3 шт.
 2-2-10 - 2 шт.
 3-3-20 - 1 шт.

3.3. Вспомогательные устройства

Электропечь трубчатая для микроанализа СУОЛ- по ТУ 16531-641-
 0,25.1,1/12МР-ПЗ 78

Преобразователь термоэлектрический платинородий-
 платиновый ТПП-1378; длина 120 мм (термопара)

Резистор СП5-18 (сопротивление проволочное переменное
 0,1 кОм)

Магнитный пускатель П6-122,43 по ТУ 16.536.281-
 78

Лабораторные автотрансформаторы регулировочные типов по ТУ 16.517.416-
 ЛАТР-1М или ЛАТР-2М 69

Электрическая плитка бытовая (с закрытой спиралью)

Пинцет по ГОСТ 21241-
 77

3.4. Материалы

Фильтры бумажные "Ватман-40" диаметром 7 см,
 импортные

Трубка кварцевая; наружный диаметр 18-22 мм по ГОСТ 21400-
 75

Фильтры аэрозольные марки АФА-В-10, изготовитель ВО
 "Изотоп"

Кварцевое волокно

Кирпич легковесный шамотный по ГОСТ 5040-78

Колонка стеклянная вместимостью 100 см³ с верхним и
 нижним отводом

3.5. Нестандартное оборудование

Микропипетка. Для нанесения на бумажный фильтр раствора при

установлении градуировочной характеристики и при анализе пробы используют микропипетку, позволяющую отмеривать $0,01 \text{ см}^3$ жидкости. Ее изготавливают из тонкого стеклянного капилляра (с внутренним диаметром 0,5-1,0 мм), например, от термометра. При этом сначала определяют вместимость отрезка капилляра длиной 200-250 мм, а затем отрезают от него часть, имеющую нужную вместимость.

Для определения вместимости исходного капилляра его заполняют 10%-ным раствором изопропилового спирта, прикасаясь кончиком горизонтально расположенного капилляра к висящей капле жидкости. Заполненный капилляр взвешивают. Затем, прижав кончик капилляра к кусочку фильтровальной бумаги, освобождают капилляр от жидкости и опять взвешивают его. По разности взвешиваний наполненного жидкостью и опорожненного капилляра определяют массу жидкости, выливающейся из капилляра. Длину части капилляра, позволяющего отмерить $0,01 \text{ см}^3$ жидкости, рассчитывают по данным пяти измерений.

Расчет проводят по формуле:

$$l_{0,01} = 0,01 \frac{l_a \rho}{m}, \quad (4.5)$$

где $l_{0,01}$ - длина отрезка капилляра, вмещающего $0,01 \text{ см}^3$ жидкости, мм;

l_a - длина исходного капилляра, мм;

m - масса жидкости, выливающейся из капилляра, г;

ρ - плотность 10%-ного раствора изопропилового спирта, равная $0,983 \text{ г/см}^3$ при $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Например, масса жидкости, выливающейся из капилляра длиной 250 мм, составляет в среднем $0,025 \text{ г}$; тогда длину отрезка капилляра, вмещающего $0,01 \text{ см}^3$ жидкости, рассчитывают по формуле

$$l_{0,01} = 0,01 \frac{250}{0,025} = 100. \quad (4.6)$$

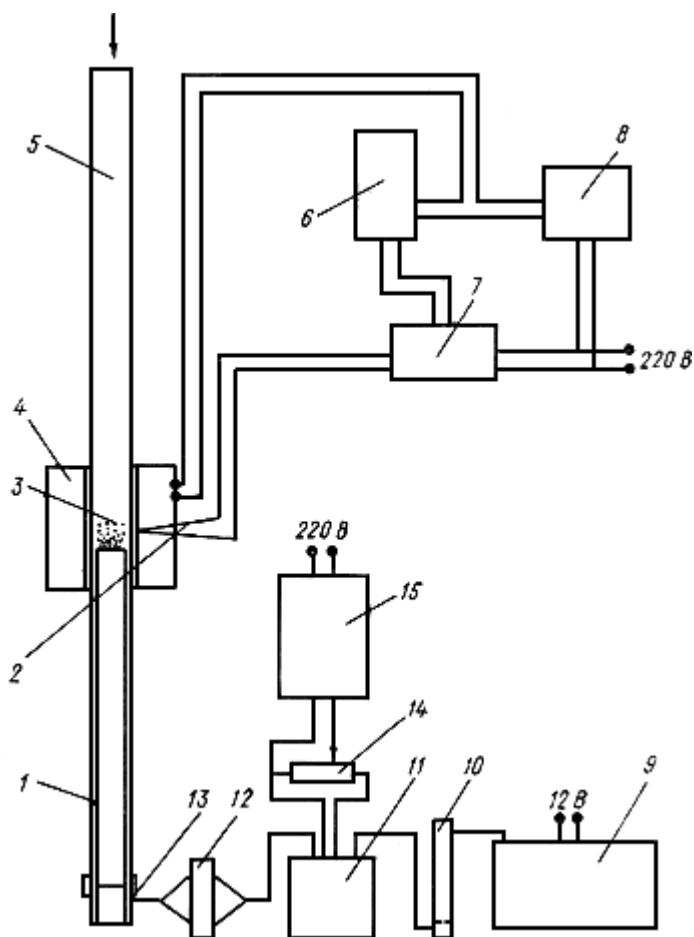
От капилляра отрезают кусок рассчитанной длины. Затем, несколько раз заполнив отрезок капилляра жидкостью и опорожнив его, определяют точную вместимость полученной микропипетки. Это значение учитывают при построении градуировочной характеристики и анализе.

Фильтр для улавливания йода. Колонку вместимостью $50-100 \text{ см}^3$ заполняют кусочками поролона размером 3-6 мм, пропитанными раствором для улавливания йода (см. п.7.2, перечисление 4) и отжатыми. Очищаемый воздух пропускают через фильтр снизу вверх. Отработка фильтра определяется по изменению окраски поролона. После отработки половины слоя фильтр перезаряжают.

Установка для проведения анализа. Установка (черт. 4.2) состоит из вертикально расположенной кварцевой трубки 5, помещенной в трубчатую печь 4, температура которой измеряется и регулируется (на уровне $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) платинородий-платиновой термопарой 2, соединенной с автоматическим потенциометром 7. Потенциометр управляет магнитным пускателем 6, подающим питание от автотрансформатора 8 на нагревательную обмотку печи. Внутри трубки помещается слой катализатора 3 на тампоне из кварцевого волокна, поддерживаемом отрезком кварцевой трубки 1. К нижней части трубки 5 встык присоединены при помощи муфты из силиконовой трубки стеклянный стакан 13 с боковым отводом, соединенный через аэрозольный фильтр 12 с входным патрубком кулонометрической ячейки индикатора "Атмосфера-1". К выходному патрубку ячейки 11 через фильтр 10, поглощающий пары йода,

присоединен фильтр грубой очистки и вся схема протягивания воздуха индикатора "Атмосфера-1" 9. В качестве побудителя расхода может быть использован также микрокомпрессор (МК), снабженный всасывающим патрубком и реометром или ротаметром. Расход воздуха устанавливается в пределах 0,8-0,9 дм³/мин.

Установка для проведения анализа



Черт. 4.2

Рабочий и сравнительный электроды кулонометрической ячейки, отключенные от электрической схемы индикатора "Атмосфера-1", присоединяются через подстроенный проволочный потенциометр 14, имеющий сопротивление 0,1 кОм к самопишущему потенциометру 15 на 10 мВ.

Установка работает следующим образом. Внесенный в верхнюю открытую часть кварцевой трубки 5 фильтр с пробой падает на нагретый катализатор и сгорает со вспышкой. Продукты сгорания, в том числе образовавшийся в результате термического разложения сульфатов диоксид серы, с потоком воздуха проходят через слой катализатора, где происходит дожигание несгоревших веществ и через аэрозольный фильтр 12 поступают в кулонометрическую ячейку. При наличии в потоке газа диоксида серы ячейка генерирует импульс электрического тока. Проходя через подстроечный потенциометр 14, этот ток создает соответствующее напряжение, регистрируемое самопишущим потенциометром 15 в виде пика. Высота пика

пропорциональна массе сульфат-иона в пробе.

Используемый в установке катализатор при интенсивной работе (50 анализов в день) следует менять ежемесячно или чаще в случае возрастания значения нулевой пробы на 50% по сравнению с первоначальным или в случае уменьшения значения сигнала при анализе контрольных проб с известной массой серной кислоты.

3.8. Реактивы

Вода дистиллированная	по ГОСТ 6709-72
Глицерин, ч.д.а.	по ГОСТ 6259-75
Калия карбонат, х.ч.	по ГОСТ 4221-76
Кислота серная, раствор 0,05 моль/дм ³ (0,1 н.), стандарт-титр	по ТУ 6-09-2540-72
Кобальта нитрата гексагидрат, ч.д.а.	по ГОСТ 4528-78
Натрия тиосульфат, ч.	по ТУ 6-08-1470-76
Спирт изопропиловый, х.ч.	по ТУ 6-09-402-75

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч.І, п.5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, приготовление катализатора, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

7.2. Приготовление растворов

1) Вода дистиллированная. Для приготовления всех растворов применяют свежеперегнанную дистиллированную воду.

2) Серная кислота, раствор 0,05 моль/дм³ готовят из стандарт-титра.

3) Изопропиловый спирт, 10%-ный раствор. 10 г спирта растворяют в 90 см³ воды.

4) Раствор для улавливания иода. Растворяют 20 г тиосульфата натрия и 10 г карбоната калия в 20-30 см³ воды, добавляют 15 см³ глицерина и доливают водой до 100 см³.

7.3. Приготовление катализатора

10 г дробленого легковесного огнеупорного кирпича (фракция 0,25-0,50 мм) смешивают с 20 г нитрата кобальта и высушивают периодически помешивая при температуре 150 °С. Затем массу прокалывают под тягой при температуре 700 °С в течение 2 ч. Порцию катализатора объемом 3 см³ помещают в кварцевую трубку для сжигания на тампон из кварцевого волокна, поддерживаемый снизу отрезком кварцевой трубки. Работы по приготовлению катализатора следует проводить под тягой.

Засыпанный в трубку для сжигания слой катализатора перед употреблением должен быть дополнительно прокален при температуре 1000 °С в течение 2 ч в токе воздуха. При этом воздух после катализатора должен пропускаться в обход

кулонометрической ячейки во избежание ее загрязнения.

7.4. Установление градуировочной характеристики

Градуировочную характеристику, выражающую зависимость показаний самописца (высоты пика) от массы сульфатов в пробе, устанавливают по пяти точкам на основании средних арифметических значений, вычисленных из результатов измерений пяти серий растворов для установления градуировочной характеристики.

Их готовят в мерных колбах вместимостью 100 см³. В каждую колбу приливают 15-20 см³ воды, 10 см³ изопропилового спирта, раствора серной кислоты согласно табл. 4.4, доливают до метки водой и тщательно перемешивают.

Таблица 4.4

Растворы для установления градуировочной характеристики при определении концентрации аэрозоля серной кислоты и сульфатов

Номер раствора для градуировки	1	2	3	4	5	6
Объем раствора H ₂ SO ₄ (c = 0,05 моль/дм ³), см ³	1	2	5	10	15	20
Масса сульфат-иона в 0,01 см ³ раствора, мкг	0,48	0,96	2,4	4,8	7,2	9,6

Массу сульфат-иона в каждой дозе раствора, отмеренного микропипеткой, рассчитывают исходя из установленного объема микропипетки по формуле:

$$m_g = V_m m_{0,01}, \quad (4.7)$$

где m_g - масса сульфат-иона в отмеренной дозе, мкг;

V_m - объем микропипетки, см³;

$m_{0,01}$ - масса сульфат-иона в 0,01 см³ раствора для установления градуировочной характеристики, мкг.

При установлении градуировочной характеристики градуировочные растворы наносят при помощи микропипетки (вместимостью 0,01 см³) на сектор бумажного фильтра "Ватман-40", равный 1/32 его площади. Массу сульфат-иона в нанесенной части пробы рассчитывают исходя из объема изготовленной пипетки и массы сульфат-иона в растворе для установления градуировочной характеристики.

Секторы фильтра, на которые будет наноситься раствор, помещают на пленку из фторопласта (Ф-3 или Ф-4). Микропипеткой наносят на каждый сектор раствор для градуировки. Одновременно готовят нулевую пробу, нанося на сектор фильтра 0,01 см³ 10%-ного раствора изопропилового спирта. Для каждой концентрации готовят пять проб.

При смене раствора микропипетку сначала промывают следующим раствором. Пробы просушивают на фторопластовой пленке, помещенной на 20-30 мин в нагретый до 50-100 °С сушильный шкаф и вносят в открытый конец нагретой кварцевой трубки установки (см. черт. 4.2). Через несколько минут после этого на ленте самопишущего прибора регистрируется пик, высоту которого, пропорциональную массе сульфат-иона, содержащегося в пробе, учитывают при установлении градуировочной характеристики.

7.5. Отбор проб

Для определения среднесуточной концентрации сульфатов исследуемый воздух аспирируют через фильтр с расходом 5 или 20 дм³/мин в течение 24 ч при помощи мембранного компрессора. Фильтры необходимо оберегать от

загрязнения - прикасаться к фильтрам следует только пинцетом. При необходимости пересылки на анализ взвешенный фильтр сгибают пополам запыленной стороной внутрь и помещают в конверт из полиэтиленовой пленки, который запаивают. В таком виде пробы могут храниться неограниченно долго. На конверте указываются все необходимые данные о пробе (место отбора, дата, объем пробы воздуха).

8. Выполнение измерений

В лаборатории анализируемые фильтры извлекают из конверта, отрезают сектор, равный 1/32 его площади, и вносят в открытый конец нагретой до температуры 1000 °С кварцевой трубки. Через 5-10 мин снимают показания регистрирующего прибора.

Из каждой серии используемых чистых фильтров проводят измерение пяти нулевых проб, для чего секторы, равные 1/32 части чистого фильтра, сжигают как пробы и определяют среднее значение. Нулевую пробу и пробу с заданной массой SO_4^2- анализируют в начале и конце каждого рабочего дня. Массу сульфат-иона в пробе определяют по разности высот пиков анализируемой и нулевой проб, пользуясь градуировочной характеристикой.

9. Вычисление результата измерений

Массовую концентрацию ρ (мкг/дм³) сульфатов, в исследуемом объеме воздуха находят по формуле

$$\rho = \frac{32m}{V_0} . \quad (4.8)$$

где m - масса сульфат-иона в анализируемой части пробы, найденная с помощью градуировочной характеристики, мкг;

32 - коэффициент, учитывающий, что анализируют 1/32 часть фильтра;

V_0 - объем пробы анализируемого воздуха, приведенный к нормальным условиям (см. формулу (4.1) методики 4.1), дм³.

4.5. СВИНЕЦ И КАДМИЙ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ОСАДКАХ (МЕТОД АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ С ПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ) [24]

Методика предназначена для определения среднесуточной концентрации металлов в атмосферном воздухе в диапазонах 2-100 нг/м³ для свинца и 0,2-5 нг/м³ для кадмия при объеме пробы 1000 м³ и в осадках в диапазонах 0,5-20 мкг/дм³ для свинца и 0,1-2 мкг/дм³ для кадмия при объеме пробы 0,5 дм³.

1. Нормы точности измерений

По результатам метрологического исследования, при определении концентрации в атмосферном воздухе свинца в диапазоне 2-100 нг/м³ и кадмия в диапазоне 0,2-5 нг/м³ и в осадках свинца в диапазоне 0,5-20 мкг/дм³ и кадмия в диапазоне 0,1-2 мкг/дм³ суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает ±25%.

2. Метод измерения

Метод основан на атомизации переведенных в раствор свинца и кадмия в воздушно-ацетиленовом пламени и на измерении поглощения резонансной линии спектра испускания лампы с полым катодом из соответствующего

металла.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-3 (производство ГДР) Колбы мерные 2-25-2	по ГОСТ 1770-74Е
Пипетки 4-2-1 6-2-5 6-2-10	по ГОСТ 20292-74Е
Потенциометр с термопарой или термометр ТЛ-3 на 500 °С Электроаспиратор ЭА-3	по ГОСТ 215-73 по ТУ 25-11.1660-85

3.3. Вспомогательные устройства

Посуда

Аппарат для получения бидистиллированной воды	по МРТУ 42-2028-62
Баллон с ацетиленом Бутыли полиэтиленовые вместимостью 500 см ³	по ТУ 6-19-110-78
Воронки стеклянные диаметром 50 мм	по ГОСТ 23932-79Е
Груша резиновая Лабораторный автотрансформатор АОСН-8-220-82	по ТУ 16-677.025-84
Печь муфельная ПМ-8 Плитка электрическая с песчаной баней типа ШС-1/08-Н	по ТУ 79-337-72 по ГОСТ 306-69
Пробирки градуированные с притертыми пробками вместимостью 10 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Редуктор ацетиленовый марки ДАП-1-65	по ГОСТ 5.1381-72
Стаканы термостойкие вместимостью 25, 50, 150 см ³	по ГОСТ 10394-63
Тигли фарфоровые № 5	по ГОСТ 9147-59
Фильтры стеклянные	по ГОСТ 9775-61
Цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Шкаф сушильный	по ГОСТ 13474-70
Щипцы тигельные	

3.4. Реактивы

Кадмий азотнокислый, х.ч.

по ГОСТ 6262-74

Кислота азотная, конц., ос.ч.

по ГОСТ 11125-

Свинец азотнокислый, х.ч.	78
Стандартный образец раствора металла ГСОПМ-1; Госреестр № 2293-82	по ГОСТ 4236-77
3.5. Материалы	
Асбест	по ТУ 6-09-4010-75
Фильтрующий материал ФПА-15-2,0	по ТУ 6-16-2334-79

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч. I, п. 5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха и осадков.

7.2. Приготовление растворов

1) Перегонка азотной кислоты. В кварцевую колбу, снабженную холодильником с водяным охлаждением, помещают 1 дм³ азотной и 10 см³ серной кислот и нагревают до кипения. Перегнанную азотную кислоту собирают в полиэтиленовую бутылку.

2) Кислота азотная, 1%-ный (или 5%-ный) раствор. 10 (или 50 см³) концентрированной азотной кислоты приливают в колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Для длительного хранения кислоты используют полиэтиленовую посуду.

3) Приготовление исходных градуировочных растворов свинца и кадмия. Исходные градуировочные растворы свинца ($\rho = 1 \text{ мг/см}^3$) и кадмия ($\rho = 1 \text{ мг/см}^3$) готовят из стандартного образца или путем растворения 1,599 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ и 1,372 г $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в небольшом количестве бидистиллированной воды и разбавлением полученного раствора в колбе вместимостью 100 см³ 1%-ной азотной кислотой. Эти растворы могут храниться в течение 5 лет.

4) Приготовление рабочих градуировочных растворов. Рабочие стандартные растворы свинца (0,5-5 мкг/см³) и кадмия (0,05-0,5 мкг/см³) готовят соответствующим разбавлением исходных растворов 1%-ной азотной кислотой и хранят не более полугода.

5) Кислота азотная, раствор 1:1 (по объему). 500 см³ перегнанной концентрированной азотной кислоты приливают в колбу вместимостью 1 дм³ и доводят до метки дистиллированной водой. Для длительного хранения кислоты используют полиэтиленовую посуду.

7.3. Установление градуировочной характеристики

Измеряют абсорбцию излучения при введении в анализатор градуировочных растворов с концентрациями свинца (0,5-5 мкг/см³) при длине волны 283,3 нм и кадмия (0,05-0,5 мкг/см³) при длине волны 228,8 нм и устанавливают градуировочную характеристику в координатах абсорбция - концентрация металла. Выделяют линейную часть градуировочной характеристики, где сигнал пропорционален концентрации металла.

7.4. Отбор проб

Отбор проб аэрозолей воздуха проводят электроаспиратором ЭА-3 на фильтр ФПА. При отборе используют держатель фильтра площадью 160 см². Подготовку фильтров к работе проводят как описано в ч. I, пп. 4.4.5 и 5.1.13. Общий объем пропущенного воздуха составляет 1000 м³ при расходе 36 м³/ч.

Экспонированные фильтры складывают вчетверо и хранят в пакетах из крафт-бумаги. Срок хранения - не более 3 мес.

Отбор проб осадков для определения в них свинца и кадмия производят в соответствии с п. 3.5.

8. Выполнение измерений

Экспонированные фильтры после отделения от марлевой основы помещают в фарфоровые тигли и озоляют в муфельной печи. Максимальная температура

озоления фильтрующего материала - 430 °С. При этой температуре пробы выдерживают не менее 1 ч (до исчезновения черной массы углерода). Температуру постоянно контролируют отградуированной термопарой (или термометром на 500 °С). Тигли вынимают из муфеля, после охлаждения содержимое тиглей обрабатывают 10 см³ азотной кислоты (1:1) при нагревании на плитке, покрытой асбестом. Выпаривание не должно сопровождаться кипением. Выпаренные до влажных солей пробы охлаждают, заливают 10 см³ 5%-ной азотной кислоты, тщательно перемешивают. Раствор после отстаивания переносят в пробирку вместимостью 10 см³. Пробирки плотно закрывают притертыми пробками и маркируют с указанием номера фильтра и даты отбора. Свинец и кадмий определяют в растворе методом атомной абсорбции с атомизацией в воздушно-ацетиленовом пламени. В случае высоких концентраций измерение проводят после разбавления пробы.

В 3-5 неэкспонированных фильтрах из каждой партии определяют содержание свинца и кадмия. Среднее значение фона вычитают из результатов анализа.

Определение свинца и кадмия в атмосферных осадках проводят после концентрирования металлов из пробы объемом 0,5 дм³ упариванием в термостойком стакане на плитке, покрытой асбестом. Выпаривание не должно сопровождаться кипением. Выпаренную до влажных солей пробу растворяют в 10 см³ 5%-ной азотной кислоты, переносят в пробирки с притертыми пробками и маркируют с указанием даты и места отбора. Холостой пробой служит азотная кислота, используемая для консервации пробы.

Неполное разложение образцов, а также наличие мешающих веществ приводят к завышению концентраций свинца и кадмия за счет неселективного поглощения. Количественное определение элементов в образцах следует проводить с использованием дейтериевой лампы для коррекции фона.

9. Вычисление результата измерений

Массовую концентрацию ρ (нг/м³) металлов, содержащихся в аэрозолях воздуха, вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{\rho_1 \nu \cdot 10^3}{V_0}, \quad (4.9)$$

где ρ_1 - концентрация металла, определенная по градуировочной характеристике, мкг/см³;

ν - объем растворенной пробы, см³;

10³ - множитель для перевода в нг;

V_0 - объем пропущенного через фильтр воздуха (м³), приведенный к нормальным условиям (см. формулу (1), п.5.1.16, ч.1).

Массовую концентрацию ρ (мкг/дм³) металлов в осадках вычисляют по формуле:

$$\rho = 10^3 \rho_1 / n, \quad (4.10)$$

где ρ_1 - концентрация металла, определенная по градуировочной характеристике, мкг/см³;

n - коэффициент концентрирования;

10³ - множитель для перевода в мкг/дм³.

4.6. СВИНЕЦ И КАДМИЙ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ И ОСАДКАХ (МЕТОД АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ С

БЕСПЛАМЕННОЙ АТОМИЗАЦИЕЙ) [24]

Методика предназначена для определения среднесуточной концентрации свинца и кадмия в атмосферном воздухе в диапазонах 0,4-100 нг/м³ для свинца и 0,01-5,0 нг/м³ для кадмия при объеме пробы 1000 м³ и в осадках в диапазонах 0,1-20 мкг/дм³ для свинца и 0,02-2 мкг/дм³ для кадмия при объеме пробы 0,5 дм³.

1. Нормы точности измерений

По результатам метрологического исследования, при определении концентрации в атмосферном воздухе свинца в диапазоне 0,4-100 нг/м³, кадмия в диапазоне 0,01-5,0 нг/м³ и в осадках свинца в диапазоне 0,1-20 мкг/дм³ и кадмия в диапазоне 0,02-2 мкг/дм³ суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает ±25%.

2. Метод измерения

Метод основан на атомизации переведенных в раствор свинца и кадмия в графитовой кювете при помощи высокотемпературного нагрева электрическим током в потоке инертного газа и на измерении поглощения резонансной линии спектра испускания лампы с полым катодом из соответствующего металла.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Атомно-абсорбционный спектрофотометр с электрическим атомизатором (графитовая кювета) и корректором фона ААС-3 (производство ГДР)

Колбы мерные 2-25-2

по ГОСТ 1770-74Е

Микропипетки со сменными наконечниками вместимостью 10, 20, 50, 100, 500, 1000 мм³

Пипетки

по ГОСТ 20292-74Е

4-2-1

6-2-5

6-2-10

Потенциометр с термопарой или термометр ТЛ-3 на 500 °С

по ГОСТ 215-73

Электроаспиратор ЭА-3

по ТУ 25-11.1660-85

3.3. Вспомогательные устройства

Аппарат для получения бидистиллированной воды

по МРТУ 42-2028-62

Баллон с аргоном

по ГОСТ 10157-79

Бутыли полиэтиленовые вместимостью 500 см³

по ТУ 6-19-110-78

Воронки стеклянные диаметром 50 мм

по ГОСТ 23932-79Е

Груша резиновая	по ТУ 16-671.025-84
Лабораторный автотрансформатор АОСН-8-220-82	
Печь муфельная ПМ-8	по ТУ 79-337-72
Плитка электрическая с песчаной баней типа ШС-1/08-Н	по ГОСТ 306-69
Пробирки градуированные с притертыми пробками вместимостью 10 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Редуктор для аргона марки ДКП-1-65	по ГОСТ 5.1381-72
Стаканы термостойкие вместимостью 25, 50, 100 см ³	по ГОСТ 10394-63
Тигли фарфоровые	по ГОСТ 9147-59
Фильтры стеклянные	по ГОСТ 9775-61
Цилиндры мерные вместимостью 25, 50, 100 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Шкаф сушильный	по ГОСТ 13474-70
Щипцы тигельные	
3.4. Реактивы	
Кадмий азотнокислый, х.ч.	по ГОСТ 6262-74
Кислота азотная, конц., ос.ч.	по ГОСТ 11125-78
Свинец азотнокислый, х.ч.	по ГОСТ 4236-77
Стандартный образец ГСОПМ-1; Госреестр № 2293-82	
3.5. Материалы	
Асбест	по ТУ 6-09-4010-75
Фильтрующий материал ФПА-15-2,0	по ТУ 6-16-2334-79

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч.І, п.5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб воздуха.

7.2. Приготовление растворов

- 1) Перегонка азотной кислоты (см. методику 4.5, п.7.2, перечисление 1).
- 2) Кислота азотная, 1%-ный или 5%-ный раствор (см. методику 4.5, п.7.2, перечисление 2).
- 3) Приготовление исходных градуировочных растворов свинца и кадмия (см. методику 4.5, п.7.2, перечисление 3).
- 4) Приготовление рабочих градуировочных растворов. Рабочие стандартные

растворы свинца (1-10 нг/см³) и кадмия (0,1-2 нг/см³) готовят соответствующим последовательным разбавлением исходных растворов 1%-ной азотной кислотой и хранят не более 3 сут.

5) Кислота азотная, раствор 1:1 (по объему) (см. методику 4.5, п.7.2, перечисление 5).

7.3. Установление градуировочной характеристики

Измеряют абсорбцию излучения при введении в анализатор 20 мм³ рабочих градуировочных растворов с массовыми концентрациями свинца (1-10 нг/см³) при длине волны 283,3 нм и кадмия (0,1-2 нг/см³) при длине волны 228,8 нм в соответствии с программой устанавливают градуировочную характеристику в координатах абсорбция - концентрация металла (нг/см³). Выделяют линейную часть градуировочной характеристики, где сигнал пропорционален концентрации металла.

7.4. Отбор проб

Отбор проб аэрозолей воздуха производят в соответствии с методикой 4.5, п.7.4; отбор проб осадков - в соответствии с п.3.5.

Программа определения свинца и кадмия в атмосферном воздухе

Параметр	Сушка		Озоление		Атомизация	
	свинец	кадмий	свинец	кадмий	свиней	кадмий
Температура, °С	85	85	150	150	2600	2000
Время, с	30	30	40	40	7	7

8. Выполнение измерений

Обработку экспонированных и холостых фильтров производят в соответствии с методикой 4.5, п.8.

Определение свинца и кадмия в осадках проводят без предварительного концентрирования металлов введением в графитовую кювету 20 мм³ анализируемой пробы микропипеткой со сменными пластмассовыми наконечниками. Холостой пробой служит азотная кислота, используемая для консервации проб. Свинец и кадмий определяют в растворе методом атомной абсорбции с термической атомизацией в графитовой кювете по заданной программе.

Неполное разложение образцов, а также наличие мешающих веществ приводят к завышению результатов определения свинца и кадмия за счет неселективного поглощения. Количественное определение элементов в образцах следует проводить с использованием дейтериевой лампы для коррекции фона.

9. Вычисление результата измерений

Концентрацию в осадках определяют по градуировочной характеристике, так как объем вводимой пробы и стандартных растворов одинаков (20 мм³). Массовую концентрацию (нг/м³) свинца и кадмия, содержащихся в аэрозолях воздуха, рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{\rho_1 V}{V_0}, \quad (4.11)$$

где ρ_1 - концентрация металла, определенная по графику, нг/см³;

V_0 - объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям (см. ч.I, п.5.1.16, формулу (1)), м³;

v - объем растворенной пробы, см³.

4.7. РТУТЬ В АТМОСФЕРНОМ ВОЗДУХЕ: ОТБОР ПРОБ НА СЕРЕБРЯНЫЙ СОРБЕНТ [24]

Методика предназначена для определения среднесуточной концентрации паров ртути в атмосферном воздухе в диапазоне 2-70 нг/м³ при объеме пробы 2 м³.

1. Нормы точности измерений

По результатам метрологического исследования, при определении концентрации ртути в атмосферном воздухе в диапазоне 2-70 нг/м³ суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает ±25%.

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании ртути серебряным сорбентом (амальгаматором) и атомно-абсорбционным определении ее массы после термической десорбции с использованием измерительного амальгаматора.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Атомно-абсорбционный анализатор "Ртуть 101"	по ТУ 25-05 (1E2.850.224)-79
"Рт-102"	по ТУ 25-05 (1E2.850.235)-85
MAS-50 (фирма "Перкин-Элмер", США) Ротаметры типа РМ	по ГОСТ 13045- 81
Барометр-анероид М-67	по ТУ 2504-1797- 75
Секундомер; класс 3; цена деления секундной шкалы 0,2 с	по ГОСТ 5672- 79Е
Термометр лабораторный шкальный ТЛ-2; пределы 0-50 °С, цена деления 0,1 °С	по ГОСТ 215-73Е
Термометр ТЛ-3, пределы 0-500 °С	по ГОСТ 215-73Е
Шприц медицинский комбинированный со стеклянным поршнем вместимостью 10 см ³	по ТУ 64-1-378- 83
Колбы мерные 2-100-2 - 3 шт.	по ГОСТ 1770- 74Е
3.3. Вспомогательные устройства	
Баллон с газообразным азотом	по ГОСТ 2405-72
Лабораторный автотрансформатор РНО-250-2А	
Микрокомпрессор ВК-1 с расходом 2 дм ³ /мин, настроенный на всасывание	по ТУ 25-06.926- 77
Полиэтиленовая бутылка вместимостью 1 дм ³ с завинчивающейся полиэтиленовой пробкой	по ТУ 6-19-110- 78

Редуктор кислородный ДКП-1-65	по ГОСТ 5.1381-72
Термостат	
Электropечь трубчатая для микроанализа СУОЛ-0,15·2/12	по ТУ 7895-68
МР	
3.4. Реактивы	
Аммиак водный, ос.ч.	по ГОСТ 24147-80
Калий двухромовокислый, х.ч.	по ГОСТ 4220-78
Калия гидроксид, х.ч.	по ГОСТ 4203-65
Кислота винная, ч.д.а.	по ГОСТ 5817-77
Кислота серная, х.ч.	по ГОСТ 4207-77
Магний хлорнокислый, ч.	по ТУ 6-09-3880-75
Ртуть металлическая	
Сахароза, х.ч.	по ГОСТ 5833-75
Серебро азотнокислое, х.ч.	по ГОСТ 1277-75
Спирт этиловый	по ГОСТ 18300-72
3.5. Материалы	
Активированный уголь	
Вата кварцевая	
Серебряная проволока диаметром 0,05-0,1 мм	
Стеклянные шарики диаметром 0,9-1,0 мм	
Трубки из кварцевого стекла диаметром 7 мм, длиной 350 мм	
Шланги из силиконовой резины диаметром 6 мм	по ТУ 38106152-77

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч.І, п.5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть выполнены следующие работы: приготовление растворов, изготовление посеребренных стеклянных шариков, изготовление пробоотборных амальгаматоров, контроль эффективности улавливания ртути пробоотборными амальгаматорами, изготовление и подготовка к работе измерительного амальгаматора, установление градуировочной характеристики, отбор проб.

7.2. Приготовление растворов

Для серебрения стеклянных шариков по реакции серебряного зеркала готовят следующие растворы.

1) Азотнокислое серебро, 4%-ный раствор. 4 г азотнокислого серебра растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в дистиллированной воде и

доводят водой до метки. Раствор хранят в склянке из темного стекла в темном месте.

2) Гидроксид калия, 9,5%-ный раствор. 9,5 г гидроксида калия растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в дистиллированной воде и доводят водой до метки.

3) Винная кислота, 1,1%-ный раствор. 1,1 г винной кислоты растворяют в мерной колбе вместимостью 100 см³ в дистиллированной воде и доводят водой до метки, раствор переносят в колбу и кипятят в течение 5-10 мин, охлаждают и добавляют к нему 20 см³ этилового спирта.

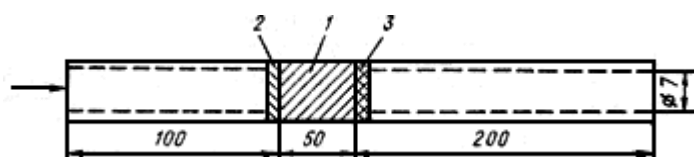
7.3. Изготовление посеребренных стеклянных шариков

Перед серебрением к 100 см³ 4%-ного раствора азотнокислого серебра добавляют раствор аммиака до растворения выпавшего осадка, но без избытка, затем приливают 100 см³ 9,5%-ного раствора гидроксида калия. Если при этом выпадает осадок, то добавляют по каплям раствор аммиака (без избытка) до растворения образующегося осадка. Затем полученный раствор быстро смешивают со 100 см³ 1,1%-ного раствора винной кислоты и выливают в сосуд для серебрения, в котором находятся предварительно обезжиренные хромовой смесью и тщательно промытые водой стеклянные шарики. Во время серебрения сосуд выдерживают при 70-80 °С на водяной бане. После серебрения раствор сливают, шарики промывают водой и сушат при комнатной температуре.

7.4. Изготовление пробоотборных амальгаматоров

В трубку из кварцевого стекла диаметром 7 мм и длиной 350 мм помещают тампон из кварцевой ваты, засыпают 2 см³ посеребренных стеклянных шариков и фиксируют их другим тампоном из кварцевой ваты. Готовый пробоотборный амальгаматор (черт. 4.3) подвергают термической обработке в трубчатой печи при температуре 300 °С в течение 2 ч при непрерывном пропускании азота с расходом 0,5 дм³/мин. После этого пробоотборные амальгаматоры проверяют на наличие остаточных количеств ртути (см. п.8), и в случае необходимости продолжают термическую обработку.

Амальгаматор



1 - сорбент, содержащий серебро; 2 - стекловата; 3 - перегородка из пористого стекла.

Черт. 4.3

7.5. Контроль эффективности улавливания ртути пробоотборными амальгаматорами

Устанавливают линию из трех последовательно соединенных пробоотборных амальгаматоров, через которую в течение 24 ч пропускают воздух с расходом 1,5 дм³/мин и измеряют количество ртути на каждом амальгаматоре (см. п.8). Затем вычисляют долю улавливания ртути (%) на первом (по ходу потока при прокачивании воздуха) амальгаматоре по отношению к общему количеству ртути на всех трех амальгаматорах. Пробоотборная трубка считается пригодной к использованию, если на ней оседает не менее 95% ртути. Фиксируют дату его

изготовления и испытания, эффективность (долю улавливания ртути) и количество циклов эксплуатации (один цикл - отбор пробы и ее измерение). Через каждые 20 циклов осуществляют повторный контроль эффективности. Чистые пробоотборные амальгаматоры после герметизации стеклянными палочками через силиконовые муфты могут храниться до одного года.

7.6. Изготовление и подготовка к работе измерительного амальгаматора

В кварцевую трубку помещают тампон из кварцевой ваты и спирали из серебряной проволоки диаметром 0,05-0,10 мм (диаметр отдельной спирали 1,5 мм, длина 1-2 мм), которые фиксируют другим тампоном из кварцевой ваты. Новые измерительные амальгаматоры прокаливают в трубчатой печи в потоке воздуха или азота (расход 0,5 дм³/мин) при температуре 700 °С в течение 2 ч. Измерительные амальгаматоры после герметизации стеклянными палочками через силиконовые муфты могут храниться в течение года.

7.7. Установление градуировочной характеристики

Каждый измерительный амальгаматор градуируют путем внесения в него с помощью шприца дозированных количеств паров ртути. Для градуировки используют насыщенные пары ртути, находящиеся в равновесии с металлической ртутью в замкнутом сосуде при строго фиксированной температуре. В полиэтиленовую бутылку вместимостью 1 дм³ с завинчивающейся полиэтиленовой пробкой, имеющей отверстие диаметром 2 мм, наливают 15-25 см³ металлической ртути. Внутри пробки помещают прокладку из вакуумной резины (можно использовать и обычную резину, но ее потребуется чаще менять) и навинчивают пробку на горловину бутылки. Бутылку выдерживают несколько часов в термостате или при комнатной температуре. Температуру измеряют термометром с ценой деления 0,1 °С. Иглу медицинского шприца вводят через отверстие в пробке и резиновую прокладку внутрь бутылки и отбирают различные объемы (от 1 до 10 см³) воздуха, насыщенного парами ртути. Отобранный объем паров ртути вводят в поток воздуха, пропускаемый через амальгаматор, путем прокалывания силиконового шланга иглой шприца и постепенным нажатием поршня. Массу ртути, внесенную в амальгаматор, вычисляют, используя данные табл. 4.5.

Таблица 4.5

Зависимость массовой концентрации (ρ) насыщенного пара ртути в воздухе от температуры (t)

t °С	ρ , нг/см ³
12	0,75
13	7,36
14	8,05
15	8,80
16	9,60
17	10,50
18	11,30
19	12,30
20	13,40
21	14,50
22	15,80
23	17,10

24	18,50
25	20,10
26	21,80
27	23,50
28	25,50
30	29,70

Примечание. Концентрацию насыщенных паров ртути для промежуточных температур рассчитывают путем линейной интерполяции

Для проведения анализа измерительный амальгаматор соединяют последовательно с кюветой спектрофотометра, на выходе кюветы устанавливают поглотительный патрон с активированным углем для поглощения паров ртути после измерения и через систему пропускают поток очищенного от ртути воздуха или азота с расходом 0,5 дм³/мин. Затем измерительный амальгаматор вводят в предварительно нагретую до 500 °С трубчатую печь. При нагревании измерительного амальгаматора происходит выделение ртути и поступление ее в кювету спектрофотометра, при этом фиксируют максимальное значение абсорбции.

Градуировочную характеристику строят в координатах абсорбция - масса ртути в пробе.

7.6. Отбор проб

Для определения среднесуточной концентрации паров ртути исследуемый воздух аспирируют через защищенные от прямых солнечных лучей, установленные вертикально входным отверстием вниз пробоотборные амальгаматоры с расходом 1,2-1,5 дм³/мин в течение 24 ч.

После окончания пробоотбора амальгаматор герметизируют заглушками. Максимальный срок хранения экспонированных амальгаматоров 2 мес (в незагрязненном ртутью помещении).

8. Выполнение измерений

Для определения концентрации ртути пробоотборный амальгаматор присоединяют силиконовым шлангом к измерительному амальгаматору (общая длина силиконовых коммуникаций 1-1,5 м), через систему подают азот с расходом 0,5 дм³/мин и помещают пробоотборный амальгаматор в трубчатую печь, нагретую до 300 °С. Освобождающуюся ртуть потоком азота с расходом 0,5 дм³/мин в течение 5 мин переносят на измерительный амальгаматор. Измерение проводят по поглощению излучения от ртутной лампы в области резонансной линии ртути 253,7 нм. Количество ртути в пробе определяют с помощью градуировочной характеристики.

9. Вычисление результата измерений

См. ч. I, п. 5.1.16, формулы (1), (5).

4.8. РТУТЬ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ [24]

Методика предназначена для определения концентрации ртути в атмосферных осадках в диапазоне 0,05-10 мкг/дм³ при объеме пробы 100 см³.

1. Нормы точности измерений

По результатам метрологического исследования, при определении концентрации ртути в атмосферных осадках в диапазоне 0,05-10 мкг/дм³ суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 не превышает ±25%.

2. Метод измерения

Метод основан на химической обработке проб атмосферных осадков с целью минерализации органических соединений ртути и атомно-абсорбционным определении массы ртути после восстановления в растворе двухвалентной ртути до элементарного состояния хлористым оловом.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Атомно-абсорбционный анализатор "Ртуть 101"	по ТУ	25-05
	(1E2.850.224)-79	
Рт-102	по ТУ	25-05
	(1E2.850.235)-85	
или MAS-50 (фирма "Перкин - Элмер", США)		
Весы аналитические ВЛА-200	по ГОСТ 24104-80E	
Колбы мерные 2-100-2	по ГОСТ 1770-74E	
Пипетки	по ГОСТ 20292-74E	
4-2-0,5		
4-2-1		
4-2-2		
6-2-5		
6-2-10		
Ротаметр с диапазоном измерений 0-1 дм ³ /мин	по ГОСТ 13045-81	
Цилиндры вместимостью 10, 25, 50, 100 см ³	по ГОСТ 1770-74E	
3.3. Вспомогательные устройства		
Аппарат для получения бидистиллированной воды	по МРТУ 42-2028-62	
Барботер с насадкой для продувки воздуха		
Бутыль полиэтиленовая вместимостью 250, 500 см ³	по ТУ 6-19-110-78	
Воронки химические	по ГОСТ 23932-79E	
Поглотительные трубки для перхлората магния		
Шкаф сушильный	по ГОСТ 13474-70	
3.4. Реактивы		
Гидроксиламин солянокислый, х.ч.	по ГОСТ 5456-65	
Дитизон, х.ч.	по ГОСТ 10165-62	
Калий двуххромовокислый, х.ч.	по ГОСТ 4220-78	
Калия перманганат, х.ч.	по ГОСТ 4527-65	
Кислота азотная, ос.ч.	по ГОСТ 11125-78	
Кислота серная, х.ч.	по ГОСТ 4207-77	
Кислота соляная, ос.ч.	по ГОСТ 3118-67	
Магний хлорнокислый, ч.	по ТУ 6-09-3880-75	
Олово хлористое, х.ч.	по ГОСТ 36-68	
Ртути (II) хлорид, х.ч.	по ГОСТ 4519-48	

Четыреххлористый углерод, х.ч.

по ГОСТ 5827-51

3.5. Материалы

Активированный уголь

Вата стеклянная

Силикагель индикаторный цветной

Фильтры бумажные "красная лента"

Шланги силиконовые диаметром 6 мм

по ТУ 38106152-77

4. Требования безопасности

См. ч. I, п. 5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч. I, п. 5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч. I, п. 5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: очистка реактивов, приготовление растворов, установление градуировочной характеристики, отбор проб атмосферных осадков.

7.2. Приготовление растворов

1) Перегонка азотной (соляной) кислоты (см. методику 4.5, п. 7.2, перечисление 1).

2) Олово хлористое, 10%-ный раствор. 11,3 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 10 см³ горячей концентрированной соляной кислоты и доводят объем до 100 см³ бидистиллированной водой. Раствор хлорида олова перед употреблением продувают воздухом или другим газом, очищенным от ртути путем фильтрации через поглотительные трубки с активированным углем. При длительном хранении происходит окисление $\text{Sn(II)} \rightarrow \text{Sn(IV)}$ за счет кислорода воздуха. При образовании взвеси реактив непригоден для работы.

3) Гидроксилламин солянокислый, 2%-ный раствор. 2 г реактива растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. При необходимости полученный раствор очищают от примеси ртути экстракцией несколькими порциями 0,05%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде.

4) Калия перманганат, 1%-ный раствор. 1 г перманганата калия растворяют в 100 см³ бидистиллированной воды. При необходимости перманганат калия очищают перекристаллизацией.

5) Серная кислота, раствор 1:1. В стакан из термостойкого стекла вносят 50 см³ бидистиллированной воды и осторожно приливают 50 см³ концентрированной серной кислоты.

6) Азотная кислота, раствор 1:1. 50 см³ концентрированной азотной кислоты приливают в колбу вместимостью 100 см³ и доводят водой до метки.

7) Азотная кислота, 5%-ный раствор (по объему). 5 см³ концентрированной азотной кислоты разбавляют до 100 см³ бидистиллированной водой.

8) Приготовление исходных градуировочных растворов ртути. 1,352 г хлорида ртути (II) растворяют в небольшом количестве бидистиллированной воды и разбавляют полученный раствор в колбе вместимостью 1 дм³ 5%-ной азотной кислотой. Раствор может храниться в течение 5 лет.

9) Приготовление рабочих градуировочных растворов. Рабочие

градуировочные растворы ртути концентрацией 0,1-10 мг/дм³ готовят соответствующим разбавлением исходных растворов 5%-ной азотной кислотой. Срок хранения - не более полугода.

7.3. Установление градуировочной характеристики

В колбах вместимостью 100 см³ готовится серия градуировочных растворов с массовыми концентрациями ртути 0,05-10 мкг/дм³ в 5%-ной азотной кислоте. Растворы переносятся в барботеры, куда приливают по 1 см³ 50%-ного раствора серной кислоты и 1%-ного раствора перманганата калия. Через 20 мин прибавляют 1 см³ 2%-ного раствора гидроксилamina солянокислого до обесцвечивания раствора. Измеряют при длине волны 253,7 нм абсорбцию излучения парами ртути, образующимися после прибавления к растворам 1 см³ 10%-ного раствора хлорида олова, которые потоком воздуха или инертного газа с расходом 0,5 дм³/мин выносятся в кювету анализатора. Устанавливают градуировочную характеристику в координатах абсорбция - концентрация ртути (мкг/дм³), выделяют ее линейную часть, где сигнал пропорционален концентрации ртути.

7.4. Отбор проб

См. п.3.5.

8. Выполнение измерений

Перед определением ртути в атмосферных осадках проводят минерализацию содержащихся в ней ртутьорганических соединений. Для этого за сутки до анализа пробу объемом 0,1 дм³ обрабатывают добавлением 50%-ных растворов серной и азотной кислот и 1%-ного раствора перманганата калия (по 1 см³). Через сутки добавляют 1 см³ гидроксилamina солянокислого до обесцвечивания раствора. Пробу помещают в барботер с аэратором, добавляют 1 см³ 10%-ного раствора хлорида олова и выдувают образовавшиеся пары ртути в кювету анализатора потоком воздуха или инертного газа со скоростью 0,5 дм³/мин. Регистрируют максимальное значение сигнала. Проводят по два измерения содержания ртути в исследуемой и холостой пробах, средние значения холостой пробы вычитают из средних значений исследуемой пробы.

При низком содержании ртути в воде (<0,05 мкг/дм³) ее концентрируют на серебряном измерительном амальгаматоре путем адсорбции паров, выдуваемых из барботера. Определение концентрации ртути производят в соответствии с п.8 методики 4.7.

9. Вычисление результатов измерений

Концентрацию (мкг/дм³) ртути в воде определяют из соотношения

$$\rho = m \cdot 10, \quad (4.12)$$

где m - масса ртути в 0,1 дм³ пробы, взятой на анализ, мкг; 10-множитель для пересчета концентрации ртути в дм³.

4.9. ХЛОРОРГАНИЧЕСКИЕ ПЕСТИЦИДЫ [24]

Методика предназначена для определения среднесуточной концентрации изомеров 1,2,3,4,5,6-гексахлорциклогексана (α -ГХЦГ и γ -ГХЦГ), 1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4; 5-8-ди(эндометилен) бицикло [4,4,0] декадиена-2,6(альдрина); 1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-4,7-эндометиленбицикло [4,3,0] нонаднена-1,5 (гептахлора); 1,4,5,6,7,8,8-гептахлор-2,3-эпокси-4,7-эндометиленбицикло [4,3,0] нонена-5 (гептахлорэпоксида); 1,2,3,4,10,10-гексахлор-6,7-эпокси-1,4,5,8-ди

(эндометилен) бицикло [4,4,0] децена-2 (дильдрин); 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтана (п,п'-ДДТ или ДДТ) 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2-дихлорэтана (п,п'-ДДТ или ДДД) и 1,1-ди(4'-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилена (п,п'-ДДЭ или ДДЭ) в атмосферном воздухе и атмосферных осадках. Диапазон измеряемых концентраций в воздухе составляет 0,005-10 нг/м³ при объеме пробы 100-150 м³; в осадках - 0,5-500 нг/дм³ при объеме пробы 1 дм³.

1. Нормы точности измерений

По экспертным оценкам, при определении концентрации хлорорганических пестицидов (ХОП) в атмосферном воздухе и осадках суммарная погрешность не превышает 25%.

2. Метод измерения

Определение ХОП основано на поглощении их из воздуха фильтром АФА-20-ХП (фильтр улавливает аэрозольную фазу) и твердым адсорбентом силохромом С (адсорбент улавливает газовую фазу), извлечении ХОП из пробы воздуха или пробы осадков дважды перегнанным н-гексаном, последующей очистке, концентрировании экстрактов и конечном разделении и измерении методом газожидкостной хроматографии с электронно-захватным детектированием.

Содержание ХОП определяют расчетным способом по результатам газохроматографического анализа концентрированных экстрактов и градуировочных растворов ХОП. Пределы обнаружения в пробе: α-ГХЦГ и γ-ГХЦГ - 0,005 нг; альдрин, гептахлор и дильдрин - 0,05 нг; гептахлорэпоксид - 0,1 нг; ДДЭ - 0,02 нг; ДДД - 0,03 нг; ДДТ - 0,05 нг.

Мешающими веществами являются полихлорбифенилы (ПХБ) и фталаты, пределы обнаружения для которых в 20 и более раз превышают указанные для ХОП. При одновременном присутствии в пробе ХОП и ПХБ, когда содержание ПХБ существенно выше, чем содержание ХОП, их отдельное определение проводят по специальной методике.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы.

3.2. Средства измерений

Весы аналитические ВЛР-200	по ГОСТ 24104-80Е
Газовый хроматограф "Газохром-1106 Э"	по ТУ 25.05-1457-73
или "Цвет-550" с электронно-захватным детектором	по ТУ 1.550.150-85
Колбы мерные	по ГОСТ 1770-74Е
2-50-2	
2-100-2	
Линейка металлическая	по ГОСТ 427-56
Меры массы	по ГОСТ 7328-82Е
Микрошприцы МШ-10 вместимостью 10 мм ³	по ТУ 2.833.104
или фирмы "Гамильтон"	
Пипетки	по ГОСТ 20292-74Е
4-2-0,5	
4-2-1	

4-2-2	
6-2-5	
6-2-10	
Пробирки вместимостью 5 и 10 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Секундомер; класс 3; цена деления секундной шкалы 0,2 с	по ГОСТ 5072-79Е
Термометр ТЛ-2	по ГОСТ 215-73
Цилиндры вместимостью 25, 50, 100, 500 и 1000 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Электроаспиратор ЭА-3	по ТУ 25-11.1660-85
3.3. Вспомогательные устройства	
Аппарат для встряхивания проб АВУ-6С	по ТУ 64-1-2451-78
Аппарат для получения бидистиллированной воды	по МРТУ 42-2028-42-20-28-62
Аппарат для перегонки растворителей при атмосферном давлении, состоящий из	
колбы круглодонной КП 2-500-2	по ГОСТ 10394
холодильника ХСН-КШ	по ГОСТ 9499-70
алонжа АИ	по ТУ 25-11-2209-75
бани водяной	по ТУ 46-22-608-75
Баллон азотный вместимостью 40 дм ³	по ГОСТ 949-73
Баня водяная лабораторная с электрическим подогревом	по ТУ 64-1-2850-76
или БКЛ	по ТУ 79-231-77
Воронки делительные вместимостью 25-30, 100, 250, 500, 1000, 2000 см ³	по ГОСТ 23932-79Е
Воронки химические	по ГОСТ 23932-79Е
Испаритель вакуумный ротационный ИР-1М	по ТУ 25-11-917-76
Колбы конические с притертыми пробками вместимостью 50, 100, 250, 500 см ³	по ГОСТ 23932-79Е
Колонки стеклянные длиной 1-1,5 м с внутренним диаметром 2,5-3 мм	по ГОСТ 16285-75
Перчатки резиновые	по ТУ 38106100-82
Печь муфельная ПМ-8	по ТУ 79-337-72
Плитка электрическая ШС-1/08-Н	по ГОСТ 306-69
Редуктор кислородный ДКП-1-65	по ГОСТ 5.1381-72
Респиратор "Лепесток" АПАН-40	по ТУ 84-416-11-83
Сосуд цилиндрический стеклянный или эмалированный с крышкой вместимостью 3-5 дм ³	
Установка компрессорная УК-25	по ТУ 64-1-2985-78
Холодильник (бытовой)	
Шкаф сушильный	по ГОСТ 13474-70
3.4. Реактивы	
Гексан, ч.	по ТУ 609-3375-78
Калия бихромат, х.ч.	по ГОСТ 4220-75
Натрий серноокислый безводный, х.ч.	по ГОСТ 4166-76
Натрий углекислый кислый, х.ч.	по ГОСТ 4201-79
Серная кислота, конц., ос.ч.	по ГОСТ 1462-78
Силохром С-80 или С-120, фракция 0,35-0,5 мм	по ТУ 6-09-17-48-74

Сорбенты для наполнения хроматографических колонок (импортные): 5%SE-

30 на хроматроне N-AW-DMCS, зернением 0,16-0,20 мм или 0,20-0,25 мм; смесь 1%OV-1 и 1,5%QF-1 на хромосорбе G/HP, зернением 0,149-0,177 мм

Спирт этиловый, ректификат

по ГОСТ 18300-72

Стандартные вещества (импортные): α -ГХЦГ, γ -ГХЦГ, альдрин, гептахлор, гептахлорэпоксид, дильдрин, п,п'-ДДЭ, п,п'-ДДД, п,п'-ДДТ.

3.5. Материалы

Азот, ос.ч.

по ГОСТ 9293-74

или ПНГ

по ТУ 6-21-39-79

Бумага универсальная индикаторная

по ТУ 6-09-1181-71

Бумага фильтровальная ФН

по ГОСТ 12026-76

Вата медицинская

Фильтры АФА-ХП-20

по ТУ 95.7181-76

Фильтры "синяя лента"

по ТУ 6-09-1678-77

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

Все работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами должны производиться под тягой и при отсутствии открытого огня. Эти вещества, а также кислоты должны храниться в толстостенных склянках с пробками и помещаться отдельно в металлические ящики (боксы) с плотно закрывающейся крышкой (дверцей). На склянках должно быть указано наименование содержимого. Особое внимание необходимо при работе с кристаллическими и жидкими ядовитыми хлорорганическими пестицидами. При их взвешивании и растворении следует пользоваться респиратором и резиновыми перчатками. В случае обнаружения утечки во время работы со сжатыми газами немедленно закрыть вентиль на баллоне и редуктор.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч.І, п.5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка посуды, приготовление растворителей и растворов, подготовка хроматографа, отбор проб воздуха.

7.2. Подготовка посуды

Используемую в работе химическую посуду необходимо тщательно вымыть хромовой смесью или стиральным порошком, последовательно ополоснуть водопроводной, дистиллированной водой и этиловым спиртом, а затем просушить при температуре 120-150 °С и прокалить при температуре 200-250 °С в течение 2-3 ч.

7.3. Подготовка растворителей и реактивов

1) Гексан подвергается двойной перегонке при атмосферном давлении.

2) Подготовка бидистиллированной воды

Бидистиллированную воду очищают дважды перегнанным гексаном из

расчета 50 см³ гексана на 1000 см³ воды. Операцию очистки проводят два раза.

3) Контроль качества очистки гексана и бидистиллированной воды выполняют путем анализа упаренного до 0,5-1 см³ гексанового экстракта на газовом хроматографе (холостой опыт).

4) Подготовка силохрома и сульфата натрия

Силохром и сульфат натрия промывают дважды перегнанным гексаном, просушивают при температуре 100-150 °С и прокаливают при температуре 250-300 °С в течение 3-4 ч.

5) Приготовление раствора бикарбоната натрия. 42 г бикарбоната натрия (кислого углекислого натрия) растворяют в 500 см³ бидистиллированной воды, общий объем доводят водой до 1 дм³ и получают раствор 0,5 моль/дм³.

6) Приготовление хромовой смеси. 50 г бихромата калия растворяют в 1000 г концентрированной серной кислоты при нагревании и получают 5%-ный раствор.

7.4. Приготовление градуировочных растворов

1) Градуировочный раствор А. 10 мг каждого из анализируемых ХОП (взвешивают на аналитических весах) переносят количественно в мерную колбу вместимостью 100 см³ (для каждого вещества должна быть своя колба), прибавляют до метки дважды перегнанный гексан и получают раствор с массовой концентрацией $\rho = 100$ мкг/см³.

2) Градуировочный раствор Б ($\rho = 1$ мкг/см³). 10 см³ раствора А каждого вещества в мерной колбе вместимостью 100 см³ (для каждого вещества должна быть своя колба), разводят дважды перегнанным гексаном и получают раствор концентрации 1 мкг/см³.

3) Градуировочный раствор В. В одну пробирку вместимостью 10 см³ переносят пипеткой следующие количества раствора Б: 2 см³ ДДТ; 1,5 см³ ДДД; 1 см³ ДДЭ; 1 см³ дильдрин; 1,0 см³ альдрин, 1,0 см³ гептахлора; 1,0 см³ гептахлорэпоксида; 0,3 см³ α -ГХЦГ и 0,3 см³ γ -ГХЦГ, а затем к этой смеси добавляют пипеткой 0,8 см³ дважды перегнанного гексана и получают раствор концентрации (мкг/см³): ДДТ - 0,2; ДДД - 0,15; ДДЭ - 0,1; дильдрин - 0,1; альдрин - 0,1; гептахлор - 0,1; гептахлорэпоксид - 0,1; α -ГХЦГ - 0,03 и γ -ГХЦГ - 0,03.

Градуировочный раствор В используют при работе на газовом хроматографе со шкалой электрометра $10 \cdot 10^{-12}$ А и $20 \cdot 10^{-12}$ А. Все приготовленные градуировочные растворы необходимо хранить только в стеклянной посуде с притертыми пробками и в холодильнике. Градуировочные растворы А и Б готовят один раз в год, раствор В - ежемесячно.

7.5. Подготовка хроматографа

Газохроматографический анализ экстрактов проводят на газовом хроматографе с электронно-захватным детектором. Для разделения компонентов ХОП используют стеклянную колонку длиной 1-1,5 м с внутренним диаметром 2-3 мм, заполненную либо смесью 1% OV-1 и 1,5% OF-1 на хромосорбе G/HP зернением 0,149-0,177 мм, либо 5% SE-30 на хроматоне N-AW-DMCS зернением 0,125-0,160 мм (0,16-0,20 мм; 0,20-0,25 мм). В последнем случае пик о,п'-ДДТ практически не разделяется с пиком п,п'-ДДД, пик дильдрин с пиком п,п'-ДДЭ, пик γ -ГХЦГ с пиком β -ГХЦГ и гексабензола (ГХБ).

Заполнение колонки проводят под вакуумом путем легкого постукивания на колонке для равномерного уплотнения. Приготовленную колонку предварительно кондиционируют в потоке газа-носителя с расходом, близким к

50 см³/мин, постепенно поднимая температуру до 220 °С.

7.6. Отбор проб

Для определения концентрации ХОП в воздухе отбор проб производят путем пропускания воздуха через размещенные друг за другом фильтр АФА-ХП-20 и слой силихрома высотой не менее 1 см (в кассету с проходным диаметром 50 мм необходимо поместить не менее 20 см³ силихрома) с расходом 80-120 дм³/мин в течение 24 ч. Отбор проб должен проводиться на высоте 1,7-2 м с использованием электроасpirатора ЭА-3. В случае применения другой аспирационной установки необходимо обеспечить крепление фильтродержателя с кассетой в вертикальном положении таким образом, чтобы входное отверстие находилось на высоте 1,7-2 м и было ориентировано горизонтально и вверх; фильтродержатель должен иметь защитный колпак. При подготовке электроасpirатора к работе фильтр пинцетом извлекают из упаковки, помещают в бумажное разрезное кольцо и накладывают на сетку фильтродержателя. Отмеренное количество силихрома засыпают в кассету равномерным слоем, затем осуществляют закрепление фильтра в фильтродержателе прижимным устройством. После окончания экспонирования операции выполняют в обратном порядке.

Экспонированный фильтр упаковывают в конверт из крафт-бумаги или кальки (фильтр сворачивают экспонированной поверхностью внутрь), экспонированный адсорбент переносят в стеклянную баночку с герметичной пробкой. Хранят пробы в сухом помещении в затемненном месте или в холодильнике. Срок хранения - не более 3 мес. Из каждой партии фильтров и сорбентов по три неэкспонированных образца направляют в аналитическую лабораторию для определения в них фонового содержания пестицидов (холостые пробы).

Отбор декадных или месячных проб атмосферных осадков проводят с помощью осадкосборника (ручного или автоматического), снабженного эмалированным или стеклянным цилиндрическим сосудом диаметром и высотой не менее 30 см (например, эмалированная кастрюля вместимостью 3-5 дм³). Сосуд должен быть снабжен плотно прилегающей крышкой, которую снимают на время выпадения осадков. В стационарном режиме работы фоновой станции допускается оставлять осадкосборник открытым в течение суток, но при отсутствии осадков приемную поверхность тщательно промывают дистиллированной водой не реже одного раза в сутки.

Для получения суммарной декадной (месячной) пробы осадков проводят накопление суточных проб. Суточные осадки сливают в стеклянную бутылку вместимостью 5-10 дм³. Аликвоту из средней декадной (месячной) пробы объемом не менее 1 дм³ помещают в стеклянную бутылку и консервируют дважды перегнанным гексаном из расчета 20 см³ на 1 дм³ пробы осадков. Осадки в виде снега переносят в чистую посуду и переводят в жидкое состояние при комнатной температуре. Затем проводят все операции, как при обработке снежных (см. п.3.6) проб. Законсервированные пробы хранят в холодильнике не более 3 мес.

8. Выполнение измерений

8.1. Экстракция и концентрирование

ХОП, отобранные из воздуха на фильтр и адсорбент, экстрагируют дважды перегнанным гексаном. С этой целью фильтр и адсорбент помещают отдельно в конические колбы с притертыми пробками вместимостью 250 см³, заливают 50

см³ гексана и проводят часовую холодную экстракцию на аппарате для встряхивания. Затем экстракты сливают в отгонные (грушевидные) колбы из комплекта ротационного испарителя вместимостью 100 см³, а фильтр и адсорбент вновь заливают 50 см³ гексана для проведения второй экстракции. Всего проводят не менее трех одночасовых экстракций. Все экстракты объединяют (отдельно для фильтра и адсорбента) и концентрируют на вакуумном ротационном испарителе до конечного объема 0,5-2 см³ со скоростью сбора отгонного конденсата не более 50-60 капель в минуту при температуре воды в бане не более 60 °С.

Пробу осадков (воды) объемом 1-2 дм³ переливают вместе с консервантом (н-гексаном) в двухлитровую делительную воронку, бутылку из-под пробы обмывают 50 см³ дважды перегнанного гексана и присоединяют к пробе. Содержание делительной воронки встряхивают в течение 15-20 мин. При встряхивании может образовываться эмульсия, для разрушения которой добавляют этиловый спирт-ректификат порциями по 10 см³ (до исчезновения эмульсии). После экстракции дают жидкостям расслоиться, нижний водный слой сливают обратно в бутылку, а верхний гексановый слой сливают в коническую колбу через слой безводного сульфата натрия, помещенного в химическую воронку с подложкой из обезжиренной ваты, предварительно смоченной 2-3 см³ гексана. Затем сульфат натрия промывают 3-5 см³ гексана и отжимают стеклянной пробкой.

Операцию экстракции повторяют еще два раза (по 10-15 мин). Для второй и третьей экстракции берут по 50 см³ гексана. После выполнения третьей экстракции делительную воронку обмывают 10-15 см³ гексана. Все гексановые экстракты фильтруют через сульфат натрия. Объединенные гексановые экстракты концентрируют на вакуумном ротационном испарителе до объема 0,5-2 см³, соблюдая требования выпаривания.

8.2. Очистка экстрактов

Экстракты проб воздуха и осадков, как правило, подвергают серноокислотной очистке. С этой целью концентрированные гексановые экстракты количественно переносят с помощью пипетки в делительную воронку вместимостью 25-50 см³ и добавляют концентрированную серную кислоту из расчета 3-5 см³ на 1-2 см³ экстракта; содержимое осторожно встряхивают 5-10 раз и оставляют до расслоения фаз. Отработанную кислоту (нижний слой) сливают. Операции очистки повторяют несколько раз до получения бесцветных экстракта и отработанной кислоты. Очищенный экстракт нейтрализуют раствором бикарбоната натрия концентрацией 0,5 моль/дм³ (2-3 порции по 2 см³), а затем промывают очищенной бидистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Экстракт сушат, фильтруя через слой безводного сульфата натрия. Слой осушителя тщательно промывают 5-7 см³ гексана и отжимают стеклянной пробкой. Высушенный экстракт концентрируют на вакуумном ротационном испарителе до объема 0,5-1 см³, соблюдая требования выпаривания.

8.3. Газохроматографический анализ экстрактов

Условия газохроматографического анализа

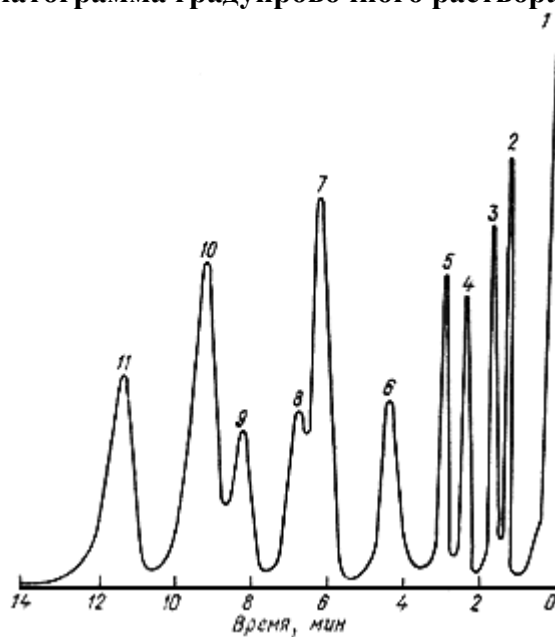
Температура колонки	170-190 °С
детектора	230-250 °С
узла ввода пробы (испарителя)	200-220 °С

Расход газа-носителя (азота) на выходе из колонки				40-60 см ³ /мин
газа (азота) на поддуве детектора				50-100 см ³ /мин
Наиболее чувствительная рабочая шкала электрометра				10·10 ⁻¹² А
Скорость протяжки диаграммной ленты регистратора				600 мм/ч
Объем вводимой пробы				2-8 мм ³

Время выхода хроматографа на режим должно составлять не более 2 ч. В заданном режиме анализ одной и той же пробы проводят не менее 2 раз. В этих же условиях ежедневно (в начале, середине и конце рабочего дня) анализируют пробы градуировочного раствора В. Линейность показаний должна сохраняться в диапазоне концентраций для изомеров ГХЦГ 0,005-1 мкг/см³, для альдрина, гептахлора, гептахлорэпоксида и дильдрина 0,05-5 мкг/см³, для ДДЭ, ДДД и ДДТ 0,02-4 мкг/см³.

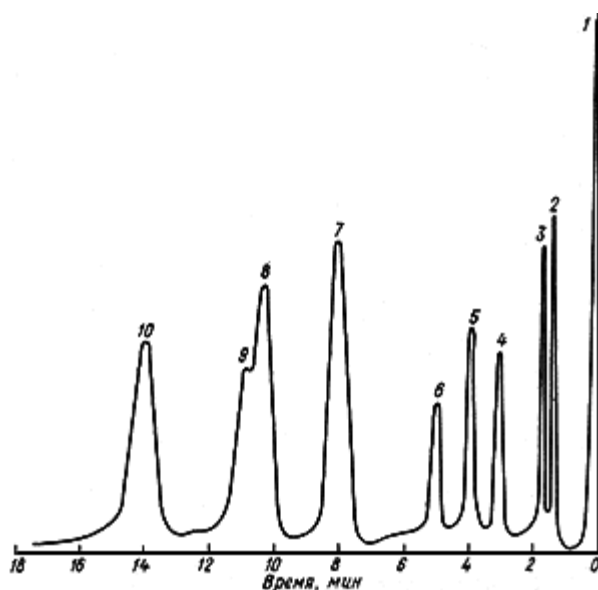
Хроматограммы градуировочного раствора В, полученные при использовании колонок с различными сорбентами, приведены на черт. 4.4, 4.5. Характеристики удерживания ХОП представлены в табл. 4.6.

Хроматограмма градуировочного раствора ХОП



Неподвижная фаза: 1% OV-1+1,5% QF-1 на хромосорбе G: 1 - н-гексан; 2 - α-ГХЦГ;
 3 - γ-ГХЦГ; 4 - гептахлор; 5 - альдрин; 6 - гептахлорэпоксид; 7 - п,п-ДДЭ; 8 - дильдрин;
 9 - δ,п-ДДТ; 10 - п,п-ДДД; 11 - п,п-ДДТ.
 Черт. 4.4

Хроматограмма градуировочного раствора ХОП



Неподвижная фаза: 5% Se-30 на хроматоне - Na-AW-DMCS
 1 - н-гексан; 2 - α -ГХЦГ; 3 - γ -ГХЦГ; 4 - гептахлор; 5 - альдрин; 6 -
 гептахлор; 7 - n,n-ДДЭ
 8 - n,n-ДДД; 9 - n,n-ДДТ; 10 - n,n-ДДТ.
 Черт. 4.5

Таблица 4.6

Абсолютное (t) и относительное (t') время (мин) удерживания ХОП на колонках с различными неподвижными фазами

Пестицид	Неподвижная фаза			
	1% OV-1+1,5% QF-1 (температура 175 °С)		5% SE-30 (температура 180 °С)	
	t	t'	t	t'
н-Гексан (растворитель)	0,2	-	0,2	-
α -ГХЦГ	1,2	0,40	1,3	0,36
γ -ГХЦГ	1,6	0,53	1,6	0,44
Гептахлор	2,4	0,80	2,9	0,81
Альдрин	3,0	1,0	3,6	1,0
Гептахлорэпоксид	4,5	1,50	4,7	1,31
п,п'-ДДЭ	6,4	2,13	7,9	2,19
Дильдрин	7,1	2,36	7,9	2,19
о,п-ДДТ	8,4	2,80	10,7	2,97
п,п'-ДДД	9,4	3,13	10,3	2,86
п,п'-ДДТ	11,6	3,87	14,0	3,9

9. Вычисление результата измерений

Определение ХОП проводят методом внешнего стандарта. Для расчета используют средние значения высот пиков анализируемых веществ. По результатам хроматографического анализа проб экстрактов массу m (нг) i -го компонента в пробе вычисляют по формуле:

$$m_i = \frac{V_{зр} \rho_i^{зр} h_i^{нр} R_2 V_{экстр}}{V_{нр} h_i^{зр} R_1}, \quad (4.13)$$

где $V_{зр}$, $V_{нр}$ - объемы введенного градуировочного раствора и упаренного экстракта соответственно, мм³;

$\rho_i^{зр}$ - массовая концентрация i -го компонента в градуировочном растворе, нг/мм³;

$V_{экстр}$ - конечный объем упаренного экстракта, мм³;

$h_i^{зр}$, $h_i^{нр}$ - значения высот пиков i -го компонента, измеренные при анализах проб градуировочного раствора и экстракта соответственно, мм;

R_1 и R_2 - шкалы электрометра при регистрации i -го компонента в анализах проб градуировочного раствора и экстракта соответственно.

Массовую концентрацию ρ (нг/м³) i -го компонента в пробах атмосферного воздуха с учетом холостых опытов вычисляют по формулам:

аэрозольная составляющая

$$\rho_i^a = \frac{m_i^{\phi} - m_{хол}^{\phi}}{V_0 K_i^{обн} K_i^{ул}}; \quad (4.14)$$

газовая составляющая

$$\rho_i^g = \frac{m_i^{adc} - m_{хол}^{adc}}{V_0 K_i^{обн} K_i^{ул}}; \quad (4.15)$$

суммарная составляющая

$$\rho_i = \rho_i^a + \rho_i^g, \quad (4.16)$$

где m_i^{ϕ} , m_i^{adc} , $m_{хол}^{\phi}$, $m_{хол}^{adc}$ - массы i -го компонента, вычисленные для экстрактов фильтра и адсорбента по результатам анализов экстрактов исследуемых и холостых проб соответственно, нг;

$K_i^{обн}$ - коэффициент обнаружения, для изомеров ГХЦГ равный 1,2; для альдрина, гептахлора, гептахлорэпоксида и дильдрина - 1,3; для ДДТ, ДДД и ДДЭ - 1,1;

$K_i^{ул}$ - коэффициент улавливания при отборе пробы, равный 0,95.

V_0 - объем пробы воздуха, приведенный к нормальным условиям, (см. ч.І, п.5.1.16, формулу (1)).

Массовую концентрацию ρ (нг/дм³) i -го компонента в пробах осадков вычисляют по формуле:

$$\rho_i = \frac{m_i - m_{хол}}{VK_i^{обн}}; \quad (4.17)$$

где m_i и $m_{хол}$ - массы i -го компонента в исследуемой и холостой пробах соответственно, вычисленные по формуле (4.13), нг;

V - объем пробы, дм³;

$K_i^{обн}$ - коэффициент обнаружения, для изомеров ГХЦГ, альдрин, гептахлора, гептахлорэпоксида и дильдрин, равный 1,4; для ДДЭ, ДДД и ДДТ - 1,3.

4.10. ОПРЕДЕЛЕНИЕ 3,4-БЕНЗПИРЕНА (МЕТОД КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫХ СПЕКТРОВ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ НА ОСНОВЕ ЕДИНОГО СТАНДАРТА) [24]

Методика предназначена для определения массовой концентрации 3,4-бензпирена (3,4-БП) в атмосферном воздухе незагрязненных и фоновых районов при отборе среднесуточных проб объемом до 1000 м³ в диапазоне определяемых концентраций от 1·10⁻⁵ до 1·10⁻⁹ мг/м³ и в атмосферном воздухе населенных

мест при отборе пробы объемом до 20 м^3 в диапазоне определяемых концентраций от $0,5 \cdot 10^{-3}$ до $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ мг/м}^3$.

1. Нормы точности измерений

По экспертным оценкам, при определении концентрации 3,4-БП в атмосферном воздухе в диапазоне от $1 \cdot 10^{-9}$ до $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/м}^3$ наибольшее значение суммарной погрешности при доверительной вероятности 0,95 не превышает $\pm 25\%$.

2. Метод измерения

Метод основан на улавливании 3,4-БП аэрозольным фильтром, извлечении его н-гексаном при комнатной температуре, определении массовой концентрации 3,4-БП в экстракте путем измерения интенсивности его аналитической линии 402,4 нм в спектре флуоресценции исследуемого экстракта при температуре кипения азота и возбуждении ультрафиолетовым излучением, фильтрованным монохроматором при длине волны 367,4 нм, и последующем сравнении интенсивности линии 402,4 нм с интенсивностью линии 419,2 нм в аналогичном спектре единого стандарта - н-гексанового раствора 1,12-бензперилена (1,12-БПЛ) концентрацией $1 \cdot 10^{-8} \text{ г/см}^3$ при том же возбуждающем излучении.

Если концентрация 3,4-БП в воздухе превышает 10^{-5} мг/м^3 или в том случае, если интенсивность флуоресценции замороженного н-гексанового экстракта на длине волны 400,0 нм значительно превышает интенсивность флуоресценции нулевой пробы на той же длине волны, н-гексановый экстракт подвергают предварительному хроматографическому разделению и только после этого определяют в элюате концентрацию 3,4-БП.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены перечисленные ниже средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Спектрометр дифракционный люминесцентный СДЛ-2
или любой спектрофлуориметрический комплекс со
спектральным разрешением не менее 0,3 нм в области
380-450 нм

Спектрофотометр для УФ-области спектра СФ-4 или
импортный ("Хитаси", Япония или "Спекорд", ГДР)

Препаративный жидкостной хроматограф с колонкой
эффективностью не ниже 3000 т.т. или описанная в
методике система, состоящая из колонки 150x4 мм с
силасорбом-CN (9 мкм), резервуара для н-гексана
емкостью 300 см³ и баллона (с редуктором) со
сжатым азотом

Весы торсионные ВТ-20

или микроаналитические ВЛР-20

Электроаспиратор ЭА-2

по ГОСТ 13718-68

по ТУ 25-06-1315-
76

по ТУ 25-11.1413-
78

или ЭА-2СМ	по ТУ 25-11.1591-81
или ЭА-3	по ТУ 25-11.1660-85
Электроаспиратор "Кипарис" Колба мерная 2-100-2 - 2 шт.	по ГОСТ 1770-74Е СТ СЭВ 1247-78
Пипетки мерные 4-2-1	по ГОСТ 20292-74Е
Пробирки стеклянные градуированные с притертыми пробками вместимостью 10 и 15 см ³	по ГОСТ 1770-74Е
Микрошприцы вместимостью 10, 100 и 500 мм ³ (импортные)	
Стаканы	по ГОСТ 25336-82
3.3. Вспомогательные устройства	
Аппарат для встряхивания АВУ-6-С	по ТУ 64-1-24-51-78
или вибростенд ВЭДС-10, группа 1	по ГОСТ 22261-76
УФ-осветитель (на основе ртутных ламп СВД-120, ПРК-4 или ДРШ-250) с фильтром УФС-3 (или УФС-6)	
Сушильный шкаф (до 200 °С)	
Аппарат перегонный с холодильником КА-104	по СТУ 30-6184-62
Колбы конические	по ГОСТ 8613-64
Стеклянные воронки В 25-38	по ГОСТ 25336-82
или фильтры ВФ с пористой стеклянной пластинкой № 2	по ГОСТ 9775-69
Стеклянные пластинки размером 9x12 или 13x18 см (для хроматографии)*	
Стеклянная палочка с резиновыми валиками для тонкослойной хроматографии*	
Скальпель*	
Эксикатор*	по ГОСТ 6371-73
Сосуд Дьюара металлический АСД-15 или СДП-16	по ГОСТ 16024-70
Сосуд Дьюара стеклянный прозрачный, высота 200-250 мм, внутренний диаметр 50-80 мм	
3.4. Реактивы	
Азот жидкий	
Алюминия оксид II, степень активности по Брокману*	по ТУ 6-09-3916-75
Ацетон, ч.	по ГОСТ 2603-79
3-4-Бензпирен и 1,12-Бензперилен (импортные)	
Вода дистиллированная	по ГОСТ 6709-72
н-Гексан, ч.	по ТУ 6-09-3375-78
Диметилсульфооксид (ДМСО), ч.	по ТУ 6-09-3818-77
Калия бихромат	по ГОСТ 4220-75
Кислота серная, ч.	по ГОСТ 4204-77
Хлороформ, х.ч.	по ТУ 6-09-4263-76
3.5. Материалы	
Фильтры из ткани ФПП-15 или ФПА-15 с поверхностью 200-300 и 36 см ² или АФА-ХП-20	по ТУ 95 7181-76
Бумажные фильтры "синяя лента" диаметром 18,5 см, предварительно промытые хлороформом*	по ТУ 6-09-1706-77

Примечание. Вспомогательные устройства, реактивы и материалы, отмеченные звездочкой, используются только при проведении предварительного разделения гексанового экстракта пробы методом тонкослойной хроматографии.

4. Требования безопасности

Оператор должен пройти инструктаж и соблюдать все меры предосторожности при работе с канцерогенными углеводородами, летучими и пожароопасными н-гексаном и концентрированной серной кислотой. 3,4-БП - канцерогенный углеводород. Он должен храниться в холодильнике в герметично закрытом сосуде. При взятии навески необходимо пользоваться аспиратором и резиновыми перчатками.

н-Гексан и серную кислоту хранят в отдельных металлических шкафах. Ртутные и ксеноновые лампы должны находиться у местного отсоса для удаления выделяющегося озона.

Подготовка химической посуды для анализа, проведение экстракции, концентрирование или разбавление проб должны проводиться в вытяжном шкафу. При выполнении измерений концентрации 3,4-БП в атмосферном воздухе необходимо также соблюдать требования безопасности, изложенные в п.5.1.3, ч.1.

5. Требования к квалификации оператора

Определение 3,4-БП по предложенной методике может производить оператор, имеющий опыт работы с органическими растворителями и спектральными установками. Предварительно оператор должен провести на спектрофлуориметрической установке запись и сравнение интенсивностей (I_p) аналитической линии в спектрах флуоресценции трех н-гексановых растворов 3,4-БП (402,4 нм) с концентрациями $\rho_1 = 10^{-8}$, $\rho_2 = 10^{-9}$, $\rho_3 = 10^{-10}$ г/см³. Отношение интенсивностей аналитической линии в каждой паре ($\rho_1 - \rho_2$ и $\rho_2 - \rho_3$) этих растворов должно быть равно 10; отклонение от этого значения не должно превышать 10% ($\delta \leq 10\%$). Например:

$$\delta = \left[\left(\frac{I_{\rho_1}}{I_{\rho_2}} - 10 \right) \cdot 100 \right] / 10, \quad (4.18)$$

где I_{ρ_1} и I_{ρ_2} - интенсивность аналитической линии 402,4 нм в растворе с концентрацией соответственно $\rho_1 = 10^{-8}$ г/см³ и $\rho_2 = 10^{-9}$ г/см³.

Если результаты, полученные оператором, будут соответствовать изложенным требованиям, оператор может быть допущен к проведению анализа.

6. Условия выполнения измерений

См. ч. I, п. 5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка растворителей и приготовление растворов, подготовка стеклянной посуды, установление градуировочной характеристики спектрометрической установки, отбор проб.

7.2. Подготовка растворителей и приготовление растворов

1) Растворители подвергают предварительной очистке с помощью медленной перегонки (скорость не более 1 см³/мин). Для этого в колбу установки для перегонки заливают 0,5 дм³ растворителя и постепенно нагревают до температуры кипения. Для контроля чистоты по 1-2 см³ перегнанного растворителя отливают в пробирки и рассматривают его свечение под УФ-осветителем. Если растворитель не люминесцирует, отсутствие в нем 3,4-БП контролируют на спектрометре (спектрофлуориметре). Если наблюдается небольшая люминесценция, перегонку повторяют, но более медленно.

Для проведения тонкослойной хроматографии н-гексан активируют. Для этого в цилиндр с притертой пробкой вносят 50 см³ чистого н-гексана и 2 см³ чистого диметилсульфооксида (ДМСО). Эту смесь сильно встряхивают в течение 2-3 мин, затем дают отстояться в течение 1-2 мин и верхний слой жидкости сливают в другой цилиндр. Следующую порцию чистого н-гексана для активации можно влить в тот же ДМСО, который остался в цилиндре после предыдущей активации. С помощью 2 см³ ДМСО можно активировать 2-3 порции н-гексана по 50 см³.

2) Хромовая смесь. В термостойкий стакан вместимостью 2 дм³ насыпают 50 г хромовокислого калия, осторожно приливают по стеклянной палочке частями, тщательно перемешивая, 1 дм³ концентрированной серной кислоты.

3) Исходные растворы 3,4-БП и 1,12-БПЛ ($\rho = 10^{-5}$ г/см³). 0,005 г 3,4-БП и 0,005 г 1,12-БПЛ растворяют в двух колбах в 500 см³ н-гексана. Колбы герметично закрывают, тщательно размешивают их содержимое и оставляют на

1 сут. Затем каждый раствор еще раз тщательно перемешивают.

Для проверки концентрации приготовленных исходных растворов по 10 см^3 каждого раствора 3,4-БП и 1,12-БПЛ в н-гексане ($\rho \approx 10^{-5} \text{ г/см}^3$) наливают в кюветы и на спектрофотометре записывают их спектры поглощения при комнатной температуре. С учетом результатов измерений оптической плотности растворов, используя закон Ламберта-Бера и известные коэффициенты молярного погашения 3,4-БП и 1,12-БПЛ вычисляют действительную концентрацию приготовленных стандартных растворов ρ' (г/см^3) по формуле:

$$\rho' = \frac{DM}{1000\epsilon l}, \quad (4.19)$$

где D - оптическая плотность при определенной длине волны;

ϵ - молярный коэффициент погашения;

l - толщина слоя раствора, см;

M - молекулярная масса исследуемого ПАУ.

Для 3,4-БП $M = 252$, для 1,12-БПЛ $M = 276$.

Для исходного раствора 3,4-БП оптическую плотность D определяют для длин волн в спектре поглощения: 296,0; 345,5 и 362,5 нм. Значения молярного коэффициента погашения ϵ для этих длин волн равны соответственно 57540; 12022,3 и 22909.

Для исходного раствора 1,12-БПЛ оптическую плотность D определяют для длин волн в спектре поглощения 329,0 и 345,0 нм. Значения молярного коэффициента погашения ϵ для этих длин волн равны соответственно 6607 и 10000. Затем определяют поправочный коэффициент q по формуле

$$q = \rho' / \rho. \quad (4.20)$$

Концентрацию каждого из приготовленных исходных стандартных растворов, вычисленную по формуле (4.20), можно записать как

$$\rho' = q \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^3. \quad (4.21)$$

4) Рабочие растворы 3,4-БП и 1,12-БПЛ ($\rho' = 10^{-8} \text{ г/см}^3$). В мерные колбы вместимостью $200,0 \text{ см}^3$ вносят по $0,1 \text{ см}^3$ исходных растворов 3,4-БП и 1,12-БПЛ и доводят до объема равного $q \cdot 100,0 \text{ см}^3$ н-гексаном.

Растворы 3,4-БП хранят до 1 года в холодильнике в градуированной посуде с притертой пробкой. Растворы 1,12-БПЛ хранятся несколько лет. Объем оставшегося рабочего раствора 3,4-БП и 1,12-БПЛ фиксируют специальной меткой на посуде для оценки возможного испарения растворителя в процессе хранения. Раствор 1,12-БПЛ в н-гексане с концентрацией 10^{-8} используют в дальнейшем в качестве единого стандарта.

5) Растворы сравнения. Для предварительной оценки суммарной концентрации объединенного н-гексанового экстракта получают нелетучий остаток после испарения н-гексана (досуха) из объединенных экстрактов большого числа проб воздуха, отобранных в разных фоновых районах или в населенных пунктах контролируемого данной лабораторией региона, дифференцированных по уровням концентрации 3,4-БП: а) $<10 \text{ нг/м}^3$, б) $10\text{-}20 \text{ нг/м}^3$, в) $>20 \text{ нг/м}^3$. Исходная навеска каждого такого нелетучего остатка должна быть не менее 10 мг. 10 мг сухого остатка растворяют в 10 см^3 н-гексана. Этот раствор, содержащий 10^{-3} г/см^3 всех экстрагированных из пробы веществ (включая 3,4-БП), разбавляют в 10, 100, 1000 и 10000 раз, получая растворы, содержащие соответственно 10^{-4} , 10^{-5} , 10^{-6} и 10^{-7} г/см^3 .

7.3. Подготовка стеклянной посуды

Новые пробирки, пипетки, колбы, цилиндры заливают хромовой смесью на 1 ч, затем промывают водопроводной и дистиллированной водой, сушат в

сушильном шкафу, ополаскивают 1-2 см³ перегнанного хлороформа или н-гексана, сушат. Критерием чистоты посуды является отсутствие свечения использованной порции растворителя при освещении светом от УФ-осветителя. После каждого анализа использованную посуду подвергают той же обработке. Посуду после анализа проб воздуха фоновых районов достаточно тщательно промыть несколькими порциями хлороформа без предварительной обработки хромовой смесью и также проконтролировать УФ-осветителем.

7.4. Градуировка спектрометрической (спектрофлуориметрической) установки

Пробирки с притертыми пробками, содержащие по 2-4 см³ растворов 1,12-БПЛ и 3,4-БП концентрацией $1 \cdot 10^{-8}$ г/см³, при перекрытом потоке УФ-излучения по очереди вставляют в прозрачный сосуд Дьюара, наполненный жидким азотом. Спустя 2 мин открывают доступ для УФ-излучения к замерзшему раствору и при одних и тех же параметрах прибора (напряжение на ФЭУ, усиление, ширина щели и т.п.) записывают попеременно аналитическую линию в квазилинейчатом спектре флуоресценции 1,12-БПЛ в н-гексане - 419,2 нм и аналитическую полосу (состоит из пяти компонентов) в аналогичном спектре 3,4-БП - центр тяжести полосы - 402,4 нм. Такие записи повторяют 10 раз и вычисляют средние интенсивности (\bar{I}) аналитических линий (высота максимума линии над фоном).

Находят отношение

$$\frac{\bar{I}_{\text{БПЛ}}}{\bar{I}_{\text{БП}}} = K_{\text{БП}}, \quad (4.22)$$

где $K_{\text{БП}}$ - коэффициент для вычисления концентрации 3,4-БП.

При неизменности интенсивности и спектрального состава потока возбуждающего излучения, постоянства места фиксации образа, формы кюветы (пробирки), ширины входной и выходной щелей монохроматоров и других параметров значение этого коэффициента постоянно. Его следует проверять не реже одного раза в месяц или при любых изменениях параметров установки.

7.5. Отбор проб

Отбор проб воздуха фоновых районов проводят на фильтры ФПП-15 с поверхностью 200-300 см² или на фильтры АФА-ХП-20 с расходом воздуха 6-60 м³/ч, обеспечивающим объем отобранной пробы в диапазоне 100-1000 м³ за сутки.

Отбор проб воздуха в населенных районах проводят на фильтры из ткани ФПП-15 с поверхностью 36 см² или АФА-ХП-20 с расходом воздуха 0,1 и 0,05 м³/мин соответственно. В населенных пунктах разовые пробы отбирают в течение 20-30 мин, а суточные непрерывно в течение суток или дискретно по 20-30 мин на один фильтр не менее 4 раз в сутки.

Экспонированные фильтры упаковывают в бумажные маркированные пакеты. Хранят пробы в сухом помещении или в холодильнике.

8. Выполнение измерений

8.1. Проведение экстракции

При анализе незагрязненного воздуха экспонированные фильтры, отделенные от марлевой основы, помещают в колбу с притертой пробкой вместимостью 0,5 дм³. В колбу заливают 30-50 см³ н-гексана и в течение 20 мин проводят экстракцию с помощью аппарата для встряхивания или вибростенда. Экстракт сливают в цилиндр. В колбу заливают новую порцию н-гексана. Операцию экстракции повторяют до получения экстракта, у которого

отсутствует свечение под УФ-осветителем. Для контроля полноты извлечения фильтр оставляют в последней порции н-гексана на ночь в вытяжном шкафу. Свечение экстракта контролируют на следующий день. В среднем на экстракцию расходуют 100-150 см³ н-гексана.

При анализе загрязненного воздуха фильтры с одного поста за весь месяц или суточную пробу складывают в колбу вместимостью 500 см³ и заливают 200-250 см³ н-гексана. Экстракцию проводят на вибростенде или на аппарате для встряхивания в течение 3-4 ч. Экстракт сливают в другую колбу, а фильтры заливают новой порцией н-гексана в количестве 200 см³. Экстракцию повторяют до полного извлечения 3,4-БП. Полноту извлечения 3,4-БП проверяют по отсутствию свечения при УФ-освещении. В среднем на экстракцию расходуют 500-600 см³ н-гексана.

Аналогично для каждой партии фильтров из неэкспонированных фильтров готовят нулевую пробу.

В случае необходимости экстракт подвергают предварительному хроматографическому разделению (см. п.8.2) и анализ содержания 3,4-БП проводят в элюате после хроматографии.

8.2. Хроматографическое разделение веществ экстракта пробы

Разделение веществ экстракта пробы обязательно проводят в том случае, когда концентрации 3,4-БП в воздухе превышают 10⁻⁵ мг/м³ (10 нг/м³) или в случае наличия интенсивного диффузного фона люминесценции экстракта (см. п.2). Разделение веществ проводят или при помощи тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое или при помощи препаративной жидкостной хроматографии под давлением.

Тонкослойная хроматография. На стеклянную пластинку, предварительно протертую н-гексаном, насыпают оксид алюминия II степени активности по Брокману. С помощью стеклянной палочки с резиновыми валиками толщиной 0,5-1 мм адсорбент раскатывают по пластинке до получения равномерного слоя. Затем 0,2-0,5 см³ сконцентрированного до 10⁻³ г/см³ (см. п.7.2, перечисление 5) н-гексанового экстракта постепенно малыми дозами, периодически подсушивая, наносят на слой оксида алюминия по линии, отстоящей от нижнего края вертикально поставленной пластинки на 1 см, от левого и правого края на 0,5 см (линия старта). Пластинку с нанесенным по линии старта экстрактом помещают в герметически закрытую камеру или эксикатор под углом наклона приблизительно 30°. В камеру или эксикатор заранее заливают смесь н-гексана и ацетона в отношении 20:1. Пластинку в камере устанавливают так, чтобы жидкость на 0,5 см не доходила до линии старта. После того как фронт подвижной фазы на 0,5 см не дойдет до верхнего края пластинки, ее вынимают из камеры и высушивают в течение 2 мин под тягой. Слой оксида алюминия, начиная от линии, отстоящей на 1 см от линии старта, и до линии, отстоящей на 3 см от верхнего края пластинки, переносят в воронку с фильтром. 3,4-БП элюируют с адсорбента малыми порциями (по 10 см³) 50 см³ н-гексана, активированного ДМСО.

Препаративная жидкостная хроматография под давлением. Выделение фракции, содержащей 3,4-БП, проводят на установке, состоящей из металлической колонки размером 150x4 мм, наполненной адсорбентом "силасорб-CN" с размером частиц 9 мкм. В качестве элюента используется н-гексан, поступающий с помощью сжатого азота под давлением 5 атм (~5,1 МПа) из резервуара вместимостью 300 см³. В колонку микрошприцем вносят 10 мм³ (10⁻² см³) сконцентрированного до 10⁻³ г/см³ и сопоставленного с растворами

сравнения н-гексанового экстракта (см. п.7.2, перечисление 5); включают систему подачи элюента. Через 4 мин в течение последующих 2 мин собирают в пробирку фракцию, содержащую 3,4-БП (1-1,5 см³). Полученную фракцию (элюат) подвергают спектрально-люминесцентному анализу описанным в п.8.4 методом.

8.3. Предварительная оценка суммарной концентрации экстракта

Перед измерением необходимо ориентировочно оценить суммарную концентрацию объединенного экстракта анализируемой пробы. Для этого в пробирку с притертой пробкой отбирают 5 см³ этого экстракта и визуально под УФ-осветителем сравнивают его интегральную люминесценцию с интегральной люминесценцией специально приготовленных растворов сравнения (см. п.7.2, перечисление 5). Если интенсивность флуоресценции анализируемой жидкости соответствует концентрации 10⁻⁵-10⁻⁶ г/см³, то в пробирке с притертой пробкой оставляют 2-4 см³ экстракта для последующего количественного определения 3,4-БП. Если она много меньше (на 2 порядка и более) или больше 10⁻⁵ г/см³, то раствор концентрируют путем упаривания при комнатной температуре с широкой поверхности или разбавляют н-гексаном.

Эту операцию можно выполнить и на флуориметре, предварительно отградуировав его по тем же растворам сравнения (см. п.7.2, перечисление 5).

8.4. Измерение концентрации 3,4-БП

Для определения концентрации 3,4-БП в полученном н-гексановом экстракте (элюате) 2-4 см³ этого раствора в пробирке с притертой пробкой* быстро опускают в прозрачный сосуд Дьюара с жидким азотом. Поток УФ-излучения в это время перекрывают с помощью диафрагмы или шторки. Спустя 2 мин замерзший раствор освещают фильтрованным светом источника возбуждающего излучения. На щели регистрирующего прибора должно получиться четкое изображение освещаемого участка замерзшего раствора. Несколько раз поворачивая пробирку, фиксируют значение сигнала прибора, пропорционального интенсивности флуоресценции при длине волны 402,4 нм. Максимальное значение этого сигнала свидетельствует об оптимальной фокусировке флуоресцентного свечения анализируемого раствора на щель спектрометра (спектрофлуориметра). При этой фокусировке записывается аналитический максимум 3,4-БП в области длин волн 400,0-403,5 нм. По результатам нескольких наблюдений вычисляют среднее значение высоты максимума линии 402,4 нм над фоном (в мм), соответствующее среднему значению интенсивности аналитической линии $\bar{I}_{(эк)эл}^{БП}$ раствора (экстракта или элюата). Аналогично определяют среднее значение интенсивности аналитической линии единого стандарта (419,2 нм) - $\bar{I}_{ст}^{БП}$. Если фиксация всех параметров установки достаточно строга и установка работает стабильно (флуктуации значения сигнала не превышают 10%), то запись аналитической линии единого стандарта можно проводить не для каждого измерения, а только 2-3 раза в день - в начале, середине и конце рабочего дня.

* Необходима максимальная герметичность пробирки, чтобы во время процесса замораживания раствора в нее не попал воздух, который, конденсируясь, образует слой между стеклом и замерзшей жидкостью, что приблизительно на 30% уменьшает интенсивность свечения экстракта.

9. Вычисление результата измерений

Концентрацию 3,4-БП в исследуемом объеме воздуха фоновых районов, где

его содержание ниже 10^{-6} мг/м³ (1 нг/м³), находят по формуле:

$$\rho'' = \frac{17K_{БП} \frac{\bar{I}_{эк}^{БП}}{\bar{I}_{см}^{БПЛ}} \nu_{эк}}{V_г}, \quad (4.23)$$

где ρ'' - концентрация 3,4-БП в воздухе, нг/м³;

$K_{БП}$ - коэффициент для вычисления концентрации 3,4-БП в растворе, найденный по формуле (4.22);

$\bar{I}_{эк}^{БП}$ и $\bar{I}_{см}^{БПЛ}$ - средние интенсивности аналитических линий соответственно 3,4-БП в экстракте и 1,12-БПЛ в растворе единого стандарта, мм;

$\nu_{эк}$ - общий объем полученного н-гексанового экстракта после упаривания или разбавлений перед определением, см³;

$V_г$ - объем анализируемого воздуха, пропущенного через фильтр или часть фильтра, м³;

17 - коэффициент, представляющий собой результат умножения значений концентрации н-гексанового раствора 3,4-БП (10^{-8} г/см³, или 10 нг/см³), использованного для градуировки спектрометра (см. п.7.4), и двух полученных экспериментально коэффициентов: коэффициента для компенсации спектральных эффектов (1,3) и коэффициента потерь, обусловленных неполной улавливания при отборе пробы и неполной извлечения 3,4-БП из фильтра (1,3).

При неизменных условиях эксперимента и параметрах прибора единственной подлежащей измерению на приборе величиной в формуле (4.23) является интенсивность аналитической линии 3,4-БП в исследуемом экстракте - $\bar{I}_{эк}^{БП}$.

При наличии 3,4-БП в неэкспонированном фильтре формулу (4.23) заменяют формулой (4.24)

$$\rho'' = \frac{17K_{БП} \frac{\bar{I}_{эк}^{БП}}{\bar{I}_{см}^{БПЛ}} \nu_{эк} - Q}{V_г}, \quad (4.24)$$

где Q - количество 3,4-БП в неэкспонированном фильтре (нулевая проба) или части фильтра, используемой для анализа, нг.

Концентрацию 3,4-БП в исследуемом объеме воздуха районов, где его содержание находится в диапазоне 10^{-6} - 10^{-5} мг/м³ (1-10 нг/м³), без проведения предварительной хроматографии экстракта определяют по формуле:

$$\rho'' = \frac{14K_{БП} \frac{\bar{I}_{эк}^{БП}}{\bar{I}_{см}^{БПЛ}} \nu_{эк}}{V_г}, \quad (4.25)$$

где 14 - коэффициент (аналогичный коэффициенту "17" в формуле (4.23)), представляющий собой произведение концентрации стандартного раствора БП, равной 10 нг/см³, и результирующего коэффициента 1,4 для компенсации спектральных эффектов, а также потерь при отборе и экстракции проб.

Концентрацию 3,4-БП в исследуемом объеме воздуха после проведения предварительной хроматографии экстракта на тонком незакрепленном слое находят по формуле:

$$\rho'' = \frac{16K_{БП} \frac{\bar{I}_{эл}^{БП}}{\bar{I}_{см}^{БПЛ}} \frac{\nu_{эл}}{\nu_{сп}} \nu_{эк}}{V_г}, \quad (4.26)$$

где $\bar{I}_{эл}^{БП}$ - средняя интенсивность аналитической линии 3,4-БП в элюате после хроматографии, мм;

$V_{эл}$ - общий объем элюата, получаемого после хроматографии 0,2-0,5 см³ сконцентрированного н-гексанового экстракта с учетом упариваний и разбавлений перед определением, см³;

$V_{эк}$ - общий объем сконцентрированного до 10⁻³ г/см³ н-гексанового экстракта (см. п 7.2, перечисление 5), см³;

$V_{хр}$ - объем сконцентрированного до 10⁻³ г/см³ экстракта, взятого для хроматографического разделения, см³;

16 - коэффициент, в значение которого вошли все параметры коэффициента "17" в формуле (4.23) и коэффициент потерь при хроматографии (1,2); коэффициент компенсации спектральных эффектов в этом случае равен (1,1).

Концентрацию 3,4-БП в исследуемом объеме воздуха после проведения предварительной препаративной жидкостной хроматографии под давлением по варианту, описанному в п.8.2, находят по формуле:

$$\rho'' = \frac{12K_{БП} \frac{\bar{I}_{эл}^{БП}}{\bar{I}_{см}^{БП}} \frac{V_{эл}}{V_{хр}} V_{эк}}{V_в}, \quad (4.27)$$

где 12 - коэффициент, аналогичный коэффициенту 17 в формуле (4.23) и коэффициенту 14 в формуле (4.25), в котором результирующий коэффициент равен 1,2.

При записи аналитической полосы 3,4-БП (состоит из пяти максимумов: 401,4; 402,0; 402,4; 402,7; 403,0 нм) в спектре флуоресценции экстракта в ряде случаев может наблюдаться аномальное распределение интенсивности линий внутри этой полосы, а именно: максимум 402,0 нм будет существенно выше максимума на $\lambda = 402,4$ и значительно повысится интенсивность максимума на $\lambda = 401,4$ нм. В этом случае количественное определение 3,4-БП лучше проводить при длине волны возбуждающего излучения 350 нм, предварительно определив для нее новое значение $K_{БП}$ по формуле (4.22).

4.11. ВЗВЕШЕННЫЕ ЧАСТИЦЫ (ПЫЛЬ) [24]

Методика предназначена для определения среднесуточной концентрации взвешенных в атмосферном воздухе частиц в диапазоне 0,4-150 мкг/м³ при объеме пробы 1000 м³.

1. Нормы точности измерений

По результатам метрологического исследования, при определении массовой концентрации пыли в атмосферном воздухе суммарная погрешность не превышает $\pm 25\%$.

2. Метод измерения

Определение пыли основано на улавливании взвешенных аэрозольных частиц фильтрами ФПП-15-1,5 или АФА-ХП(ВП)-160 при аспирации через них воздуха, высушивании в эксикаторе до постоянной массы и взвешивании на аналитических весах. Содержание пыли определяют по разности масс фильтра после и до экспонирования. Предел обнаружения 0,2 мг.

3. Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы

3.1. При выполнении измерений должны быть применены следующие

средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы и материалы.

3.2. Средства измерений

Весы аналитические ВЛР-200	по ГОСТ 24104-80Е
Меры массы	по ГОСТ 7328-82Е
Электроаспиратор ЭА-3	по ТУ-25-11.1660-85

3.3. Вспомогательные устройства

Посуда

Эксикатор с вкладышем; внутренний диаметр 25-30 см

Пинцет металлический

Печь муфельная ПМ-8

по ТУ 79-337-72

3.4. Реактивы

Хлористый кальций плавленный

по ГОСТ 4460-48

3.5. Материалы

Фильтроматериал ФПП-15-1,5

по ТУ 6-16-2334-79

Фильтры АФА-ХП(ВП)-160

по ТУ 95.7181-76

4. Требования безопасности

См. ч.І, п.5.1.3.

5. Требования к квалификации оператора

См. ч.І, п.5.1.4.

6. Условия выполнения измерений

См. ч.І, п.5.1.14.

7. Подготовка к выполнению измерений

7.1. Перед выполнением измерений должны быть проведены следующие работы: подготовка эксикатора, подготовка фильтров, отбор проб воздуха.

7.2. Подготовка эксикатора

Эксикатор на одну треть заполняют свежим плавленным хлористым кальцием и вставляют вкладыш.

Для регенерации хлористого кальция насыщенный влагой хлористый кальций высыпают в фарфоровые чашки и прокаливают в муфельной печи при температуре 500-600 °С в течение 1-2 ч.

7.3. Подготовка фильтров

Фильтры вынимают из пакетов, снимают с них кальку, неплотно сворачивают вчетверо (или пополам) и на 24 ч помещают в плотно закрытый крышкой эксикатор с хлористым кальцием. Затем фильтры извлекают из эксикатора, раскладывают в комнате для взвешивания на чистом листе кальки, накрывают другим листом кальки и выдерживают в течение 1 ч, после него каждый фильтр взвешивают, кладут между слоями кальки и помещают в бумажный пакет, на котором записывают массу фильтра.

7.4. Отбор проб аэрозолей воздуха

Отбор производят электроаспиратором ЭА-3 на фильтроматериал ФПП. При отборе используют держатель фильтра площадью 160 см². Общий объем аспирированного воздуха при расходе 36 м³/ч составляет около 1000 м³.

Фильтры складывают пополам экспонированной поверхностью внутрь, помещают в кальку и в бумажный пакет (конверт).

8. Выполнение измерений

Экспонированный фильтр вынимают из пакета, снимают кальку, которую кладут в пустой конверт, складывают фильтр неплотно вчетверо (или пополам) и помещают в эксикатор с плавленым хлористым кальцием на 24 ч, доводя таким образом до постоянной массы. Затем фильтр вынимают из эксикатора, кладут между слоями кальки и выдерживают 1 ч при комнатной температуре (в условиях проведения взвешивания) и взвешивают на аналитических весах с точностью 0,1 мг.

9. Вычисление результатов измерений

Количество пыли в пробе определяют по разности масс экспонированного и неэкспонированного фильтров. Концентрацию пыли в воздухе ρ мкг/м³ рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 10^3}{V}, \quad (4.28)$$

где m_1 - масса неэкспонированного фильтра, мг;

m_2 - масса экспонированного фильтра, мг;

V - объем воздуха, приведенный к нормальным условиям (см. ч. I, п. 5.16, формулу (1)), м³.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНОЙ МУТНОСТИ АТМОСФЕРЫ ПО ДАННЫМ СПЕКТРАЛЬНЫХ АКТИНОМЕТРИЧЕСКИХ НАБЛЮДЕНИЙ

Методика предназначена для определения аэрозольной мутности атмосферы (оптической плотности аэрозоля) по данным наблюдений за прямой солнечной радиацией в различных участках солнечного спектра в оптическом диапазоне 380-710 нм. При расчете характеристик аэрозольной мутности используются подходы, применяемые при решении обратных задач атмосферной оптики.

5.1. МЕТОД И СРЕДСТВА ИЗМЕРЕНИЯ

Для определения характеристик аэрозольного ослабления в разных странах используются различные приборы: солнечные фотометры с интерференционными узкополосными фильтрами, пиргелиометры и актинометры со стеклянными широкополосными фильтрами. В СССР на станциях фонового мониторинга для проведения наблюдений за аэрозольной мутностью в настоящее время применяется сетевой термоэлектрический актинометр М-3 с набором из пяти стеклянных фильтров отечественного производства, захватывающих спектральную область, рекомендованную руководством ВМО [28]. Характеристики светофильтров приведены ниже:

Марка	БС-8	ЖС-16	ОС-11	КС-13	КС-19
Толщина, мм	3	3	3	5	5
Коротковолновая пропускания, нм	граница 380	470	530	630	710

При необходимости возможна замена светофильтров. С их помощью определяются энергетические освещенности в спектральных интервалах 380-470, 470-530, 530-630, 630-710 нм. Фильтры обладают высокой светостойкостью, значительной крутизной коротковолновой границы

пропускания и хорошей прозрачностью в пропускаемой части спектра. Они установлены в пазах специальной насадки, которая надевается на трубку актинометра, и закреплены резиновыми прокладками. Насадка имеет шесть фиксированных позиций, пять из которых соответствуют измерениям с пятью сменными фильтрами, а шестая предназначена для измерения прямой солнечной радиации без светофильтра.

В случае совпадения фоновой станции с актинометрической имеется возможность использовать уже накопленный ряд наблюдений за прямой солнечной радиацией для получения интегральных характеристик мутности (коэффициента прозрачности и фактора мутности), что особенно важно при изучении вековых колебаний мутности.

5.2. НОРМЫ ТОЧНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Предельно допустимая погрешность рабочих средств измерений равна 3%. Относительная погрешность определения оптических плотностей аэрозоля составляет 10% при относительной погрешности измерений энергетической освещенности 1% и около 20% при относительной погрешности измерений 2% (для оптической массы атмосферы $m = 2$) [9].

5.3. ВЫПОЛНЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ ПО АКТИНОМЕТРУ М-3 С ФИЛЬТРАМИ

Требования к прибору и его установке. Спектральные измерения на станциях производятся с помощью фиксированной пары "актинометр М-3 - гальванометр ГСА-1МА". Приборы подбираются в актинометрической группе УГМ. Они должны отвечать следующим требованиям:

а) актинометр должен обладать достаточно высокой чувствительностью - не менее 10,0 мВ на 1 кВт/м², и возможно меньшей инерцией, не более 20 секунд.

б) гальванометр должен быть хорошо уравновешен - при наклоне прибора ГСА-1МА на 5° изменение его показаний не может превышать трех делений шкалы;

в) гальванометр должен иметь плавно меняющиеся шкаловые поправки. Отбор пары проводится специалистом-актинометристом УГМ. Перед началом наблюдений приборы привозят в ГГО, где актинометр оснащают насадкой со светофильтром, а сотрудник УГМ проходит стажировку.

Затем выбранная пара поверяется в УГМ. При проведении поверки отсчеты снимаются при положении насадки на поверяемом приборе в позиции "без фильтра". Рассчитывается переводной множитель температурных поправок на основании дополнения к поверочным свидетельствам М-3 и ГСА-1МА или строится зависимость переводного множителя актинометра a_i от температуры [14]. После этого приборы, снабженные поверочными свидетельствами и графиком температурной зависимости, направляются на станцию.

Актинометр с насадкой и гальванометр устанавливаются на специальном столе размером 120x70 см так, чтобы ГСА-1МА находился с севера по отношению к актинометру клеммами на юг. Гальванометр желательно поместить в защитный ящик с откидывающейся крышкой размером 25x25x15 см или использовать при наблюдениях затеняющий экран, а актинометр необходимо закрывать футляром в то время, когда наблюдения не ведутся. Особое внимание обращается на то, чтобы приборы были установлены

горизонтально с помощью уровня. В период, когда высота солнца меньше 10° и наблюдения не производятся, приборы могут находиться в помещении станции.

Уход за прибором. Каждый раз перед началом наблюдений, отодвинув шторку на насадке, наблюдатель поворачивает насадку через все фиксированные положения и батистом или мягкой кистью снимает с фильтров пыль, фильтры очищаются как со стороны, обращенной к солнцу, так и со стороны наблюдателя. Один раз в месяц производится тщательный осмотр прибора. Время и результат такого осмотра должны быть отмечены в книжке наблюдений и в таблице. При этом следует отвинтить удерживающие насадку винты и снять насадку; в помещении станции насадку разобрать, аккуратно очистить все фильтры батистом, смоченным спиртом-ректификатом, а потом протереть их сухим батистом. Очищать фильтры спиртом следует и в том случае, если они сильно загрязнились во время текущих наблюдений.

Порядок проведения наблюдений. Актинометрические наблюдения за фильтрами производятся в течение всего года ежечасно начиная с 9 ч 00 мин до 15 ч 00 мин среднего солнечного времени только в условиях малооблачной погоды при Θ^2 , когда на солнечном диске и в зоне 5° вокруг солнца нет облаков, тумана или клубов дыма. Особенно важными являются сроки 9, 12, 15 ч. Если в эти сроки высота солнца ниже 10° ($h_\odot < 10^\circ$), измерения не проводятся. Комплекс наблюдений включает в себя и необходимые для анализа метеорологические наблюдения.

Наблюдатель производит операции в следующем порядке:

за 4 мин до срока снимает футляр и очищает фильтры, устанавливает актинометр по широте и наводит трубку актинометра на солнце по дополнительной точке визирования, которая наносится на кольцо актинометра после установления насадки с фильтрами на его трубку;

за 3 мин до срока заносит в книжку число, температуру гальванометра, количество и формы облаков, направление ветра в градусах и скорость ветра в метрах в секунду, видимость в километрах; отмечает атмосферные явления, а затем при закрытой шторке на насадке производит отсчет места нуля прибора по гальванометру и записывает его;

за 1 мин до срока, отодвинув шторку на насадке, наблюдатель проверяет положение зайчика, затем, выждав 20 с (пока установится стрелка гальванометра), точно в срок снимает показания гальванометра при открытом отверстии трубки актинометра (без фильтра), отмечает время начала отсчетов и записывает показания в книжку наблюдений;

поворачивая насадку по часовой стрелке, наблюдатель переводит ее в следующее фиксированное положение, когда отверстие трубки актинометра, направленное на солнце, закрыто белым фильтром БС-8; проверив нацеливание на солнце и выждав 20 с, снимает отсчет; продолжая поворачивать насадку по часовой стрелке и нацеливая актинометр на солнце перед каждым отсчетом, наблюдатель выполняет измерения с остальными светофильтрами в следующем порядке: ЖС-16 (желтое стекло), ОС-11 (оранжевое), КС-13 (светло-красное), КС-19 (темно-красное), а затем вновь наводит на солнце и повторяет весь цикл наблюдений в обратном порядке (от КС-19 до положения "без фильтра"); отмечает время окончания отсчетов;

закрывает шторку на насадке и футляр прибора и снимает конечное место нуля.

Для расчета абсолютной влажности следует записать показания сухого и смоченного термометров по аспирационному психрометру, установленному на

высоте 2 м (если на станции производятся градиентные наблюдения) или по стационарному психрометру в психрометрической будке. После этого нужно записать температуру воздуха и атмосферное давление. Продолжительность всего комплекса наблюдений занимает менее 10 мин.

Запись наблюдений производится в отдельной книжке КМ-12 или в обычной тетради по форме, представленной в табл. 5.1; неиспользованные листы могут быть изъяты.

Таблица 5.1

Образец формы записи результатов спектральных наблюдений по актинометру М-3 с фильтрами в книжку КМ-12

Дата 11/VII	Температура, °С		Время, ч мин
	по смоченному	по сухому	
Облачность 0/0	12,2	18,0	$\tau_m = 9\ 06$
$t_{\text{гальв}} = 18,8\ \text{°С}$	Парциальное давление водяного пара e , гПа	9,6 гПа	$\tau_{\Theta} = 9\ 02$
Видимость 50 км			$\tau_n = 9\ 00$
Ветер направление 315°	Точка росы	6,0 °С	$P = 1000\ \text{гПа}$
скорость 2 м/с			

Место нуля актинометра 5,0

Время, ч мин	Состояние диска солнца	Номер фильтра	Марка фильтра	Актинометр		Радиация, кВт/м ²
				отсчет гальванометра	исправленный отсчет	
9 00	Θ^2	1	Без фильтра (б.ф.)	69,7	64,8	0,85
				69,7		
				+0,1		
	Θ^2	2	БС-8	-5,0	55,1	0,72
				60,0		
				59,9		
	Θ^2	3	ЖС-16	+0,1	47,1	0,61
				-5,0		
				52,0		
	Θ^2	4	ОС-11	52,0	38,0	0,50
				+0,1		
				-5,0		
Θ^2	5	КС-13	43,0	32,8	0,43	
			43,0			
			00			
Θ^2	6	КС-19	-5,0	26,9	0,36	
			38,0			
			37,8			
9 12	Θ^2	6	КС-19	-0,1	26,9	0,36
				-5,0		
				32,0		

				32,0		
				-0,1		
				-5,0		

Атмосферные явления = °

Примечания

Подпись наблюдателя: Егорова Проверил: Николаева

Отсчеты по гальванометру записываются в следующем порядке: в верхней строке - 1-й отсчет, начиная с отсчета при измерении без фильтра и далее с каждым фильтром от БС-8 до КС-19 при повороте насадки по часовой стрелке, в нижней строке - 2-й отсчет при наблюдении с соответствующим фильтром и без фильтра при повороте насадки против часовой стрелки.

Запись и первичная обработка наблюдений на станции. В книжке наблюдений вычисляется среднее время наблюдений из двух отметок времени начала и конца измерений и записывается в строку τ_m . Так как наблюдения проводятся по среднему солнечному времени, то оно переводится в истинное солнечное время τ_\odot по формуле

$$\tau_\odot = \tau_m + \Delta\tau \quad (5.1)$$

и заносится в соответствующую строку книжки; поправка $\Delta\tau$ находится по табл. 4 приложения 5 Методических указаний по регистрации составляющих радиационного баланса [17]. В графе τ_n указывается местное поясное время τ_n , соответствующее среднему солнечному времени τ_m , по которому ведутся наблюдения.

По психрометрическим таблицам вычисляется влажность (парциальное давление водяного пара) и точка росы; вычисленные значения заносятся в соответствующие графы книжки наблюдений.

В графе "Отсчет гальванометра" под двумя отсчетами по актинометру при наблюдениях с фильтрами и без фильтра записываются шкаловые поправки гальванометра ΔN , соответствующие среднему из двух отсчетов, и место нуля гальванометра N_0 .

В графе "Исправленный отсчет" записывается $N_{испр}$, для расчета которого к среднему из двух отсчетов актинометра прибавляется с соответствующим знаком шкаловая поправка ΔN и вычитается место нуля. Под исправленным отсчетом $\Delta N_{испр}$ записывается значение температурной поправки $\Delta N(t)$; поскольку переводной множитель актинометра при проверке обычно рассчитывается для температуры гальванометра 20 °С, то поправка учитывает ошибки за счет отличий температуры от 20 °С. Эта поправка определяется для каждой конкретной пары приборов в актинометрической группе УГМ и присылается на станцию в виде готовой таблицы. Под значением $\Delta N(t)$ записывается окончательное значение

$$N = N_{испр} + \Delta N(t). \quad (5.2)$$

Как правило, на станциях пользуются не таблицей для $\Delta N(t)$, а графиком зависимости переводного множителя актинометра с гальванометром от температуры или таблицей, составленной по этому графику. Тогда значения энергетической освещенности S получаются из следующего соотношения:

$$S = N_{испр} a_t, \quad (5.3)$$

где a_t - переводной множитель актинометра для температуры измерений, полученной по термометру ГСА-1МА.

В последней графе книжки наблюдений последовательно записываются значения энергетической освещенности S в абсолютных единицах с точностью до сотых долей кВт/м^2 при отсчете без фильтра $S_{\text{бф}}$ и с каждым сменным фильтром: $S_{\text{БС-8}}$, $S_{\text{ЖС-16}}$, $S_{\text{ОС-11}}$, $S_{\text{КС-13}}$, $S_{\text{КС-19}}$, - полученные по формуле (5.3).

Составление таблицы наблюдений по актинометру М-3 с фильтрами. В течение дежурства наблюдатель должен проверить запись в книжке и вычисления предыдущего дежурного наблюдения и после этого занести результаты наблюдений в специальную таблицу (табл. 5.2). Таблица состоит из титульного листа и страниц для записи результатов наблюдений, которые вписываются последовательно день за днем и срок за сроком в течение месяца в соответствии с обозначениями граф. На станции составляется 2 экземпляра таблицы, которые не позже 5-го числа следующего месяца вместе с книжкой наблюдений направляются для контроля в УГМ.

Государственный комитет СССР по гидрометеорологии

УГМ

ТАБЛИЦА
актинометрических наблюдений с фильтрами

Год _____ Месяц _____

Станция _____ Высота площадки _____

Широта _____ Долгота _____

Область (республика, край) _____

Район _____

Начальник станции _____

Ст. актинометрист _____

Наблюдатели _____

Сведения о приборах

Прибор	Номер прибора	Переводной множитель
Актинометр		
Гальванометр		
Контрольный прибор		
Изменения в установке приборов		

Таблицу составили наблюдатели _____

Проверил ст. актинометрист _____

После контроля таблиц один экземпляр таблицы высылается в методический центр (ГГО), второй остается в УГМ.

Проверка актинометра М-3 с фильтрами. Проверка приборов должна производиться регулярно раз в месяц в соответствии с рекомендациями, приведенными в [1.17]. Новый переводный множитель актинометра с фильтрами находится при сравнении поверяемого прибора с контрольным; при

этом на трубку поверяемого прибора должна быть надета насадка, но параллельные с контрольной парой отсчеты производятся только при положении насадки на поверяемом приборе в позиции "без фильтра". Смена переводного множителя производится по правилам, указанным в [17]. Результаты проверок пересылаются вместе с таблицей наблюдений в ГГО.

5.4. РАСЧЕТ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АЭРОЗОЛЬНОЙ МУТНОСТИ

Расчет параметров аэрозольной мутности осуществляется централизованно на ЭВМ ГГО на основании данных, присылаемых с фоновых станций. Полученные результаты ежегодно направляются в Международный банк данных сети фонового мониторинга БАПМОН.

Применение на советских фоновых станциях актинометра М-3 с фильтрами (вместо пиргелиометра) потребовало некоторого изменения рекомендованной ВМО методики обработки наблюдений с целью уменьшения ее чувствительности к случайным ошибкам измерений. Разработанный в ГГО усовершенствованный вариант методики [20] позволяет с помощью ЭВМ определить требуемые ВМО [24, 28] параметры мутности и ряд дополнительных характеристик, позволяющих производить объективный контроль и отбраковку получаемой информации.

Суть методики сводится к следующему:

Методы определения характеристик аэрозольной мутности атмосферы основаны на представлении значений прямой радиации солнца (энергетической освещенности) S_i , измеренных вблизи поверхности земли актинометром со светофильтром i ($i = 1, 2, \dots, r$), в виде интеграла:

$$S_i = \frac{1}{N} \int_{(\lambda)} S_0(\lambda) e^{-m\tau_R(\lambda) - m'\tau_{0z}(\lambda)} p_i(\lambda) \cdot x_a(\lambda) d\lambda, \quad (5.4)$$

где интегрирование проводится по всем длинам волн.

Здесь $S_0(\lambda)$ - внеатмосферное распределение энергии Солнца по спектру;

$\tau_R(\lambda)$ и $\tau_{0z}(\lambda)$ - показатели ослабления, связанные с рэлеевским рассеянием и поглощением озонным слоем;

m и m' - соответствующие им оптические массы;

N - коэффициент приведения к среднему расстоянию между Землей и Солнцем;

$p_i(\lambda)$ - функция пропускания i -го светофильтра;

$x_a(\lambda)$ - спектральный коэффициент аэрозольного пропускания.

Область интегрирования разбивается на n интервалов и вводятся в рассмотрение средние значения x_k спектрального коэффициента аэрозольного пропускания на интервалах $\Delta\lambda_k$. В этом случае формула (5.4) переходит в равенство

$$\sum_{k=1}^n a_{ik} x_k = S_i, \quad (5.5)$$

где

$$a_{ik} = \frac{1}{N} \int_{(\Delta\lambda_k)} S_0(\lambda) e^{-m\tau_R(\lambda) - m'\tau_{0z}(\lambda)} \cdot p_i(\lambda) d\lambda. \quad (5.6)$$

Соотношение (5.5) представляет собой систему из r алгебраических уравнений, из которой определяются неизвестные значения x_k . Для уменьшения влияния случайных ошибок измерений на конечный результат система (5.5) решается при условии $r > n$, т.е. число измерений с различными фильтрами

должно превышать количество спектральных интервалов. В этом случае количество уравнений больше количества неизвестных и такая система может быть решена относительно неизвестных коэффициентов x_k методом наименьших квадратов. При этом минимизируется квадратичная форма

$$J(x_1, x_2, \dots, x_n) = \sum_{i=1}^r \left(\sum_{k=1}^n a_{ik} x_k - S_i \right)^2. \quad (5.7)$$

Из условия минимума этой квадратичной формы

$$\frac{\partial J}{\partial x_1} = 0, \quad \frac{\partial J}{\partial x_2} = 0, \quad \dots, \quad \frac{\partial J}{\partial x_n} = 0 \quad (5.8)$$

получается система линейных алгебраических уравнений для коэффициентов x_k и на их основании рассчитываются наиболее употребительные характеристики аэрозольной мутности: оптическая плотность аэрозоля τ_a на разных спектральных интервалах, коэффициенты Шюппа (B) и Ангстрема (β), представляющие собой значения τ_a на длинах волн 0,5 и 1 мкм, параметр селективности аэрозольного ослабления α , показывающий, как меняется τ_a с длиной волны λ , и ряд дополнительных характеристик, позволяющих объективно производить выбраковку данных [9].

Для повышения надежности определения α используется метод регуляризации [23]. При этом в рассмотрение принимается дополнительная информация об определяемых характеристиках и конструируется регуляризатор F - неотрицательно определенная форма, минимум которой реализуется лишь при выполнении условий, соответствующих упомянутой добавочной информации. В общем случае в качестве такой информации можно принять, что имеет место закон Ангстрема

$$\tau_a = \beta \lambda^{-\alpha}. \quad (5.9)$$

и для средних условий $\alpha = 1,3$ (по Ангстрему). Решение системы уравнений относительно коэффициентов аэрозольного пропускания осуществляется, таким образом, с учетом регуляризатора F .

Используемая в СССР методика применима для обработки данных наблюдений по различным приборам, в том числе и пиргелиограммам, работающим с широкополосными фильтрами. Вследствие более высокого класса точности самого пиргелиографа и его измерительной аппаратуры характеристики мутности могут быть определены с большей надежностью.

Некоторое ограничение применению актинометров М-3 с фильтрами создают недостаточная точность работающих с ним измерителей - гальванометров ГСА-1МА. Их замена на приборы более высокого класса точности улучшает качество получаемых результатов.

6. НАБЛЮДЕНИЯ ЗА ФОНОВЫМ СОСТОЯНИЕМ АТМОСФЕРЫ НА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННОЙ СЕТИ СТАНЦИЙ

6.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО СОДЕРЖАНИЯ ОЗОНА (ОСО)

Общее содержание озона (ОСО) - количество озона в вертикальном столбе атмосферы, численно равное толщине слоя газообразного озона при нормальных условиях (давлении 1013,25 гПа, температуре 288,15 К) [11].

6.1.1. Цель и задачи фоновго мониторинга ОСО

Фоновый мониторинг должен установить особенности пространственно-временного распределения ОСО над СССР (сезонный ход, средние значения, дисперсию и т.д. для отдельных станций, регионов и всей территории), оценить естественные вариации фоновго содержания и своевременно обнаружить изменения в поле ОСО, обусловленные возможными антропогенными воздействиями.

6.1.2. Организация наблюдений

Наблюдения могут проводиться в любом пункте СССР, за исключением пунктов, где наблюдаются промышленные выбросы веществ (газов), обладающих селективным поглощением в УФ-области спектра (280-350 нм) [16]. Наблюдения ОСО должны проводиться в дневное время при высоте Солнца более 10°. Количество наблюдений составляет 5-7 сроков с часовым интервалом. Закрытость горизонта на станции - не более 10°.

6.1.3. Нормы точности измерений

Установленные нормы на точность измерений отсутствуют. Погрешности измерения действующей аппаратуры: спектрофотометра Добсона - 2-4%, озонометра М-124 - 8%.

6.1.4. Метод и средства измерений

Метод измерений - абсорбционная спектроскопия. Образцовое средство измерений - спектрофотометр Добсона № 108. Рабочее средство измерений - фильтровый озонометр М-124.

6.1.5. Выполнение измерений

Методика выполнения измерений по спектрофотометру Добсона изложена в [27], по М-124 - в [11, 16].

6.1.6. Обработка результатов

Расчет значений ОСО производится согласно [27] для спектрофотометра Добсона и согласно [16] для озонометра М-124.

6.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СО₂ В АТМОСФЕРЕ

6.2.1. Цель и задачи

В настоящее время установлен рост содержания углекислого газа в атмосфере

(примерно 0,5% в год), что может привести к глобальному изменению климата Земли [5]. Изучение особенностей такого роста CO_2 является основной целью мониторинга концентраций углекислого газа в атмосфере на фоновом уровне.

6.2.2. Организация и проведение наблюдений

Определение фоновых концентраций CO_2 осуществляют в местах, значительно удаленных от крупных природных и антропогенных источников и стоков CO_2 . Такими местами являются острова или побережья океанов. В настоящее время фоновые концентрации CO_2 определяются на о.Беринга (Дальний Восток), в западном и восточном секторах Арктики и в Средней Азии. Отбор проб воздуха осуществляют в соответствии с п.3.7 данной части, затем пробы пересылают для анализа в ГГО. Отбор производят один раз в одну-две недели при ветре с океана, когда его скорость больше 5 м/с.

6.2.3. Нормы точности измерений

При определении объемной концентрации CO_2 в атмосферном воздухе суммарная погрешность при доверительной вероятности 0,95 в диапазоне 320-370 млн⁻¹ не превышает $\pm 0,1\%$ [4].

6.2.4. Метод и средства измерения

Метод измерения основан на поглощении ИК-радиации молекулами CO_2 в пробах воздуха. В качестве измерительного прибора используют недисперсионный оптико-акустический газоанализатор (фирма "Хартман и Браун", ФРГ).

В качестве градуировочных стандартов используют смеси CO_2 в воздухе, прошедшие градуировку в Центральной лаборатории мониторинга CO_2 ВМО.

Отбор проб воздуха осуществляют в специальные вакуумированные сосуды объемом 1,5 л, изготовленные из нержавеющей стали с одним вакуумным бесшланговым краном.

6.2.5. Выполнение измерений

Измерения проводят путем сравнения концентраций в пробах воздуха с градуировочными смесями. Для этого измерительную кювету газоанализатора поочередно заполняют градуировочными смесями и воздухом из сосудов. Пробы воздуха предварительно осушают, пропуская их через вымораживающую ловушку, имеющую температуру минус 77 °С [3].

6.2.6. Обработка результатов

Обработку результатов осуществляют централизованно в ГГО методом интерполяции. Концентрацию CO_2 получают в единицах шкалы ВМО 1980 г.

6.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ АТМОСФЕРЫ

6.3.1. Цели и задачи фонового мониторинга атмосферного электричества

Целью фонового мониторинга атмосферного электричества является обеспечение потребителей режимной информацией о наиболее общих характеристиках электрического состояния атмосферы на фоновом уровне и сведениями об антропогенном воздействии на среду.

Задачей фонового мониторинга атмосферного электричества в настоящее время

является получение данных о градиенте потенциала электрического поля атмосферы и полярных электрических проводимостях воздуха в приземном слое атмосферы в пунктах, условия наблюдения в которых могут считаться типичными для географического региона [21, 26].

6.3.2. Организация наблюдений

Наблюдения за атмосферным электричеством проводятся на станциях комплексного фоновго мониторинга атмосферы по выборочному списку за счет расширения функций наблюдательных единиц. Научно-методическое руководство наблюдениями за электрическим состоянием атмосферы осуществляет Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова. Она же является центром сбора, обработки и архивации информации по атмосферному электричеству.

6.3.3. Нормы точности измерений

Случайная составляющая погрешности измерения среднечасовых значений градиента потенциала электрического поля атмосферы и полярных электрических проводимостей выражается средней квадратической ошибкой, не превышающей $\pm 20\%$.

6.3.4. Методы и средства измерений

Измерение градиента потенциала электрического поля атмосферы производится проводимостным и генераторным методами [15, 22, 25]. Для измерения используются коллекторные установки с электрографом Бенндорфа [14] и датчики напряженности электрического поля типа "Поле" [10].

Измерение полярных электрических проводимостей производится аспирационным методом [15, 25]. Для измерения используются датчики электрической проводимости системы ГГО [19], системы "Электропроводность" и приборы системы Аллика [14]. Измерительная аппаратура не стандартизирована. Запись данных производится на ленточные регистраторы, либо входящие в комплект измерительной аппаратуры (коллекторные установки и приборы системы Аллика), либо типа КСП-4. Аппаратура типа "Поле" и "Электропроводность" пригодна для использования в комплекте со стандартными информационно-измерительными системами, имеющими аналоговый вход для подключения датчиков со входным сопротивлением порядка десятков омов и выходным напряжением ± 1 В. Размещение первичных преобразователей датчиков на измерительной площадке регламентируется техническими описаниями и инструкциями по эксплуатации датчиков, "Руководством по наземным наблюдениям за атмосферным электричеством", утвержденным ГУГМС в 1960 г., и РД 52.04.168-88 ("Методические указания. Наблюдения за атмосферным электричеством на станциях наземной метеорологической сети").

6.3.5. Выполнение измерений

Измерения градиента потенциала и полярных проводимостей производятся непрерывно. Эпизодически выполняются измерения редуцированного множителя для контроля измерения градиента потенциала и приведения данных измерения градиента к равнине. Измерения выполняются согласно "Руководству по наземным наблюдениям за атмосферным электричеством" и РД 52.04.168-88. Указания по производству наблюдений, содержащиеся в упомянутых документах, являются исчерпывающими.

6.3.6. Обработка результатов измерений

Обработка данных измерений производится согласно документам, перечисленным в п.6.3, и Методическому письму ГГО № 2362/27 от 1.04.88. На пунктах производится первичная обработка лент регистраторов и перфорирование данных. Затем таблицы первичных данных контроля аппаратуры и перфокарты направляются в ГГО, где завершается обработка данных и выполняется их архивация на магнитных лентах. Кроме того, результаты измерений представляются в виде таблиц ТАЭЛ-1, содержащих массивы среднечасовых значений по каждой измеряемой и рассчитываемой величине за месяц. В таблицах отмечаются значения величин, полученных при нормальных метеорологических условиях. Их определение содержится в упомянутых документах. Представляется и необходимая метеорологическая информация.

7.3. Рекомендации по организации мониторинга за качеством поверхностных вод

В процессе освоения месторождения загрязнению подвержен в первую очередь сток, формирующийся на поверхности водосбора, включая почвенные воды.

Источниками загрязнения здесь могут быть:

- нефтедобывающие скважины и прискважинные площадки как очаги постоянного загрязнения;
- промышленные трубопроводные коммуникации с ДНС с высокой вероятностью линейно-очагового загрязнения при авариях;
- установки сбора и подготовки нефти с резервуарами для хранения, отстойниками, шламонакопителями;
- сооружения для ППД - нагнетательные скважины, водоводы БКНС, водоподготовительные установки, парогенераторные и водогрейные устройства, установки для приготовления буровых и технологических растворов, содержащие кислоты, щелочи, ПАВ, полиакриламид и др.;
- поглощающие скважины с высокими устьевыми давлениями и компрессорами для закачки пластовых (сточных) вод;
- прочие (автодороги, свалки, производственный и бытовой мусор, бытовые стоки, рассеянное загрязнение из атмосферы и др.).

Учитывая такое разнообразие источников загрязнения и длительный срок производственной деятельности предприятия, комплекс наблюдений за состоянием поверхностной гидросферы необходимо существенно расширить и привести в соответствие с требованиями Общегосударственной службы наблюдения и контроля состояния окружающей среды (ОГСНК) и Единой государственной системы экологического мониторинга (ЕГСЭМ). Основные задачи наблюдений за качеством поверхностных вод в системе ОГСНК формулируются следующим образом [60]:

- систематическое получение как отдельных, так и осредненных во времени и пространстве данных о качестве воды;
- обеспечение систематической информацией и прогнозами изменения гидрохимического режима и качества воды водоемов и водотоков наряду с экстренной информацией о резких изменениях загрязненности воды.

Порядок организации и проведения наблюдений в пунктах режимных работ определен Методическими указаниями [48], а также гидрометеорологическими наставлениями для наблюдательных постов. Для проведения мониторинга вод суши организуются:

- стационарная сеть пунктов наблюдений за естественным составом и загрязнением поверхностных вод;
- специализированная сеть пунктов для решения научно-исследовательских задач;
- временная экспедиционная сеть пунктов.

При наблюдении за качеством поверхностных вод соблюдаются следующие принципы: комплексность и систематичность наблюдений, согласованность сроков их проведения с характерными гидрологическими ситуациями, определение показателей качества воды едиными методами. Для выполнения этих задач разрабатываются программы контроля (по физическим, химическим, гидробиологическим и гидрологическим показателям) и устанавливается периодичность проведения контроля, анализ проб воды выполняется по единым или обеспечивающим требуемую точность методикам.

С этих позиций сеть гидрохимических наблюдений должна охватывать:

в пространстве:

- по возможности все водные объекты, расположенные на территории изучаемого бассейна;

- всю длину водотока с определением влияния наиболее крупных его притоков и сброса сточных вод в него;

- всю акваторию водоемов с определением влияния на него наиболее крупных притоков и сброса в него сточных вод;

во времени:

- все фазы гидрологического режима (весеннее половодье, летнюю межень, летние и осенние дождевые паводки, ледостав, зимнюю межень);

- различные по водности годы (многоводные, средние по водности и маловодные);

- суточные изменения химического состава воды;

- аварийные сбросы сточных вод в водные объекты.

Пункты наблюдений организуют в первую очередь на водоемах и водотоках, имеющих большое народнохозяйственное значение, а также подверженных значительному загрязнению промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами. На не загрязненных сточными водами водоемах и водотоках или их участках создают пункты для фоновых наблюдений. В пунктах наблюдений организуют один или несколько створов с учетом гидрометеорологических особенностей водного объекта, расположения источников загрязнения, количества, состава и свойств сбрасываемых сточных вод, интересов водопользователей и водопотребителей. В соответствии со сложившимся характером водопользования на водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования согласно СанПиН 2.1.4.559-96 питьевая вода должна быть безопасна в эпидемическом и радиационном отношении, безвредна по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства.

По одному створу устанавливают на водотоках при отсутствии организованного сброса сточных вод в устьях загрязненных притоков, на незагрязненных участках водотоков, на предплотинных участках рек. В соответствии с этим требованием необходима организация створов на реках выше границы отвода месторождения и ниже по течению границы отвода месторождения (опорный речной пост).

Верхний фоновый створ устанавливают в 0,5-1 км выше границы отвода источника загрязнения. Выбор створов ниже источника (или группы источников) загрязнения осуществляют с учетом комплекса условий, влияющих на характер распространения загрязняющих веществ в водотоке. Необходимо, чтобы нижний створ характеризовал состав воды в целом по сечению, т.е. был расположен в месте достаточно полного (не менее 80%) смешения сточных вод с водой водотока.

Для наблюдений по водоему (болотному массиву) устанавливают не менее 3 створов, по возможности равномерно распределенных по акватории. При контроле на отдельных загрязненных участках водоемов створы устанавливают с учетом условий водообмена водоемов. Количество вертикалей в створе на водоеме (болоте) определяется шириной зоны загрязненности. Кроме того, в таких точках рекомендуется проводить комплекс гидробиологических наблюдений. В качестве фоновой точки наблюдений за водами болотных массивов выбирают точку, расположенную вне контура месторождения.

Ее целесообразно расположить с наветренной стороны, выше по направлениям потоков поверхностных вод.

Количество вертикалей в створах на водотоке определяется условиями смешения речных вод со сточными водами или водами притоков. С учетом малых значений расходов воды маловероятно ожидать выраженную неоднородность химического состава. Поэтому в соответствии с наставлениями по производству гидрометрических работ на малых реках в створе устанавливается одна вертикаль (на стержне реки).

Количество горизонтов на вертикали определяется глубиной водоема или водотока в месте измерения. При глубине до 5 м устанавливается один горизонт (у поверхности - в 0,2-0,3 м от поверхности воды летом и у нижней поверхности льда зимой).

Программы наблюдений за качеством воды. Все пункты наблюдений за качеством воды водоемов и водотоков делят на 4 категории, определяемые частотой и детальностью программ наблюдений. Пункты 4-й категории устанавливают на незагрязненных участках водоемов и водотоков.

Наблюдения за качеством воды ведут по определенным программам, которые зависят от категории пункта контроля. Периодичность проведения контроля по гидробиологическим и гидрохимическим показателям устанавливают в соответствии с категорией пункта наблюдений [48].

Параметры, определение которых предусмотрено обязательной программой наблюдений за качеством поверхностных вод по гидрохимическим и гидрологическим показателям, приведены в табл. 7.3.

Выбор тех или иных аттестованных методик проводится в соответствии с требованиями Правил контроля качества воды водоемов и водотоков, а также "Федерального перечня аттестованных и временно допущенных к использованию методик определения содержания компонентов в природных и сточных водах" (М., 1990). Более поздний документ, регулирующий применение методов контроля ОС, - "Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении мониторинга ОПС" (РД 52.18.595-96).

Таблица 7.3 - Параметры, определение которых предусмотрено обязательной программой наблюдений

Параметры	Единицы измерения	Методы измерения согласно ГОСТ
Расход воды (на водотоках)	м ³ /с	гидрометрические измерения
Скорость течения воды (на водотоках)	м/с	-II-
Уровень воды (на водоемах)	м	-II-
Визуальные наблюдения	-	
Температура	°С	термометры
Цветность	градусы	Ф
Прозрачность	см	Ф
Запах	баллы	Орг
Кислород	мг/дм ³	Т
Диоксид углерода	-//-	
Взвешенные вещества	-//-	фильтры, нифилометры
Водородный показатель (рН)	-	П
Окислительно-восстановительный потенциал (Eh)	МВ	П
Хлориды (С1 ⁻)	мг/дм ³	т, п
Сульфаты (SO [^])	-//-	Г, ТУР
Гидрокарбонаты (НСО ₃ [~])	-//-	Т
Кальций (Са ⁺)	-//-	т
Магний (Mg ₂ ⁺)	-//-	т

Натрий (Na ⁺)	-//-	ПФ
Калий (K ⁺)	-//-	ПФ, П
Сумма ионов (SJ)	-//-	Г
Аммонийный азот (NH ⁺)	-//-	Ф, СФ
Нитритный азот (NO ₂)	-//-	Ф
Нитратный азот (NO ₃ ⁻)	-//-	Ф
Минеральный фосфор (PO ₄ ³⁻)	-//-	Ф
Железо общее	-//-	Ф, ААС
Кремний	-//-	Ф
БПК ₅	мг O ₂ /дм ³	Т
ХПК	-//-	
Нефтепродукты	мг/дм ³	ИК
СПАВ	-//-	Ф
Фенолы (летучие)	-//-	Ф, ГХ
Пестициды	-//-	ГХ
Тяжелые металлы	-//-	Ф, БААС, Т, АЭМС, СФ, П, ИВА, ААС, НАА

Примечание. ААС - атомная абсорбционная спектроскопия; АЭМС - атомноэмиссионная спектроскопия; БААС - беспламенная атомная абсорбционная спектроскопия; ГХ - газовая хроматография; ИВА - инверсионная вольтамперметрия; ИК - ИК-фотометрия; НАА - нейтронно-активационный анализ; Орг - органолептика; ПФ - плазменная фотометрия; П - потенциометрия; СФ - спектрофотометрия; Т - титриметрия; ТУР - турбидиметрический анализ; Г - гравиметрия; Ф - фотометрия.

Наблюдения по обязательной программе на водотоках осуществляют, как правило, 7 раз в год в основные фазы водного режима: во время половодья - на подъеме, пике и спаде, во время летней межени - при наименьшем расходе и при прохождении дождевого паводка, осенью - перед ледоставом, а также во время зимней межени.

В водоемах (болотных массивах) качество воды исследуют при следующих гидрологических ситуациях: зимой при наиболее низком уровне и наибольшей толщине льда, в начале весеннего наполнения водоема, в период максимального наполнения, в летне-осенний период при наиболее низком уровне воды.

Сокращенную программу наблюдений за качеством поверхностных вод по гидрологическим и гидрохимическим показателям можно рекомендовать также на притоках (кроме основных постов) в зависимости от эколого-гидрологической ситуации в зоне месторождения. Она подразделяется на следующие три вида.

Первая программа - определение расхода воды (на водотоках), уровня воды (на водоемах), температуры, концентрации растворенного кислорода, удельной электропроводности, визуальные наблюдения.

Вторая программа - определение расхода воды (на водотоках), уровня воды (на водоемах), температуры, рН, удельной электропроводности, концентрации взвешенных веществ, ХПК, БПК₅, концентрации 2-3 основных ЗВ, репрезентативных для вод в данном пункте контроля, визуальные наблюдения.

Третья программа - определение расхода воды, скорости течения (на водотоках), уровня воды (на водоемах), температуры, рН, концентрации взвешенных веществ, концентрации растворенного кислорода, БПК₅, концентраций всех загрязняющих воду в данном пункте контроля веществ, визуальные наблюдения. Гидрохимические показатели качества природных вод в пунктах контроля сопоставляют с установленными нормами качества воды.

Программы и периодичность наблюдений по гидрохимическим показателям для пунктов различных категорий приведены в табл. 7.4.

Таблица 7.4 - Программы и периодичность наблюдений для пунктов различных категорий

Периодичность проведения контроля	Категория пунктов наблюдений			
	I	II	III	IV
Ежедневно	Сокращенная программа 1	Визуальные наблюдения	-	-
Ежедекадно	Сокращенная программа 2	Сокращенная программа 1	-	-
Ежемесячно	Сокращенная программа 3			-
В основные фазы водного режима	Обязательная программа			

Внедрение в систему наблюдений за качеством воды гидробиологических методов позволяет непосредственно выяснить состав и структуру сообществ гидробионтов.

Полная программа наблюдений за качеством поверхностных вод по гидробиологическим показателям предусматривает исследование:

- фитопланктона - общей численности клеток, числа видов, общей биомассы, численности основных групп, биомассы основных групп, числа видов в группе, массовых видов и видов - индикаторов сапробности;
- зоопланктона - общей численности организмов, общего числа видов, общей биомассы, численности основных групп, биомассы основных групп, числа видов в группе, массовых видов и видов - индикаторов сапробности;
- зообентоса - общей численности, общей биомассы, общего числа видов, числа групп по стандартной разработке, числа видов в группе, числа основных групп, биомассы основных групп, массовых видов и видов - индикаторов сапробности;
- перифитона - общего числа видов, массовых видов, частоты встречаемости, сапробности;
- микробиологических показателей - общего числа бактерий, числа сапрофитных бактерий, отношения общего числа бактерий к числу сапрофитных бактерий;
- фотосинтеза фитопланктона и деструкции органического вещества, определение отношения интенсивности фотосинтеза к деструкции органического вещества, содержания хлорофилла;
- макрофитов - проективного покрытия опытной площадки, характера распространения растительности, общего числа видов, преобладающих видов (наименование, проективное покрытие, фенофаза, аномальные признаки).

Сокращенная программа наблюдений за качеством поверхностных вод по гидробиологическим показателям предусматривает исследование:

- фитопланктона - общей численности клеток, общего числа видов, массовых видов и видов - индикаторов сапробности;
- зоопланктона - общей численности организмов, общего числа видов, массовых видов и видов - индикаторов сапробности;
- зообентоса - общей численности групп по стандартной разработке, числа видов в группе, числа основных групп, массовых видов и видов - индикаторов сапробности;
- перифитона - общего числа видов, массовых видов, сапробности, частоты встречаемости.

Программы и периодичность наблюдений по гидробиологическим показателям для станций различных категорий приведены в табл. 7.5.

Одним из основных преимуществ мониторинга состояния поверхностных вод с помощью биоиндикаторов является способность живых организмов накапливать ЗВ либо изменять количественные и качественные характеристики при воздействии на них. Биоиндикация является довольно известным методом контроля за состоянием

поверхностных вод. Так, разработана система оценки качества воды, основанная на изучении видового состава и количества организмов-биоиндикаторов. Рассматривается сапробность - реакция гидробионтов на уровень загрязненности водного объекта органическими веществами. Наиболее эффективно привлечение мелких организмов с небольшим жизненным циклом, способных быстро достигать большой численности.

Таблица 7.5 - Периодичность проведения наблюдения по гидробиологическим показателям и виды программ

Периодичность наблюдений	Категория пунктов наблюдений			
	I	II	III	IV
Ежемесячно	Сокращенная программа	Сокращенная программа	Сокращенная программа- (контроль в вегетационный период)	
Ежеквартально	Полная программа			

Основные показатели, используемые при гидробиологической индикации, - соотношение видов и богатство фауны, отношение отдельных видов к уровню сапробности. Данные, полученные в ходе наблюдений, позволяют регистрировать изменения в состоянии водоема, сопоставлять качественные характеристики воды в разных пунктах наблюдений.

Организмами-биоиндикаторами могут служить как представители фауны, формирующие зоопланктон, так и рыбы. При этом наблюдения за рыбами позволяют оценивать хронические воздействия малых концентраций загрязняющих веществ, влияющих на состояние и функции внутренних органов и соотношения симметричных частей тела.

В качестве примера приведем перечень гидробионтов, предложенный для гидробиоиндикации на Черновском месторождении [42]:

- коловратки (*Poliarthra vulgaris*, *Brachionus caliciphloris*);
- планктонные рачки (*Diaphanosoma brachiurum*, *Bosmina coregoni*);
- малощетинковые черви: трубочник (*Tubifex tubifex*);
- рыбы: плотва (*Rutilus*) и окунь (*Perca fluviatilis*).

Пункты наблюдений по гидробиологическим показателям совмещаются с пунктами гидрохимического контроля во времени и пространстве и являются надежным индикатором необратимых процессов деградации водных экосистем.

Кроме наблюдений за изменением химического состава в естественных водных объектах регулярно проводится контроль состава очищенных сточных вод после очистных сооружений. Преимущественно это станции биологической очистки хозяйственно-бытовых сточных вод. Контроль проводится в зависимости от конструкций очистных сооружений и способов утилизации сточных вод. Во всех случаях определяется окислительно-восстановительный потенциал, содержание кислорода, БПК₅, ХПК, содержание взвешенных веществ, солесодержание и состав специфических биогенных элементов - нитратов, нитритов, фосфатов. Обязательным является проведение микробиологического исследования на наличие патогенных микроорганизмов.

7.4. Рекомендации по организации мониторинга за качеством подземных вод

Работы по организации мониторинга за качеством подземных вод, как правило, входят в состав государственного мониторинга геологической среды (ГМГС) и методически связаны с исследованием ее состояния [38]. Однако подземные воды имеют определенную специфику исследований и, как наиболее подвижный компонент ГС, тесно связаны с поверхностными водами и собственно средой циркуляции.

Специфика мониторинга ГС в районах разработки месторождений заключается в том, что в пределах разных участков и зон продуктивных пород-коллекторов имеет место

неравномерная степень обработки пластов заводнением по нефтяным площадям, что приводит к различным срокам их разработки. Для проведения доработки участков с разной степенью извлечения флюидов требуются неодинаковые объемы закачки и отбора пресных и пластовых вод. Это создает разные по силе техногенные нагрузки на эксплуатируемый пласт, а также на вышележащую часть геологического разреза.

Таким образом, главным фактором снижения степени техногенной нагрузки по конкретному участку нефтяной залежи является снижение объемов закачки (отбора) технологической жидкости без ущерба для добычи нефти. Чаще всего такая задача решается оптимизацией энергетических режимов по отдельным технологическим блокам или выделенным объектам эксплуатации (зонам пласта) с учетом состояния ОПС.

С позиций гидрогеодинамики нефтяные залежи как эксплуатационный объект входят в зоны затрудненного водообмена. Однако их эксплуатация оказывает влияние на зону активного водообмена, что при организации системы мониторинга предопределяет привлечение данных по всему разрезу осадочной толщи пород с целью выяснения масштабов загрязнения водоносных горизонтов.

Обнаружение таких источников загрязнения возможно лишь на основании комплексного анализа показателей, характеризующих динамику пластовых давлений, химического состава вод, технологических факторов (карт объема отбора флюидов и закачки жидкости и др.). На основании такого анализа можно отобрать совокупности геологических и технологических параметров и рассчитать степень техногенной нагрузки на ГС. Наиболее эффективно такие оценки проводятся на основе постоянно действующих геолого-технологических моделей нефтяных и газонефтяных месторождений, которые имеют единую методическую основу сбора, подготовки и интерпретации фактического материала.

Концепция информационной системы "Мониторинг" разработана в АО "Татнефть". Суть данной концепции заключается в следующем:

- создание интегрированной эколого-технологической базы данных, позволяющей в единой системе (координаты, принадлежность к нефтяным площадям, форматы данных, сервисные оболочки и т.д.) представить данные по геологическому строению, разработке, техническому состоянию скважин и экологической информации (данные по физико-химическому составу подземных вод и замерам давлений в сети пьезометрических скважин и др.);

- создание имитационных моделей экологической направленности с использованием интегрированной базы данных, алгоритмов, программ, расчетов и показателей техногенной нагрузки на ГС снизу, на основе статистической и гидродинамической моделей разработки месторождений.

Практически имитационное моделирование реализуется через комплексное решение геологических и технологических задач.

Первые заключаются в оценке природной защищенности подземных (поверхностных) вод, которая зависит от литологического состава и степени выдержанности подстилающих горизонтов, наличия тектонических нарушений. Как правило, эти условия не изменяются во времени, но могут активизироваться по отношению к проницаемости под действием техногенных факторов (тоннельный эффект). Например, не компенсированная отбором флюидов закачка воды может усилить вертикальные перетоки межпластовых вод по зонам тектонических нарушений или литологическим "окнам".

Технологические задачи сводятся к выдаче рекомендаций по совершенствованию системы разработки с целью предотвращения обозначенных выше и других негативных эффектов, изменяющих сложившуюся обстановку.

Система "Мониторинг" опробована на Ташилярской площади Ромашкинского месторождения. Однако для эффективного ее использования необходимо дополнить исходную информацию другими видами данных экологического мониторинга.

Объектами ГМГС являются подземные воды, экзогенные и эндогенные процессы,

геофизические поля, месторождения полезных ископаемых и др.

Главными задачами ГМГС являются [46-47]:

- сбор и анализ информации о состоянии ГС;
- оценка негативных факторов, влияющих на ГС;
- прогноз чрезвычайных ситуаций;
- охрана подземных вод от истощения и загрязнения.

При добыче нефти подземные воды являются наиболее уязвимыми элементами ГС, они в первую очередь реагируют на антропогенное воздействие. Исходя из этого, главными целями реализации ГМГС и подземных вод являются:

- получение оперативной и достоверной информации о ГС нефтепромысла;
- прогноз изменений ГС с оценкой возможности аварийных ситуаций;
- выработка оптимальных решений по реабилитации ГС.

Размещение наблюдательных водопунктов, включаемых в сеть импактного мониторинга на нефтепромыслах, осуществляется с учетом следующих основных условий:

- местоположение границ горного отвода;
- местоположение и параметры источников нефтепромыслового загрязнения природных объектов;
- местоположение участков с повышенной плотностью техногенной нагрузки на земную поверхность и недра;
- естественная защищенность подземных вод зоны активного водообмена от поверхностного и приповерхностного (трубопроводы) загрязнения;
- строение, фильтрационные свойства и граничные условия горизонта, содержащего грунтовые и напорные воды;
- величина модуля и основные направления подземного стока в зоне активного водообмена, распределение и направление поверхностного стока;
- скорость перемещения фронта загрязненных подземных вод;
- местоположение хозяйственно-питьевых водозаборов и пути возможного поступления к ним загрязненных и некондиционных природных вод;
- расположение границ санитарно-защитных зон населенных пунктов и водоохраных зон;
- размеры зоны подпора и обратного уклона подземных вод на заболоченных участках.

Кроме этого при расположении пунктов наблюдательной сети импактного мониторинга учитываются характер геологической структуры, состав пород и современное состояние ГС, гидрогеологические и гидрологические условия, состав и свойства добываемых и технологических жидкостей и газа, формы природопользования на территории конкретных нефтепромыслов.

Водопункты, включаемые в наблюдательную сеть гидрогеохимического мониторинга гидросферы, в зависимости от функционального назначения и масштабов информационного охвата подразделяют на четыре класса (категории): опорные, фоновые, основные и контрольные.

Опорные наблюдательные водопункты размещаются на таких участках нефтепромыслов, где химический состав природных вод в интегральной форме отражает общее нефтепромысловое загрязнение приповерхностной гидросферы на всей территории горного отвода или в большей ее части. Как правило, их совмещают с пунктами мониторинга за поверхностными водами либо дополняют данные наблюдений специальной программой по гидрологическим створам.

На опорных наблюдательных водопунктах производится оценка подземного химического стока с количественным выделением мобилизованного объема различных нефтепромысловых загрязнителей гидросферы. К ним относятся растворенная нефть и нефтепродукты, ионы хлора, кальция и магния (общая жесткость), суммарное содержание тяжелых металлов и др. При температуре воздуха ниже +5 °С из поверхностных водотоков

с малыми бассейнами (до 150-200 км²) отбираются пробы водорастворенного газа для определения в нем содержания углеводородных компонентов и сероводорода.

Наряду с пробами воды на полный химический анализ для определения газового состава суммы тяжелых металлов из опорных водопунктов в стерильную посуду отбирают пробы для определения наличия и содержания углерод-окисляющих и сульфатредуцирующих микроорганизмов. Из поверхностных водотоков микробиологические пробы отбирают только в период зимней межени.

На опорных наблюдательных водопунктах отбор проб воды для проведения перечисленных видов анализов производится 4 раза в год с учетом характерных гидрологических периодов (сезонов): в летнюю межень (август-сентябрь), в начальный период "независимого" режима после промерзания почвы и прекращения инфильтрации атмосферных осадков (ноябрь), в зимнюю межень (март) и в период весеннего половодья (май).

Опорные наблюдательные водопункты могут быть рекомендованы для включения в Единую территориальную систему экологического мониторинга.

Определение объемов стока загрязняющих веществ (нефтепродукты, хлор и др.) нефтепромыслов на опорных наблюдательных водопунктах производится только в тех случаях, когда их содержание значительно - на 10-15 % - превышает аналогичные фоновые показатели.

Фоновые наблюдательные водопункты располагают за пределами горного отвода, в зоне пассивного воздействия нефтепромысловых объектов на ОПС. Они характеризуют объем и санитарно-экологическое состояние природных вод, поступающих на территорию нефтепромысла. На фоновых водопунктах отбирают пробы воды для определения общего химического состава и содержания нефтепродуктов. В отличие от опорных водопунктов отбор проб воды и определение объемов подземного химического стока на фоновых водопунктах производится 2 раза в год - в меженные периоды (август-сентябрь и март).

Основные наблюдательные водопункты располагаются в зоне импактного мониторинга в пределах горного отвода нефтепромысла. Они приурочены к участкам с наибольшей техногенной нефтепромысловой нагрузкой на земную поверхность и недра.

Пробы воды, отобранные на основных наблюдательных водопунктах, должны всесторонне и полно характеризовать санитарно-экологическое состояние производственных участков и резервуарного парка, кустов с большим количеством глубоких скважин, а также территории формирования глубинных пьезомаксимумов, где текущее пластовое давление в разрабатываемых продуктивных пластах значительно (на 15-20 % и более) превысило величину начального пластового давления.

Под контролем основных наблюдательных водопунктов должны находиться участки с повышенной плотностью эксплуатационных скважин, достигших срока полной амортизации (15 лет и более).

Отбирают пробы на полный химический анализ воды, на определение содержания нефтепродуктов, углерод-окисляющих и сульфатредуцирующих микроорганизмов. На участках с дефектными колоннами эксплуатационных скважин отбирают пробы для определения газонасыщенности воды и содержания основных компонентов водорастворенного газа, включая сероводород.

По предписанию контролирующих органов на загрязненных участках комплексное опробование можно осуществлять 3 или 4 раза в год в зависимости от сроков проведения и оценки эффективности реабилитационных экологических мероприятий.

Контрольные наблюдательные водопункты опробуются эпизодически - как правило, в период летней межени. Они могут быть использованы для выявления источников загрязнения гидросферы при скрытых порывах трубопроводов, при оконтуривании площади поверхностного загрязнения и в других аварийных ситуациях. На контрольных водопунктах отбирают пробы воды для определения содержания нефтепродуктов, ионов хлора, а также общей жесткости воды.

Интенсивность загрязнения подземных вод в первом приближении можно выразить с помощью коэффициента $C_{отн}$. Он рассчитывается как отношение абсолютного содержания компонента к его ПДК. С учетом значения этого коэффициента выделяют две стадии загрязнения: допредельное ($C_{отн} < 1$) и сверхпредельное ($C_{отн} > 1$). Первая стадия - концентрации выше фоновых, но не превышающие ПДК свидетельствуют о начальном этапе загрязнения. Вторая стадия характеризует устойчивое загрязнение, а при $C_{отн} > 100$ экстремальная интенсивность свидетельствует о чрезвычайно опасной экологической обстановке.

Фактические данные на объектах нефтяного загрязнения при $C_{отн} = 1-10$ соотносятся с площадью загрязнения участков подземных вод $0,02-0,05 \text{ км}^2$, при $C_{отн} > 10$ площадь таких участков достигает 1 км^2 и более.

В табл. 7.6 приведены нормативы концентраций нефтепродуктов, необходимые для проведения оперативного контроля поверхностных и подземных вод в районах нефтедобычи.

Формирование наблюдательной сети в пределах локального объекта производится поэтапно, с учетом стадийности работ, качества и количества требуемой информации. Основной принцип - постепенное увеличение количества наблюдательных водопунктов по мере освоения объекта с целью достижения его наибольшего охвата как в плане, так и в разрезе.

Типовая конструкция наблюдательной гидрогеологической скважины должна предусматривать возможность проведения измерительных работ в течение всего периода разработки месторождения и обеспечивать качественный контроль состояния пресных подземных вод на всю мощность водоносных горизонтов. Должна быть предусмотрена также установка водоподъемного оборудования для производства откачек.

Как правило, для наблюдения за качеством вод напорных горизонтов гидрогеологические скважины имеют следующую конструкцию.

Рыхлые четвертичные отложения различного генезиса перекрываются обсадной колонной диаметром 259 мм, которая цементируется до устья, для обеспечения надежной изоляции горизонта пресных вод от поверхностного загрязнения. Далее производится бурение под колонну диаметром 168 мм, в нижней части которой устанавливают щелевой фильтр и отстойник (2 м).

Таблица 7.6 - Предельно допустимые концентрации нефтепродуктов в природных водах

Наименование загрязнителя	Лимитирующие показатели вредности	ПДК, мг/дм ³	
		хозяйственно-питьевые водоемы	рыбохозяйственные объекты
Нефть и нефтепродукты	Органолептические	0,3	0,05
Нефть высокосернистая	-//-	0,1	
Этилен	-//-	0,5	
Мазут	-//-	0,3	
Бензин топливный в расчете на углерод	-//-	од	
Керосин в расчете на углерод	-//-	0,1	
Нафтенновые кислоты	-//-	0,3	
Бензол	Токсикологические	0,5	0,5
Масло соляровое	-//-		0,01

Перед опробованием производится замер температуры и уровня воды в скважине или колодце, дебита в родниках. Отбор проб на водорастворенное органическое вещество

производят с уровня подземных вод до прокачки скважины. После прокачки скважины, предусматривающей полную замену технической воды в скважине пластовой, производят отбор проб воды глубинным пробоотборником с интервалов перфорации.

Отбор, необходимую консервацию, хранение и транспортировку проб воды производят в соответствии с требованиями ГОСТ 24481 -80. Отбор проб производят в стеклянную химически чистую посуду, которую (за исключением пробы на РОВ) ополаскивают исследуемой водой 2-3 раза.

Методы анализа химического состава подземных вод применяют аналогично определению компонентов в поверхностных водах.

7.5. Эколого-геодинамический мониторинг

Данная система мониторинга в соответствии с концепцией [35] и руководством [63] должна обеспечивать экологическую и геодинамическую безопасность длительной разработки месторождений углеводородного сырья поликомпонентного состава. Мониторинг должен осуществляться в соответствии с предусмотренной в каждом конкретном проекте программой, содержащей обоснование организации систем наблюдений за сейсмической и деформационной ситуациями, оптимальный состав методов, а также аппаратно-методическое обеспечение и режим наблюдений, адекватные задачам мониторинга.

Указанными документами предлагается концепция многофункционального геодинамического мониторинга, состоящая из 6 взаимосвязанных блоков, каждый из которых объединяет совокупность базовых методов и видов наблюдений (рис. 7.4).

1. Блок деформационного мониторинга включает совокупность методов наблюдений, обеспечивающих получение необходимой информации о современном напряженно-деформационном состоянии ГС различного масштаба.

Основными методами являются:

- периодические спутниковые наблюдения с применением системы GPS с целью оценки компоненты горизонтальных смещений с точностью не ниже 10^{-7} м. Результаты используют для геодинамического районирования, прогностики сейсмических событий, расположения сети эксплуатационных и наблюдательных скважин;

- периодическое точное нивелирование для оценки вертикальной компоненты современных движений земной коры с точностью не ниже ± 1 мм/км. Используется для контроля современной активности разломов и их трассирования, оценки современных аномальных напряжений в разломных зонах, оценки деформации поверхности на ранних стадиях их возникновения, прогностики сейсмичности.

2. Блок сейсмологического мониторинга включает организацию сейсмических наблюдений с целью площадной регистрации землетрясений природного и техногенно-индуцированного генезиса, исследований сейсмического режима территории. Результаты наблюдений позволяют оценить пространственно-временные соотношения между проявлениями сейсмичности и деформационными процессами, параметрами освоения месторождений с выделением сейсмоопасных участков.

3. Блок геофизических методов включает совокупность наблюдений, обеспечивающих получение информации о вариациях изменения геофизических полей, обусловленных природными и техногенными флюидодинамическими процессами. Наиболее часто применяются периодические высокоточные гравиметрические наблюдения для выявления локализации концентраторов напряженности и исследования процессов вертикальной миграции флюидов. Сейсмическое зондирование также преследует цель контроля за изменением напряженно-деформированного состояния ГС и развитием аномальных форм чрезвычайных геологических событий - главным образом местных землетрясений и суперинтенсивных деформационных процессов в зонах разломов.

4. Блок флюидогеохимического мониторинга включает совокупность наблюдений за

изменениями химического состава флюидов и динамическим состоянием флюидных систем тектогенного и техногенного генезиса. В состав наблюдений входят углеводородная, гелиометрическая и эманационная (радиевая) съемки, контроль за уровнем составов, газонасыщенностью приповерхностных и пластовых вод. Дополнительные сведения дают съемки снегового покрова, почвенного воздуха, водных потоков с расширением видов исследований, например ртутная (меркуриметрическая). Цель проведения таких исследований - выявление зависимостей между флюидодинамическими и сейсмодинамическими параметрами для прогнозирования чрезвычайных геологических ситуаций.

5. Блок промыслово-геологического мониторинга (производственного) включает комплексное изучение техногенных изменений пласта (физико-химический состав добываемых флюидов, их количество, соотношение частей добываемой технологической жидкости, изменение пористости коллектора и покрышек, состояние скважинного фонда, изменение пластовых давлений и др.) на разных этапах освоения залежей. Объектами мониторинга являются природные резервуары-коллекторы, флюидоупоры и другие объекты ПТС.

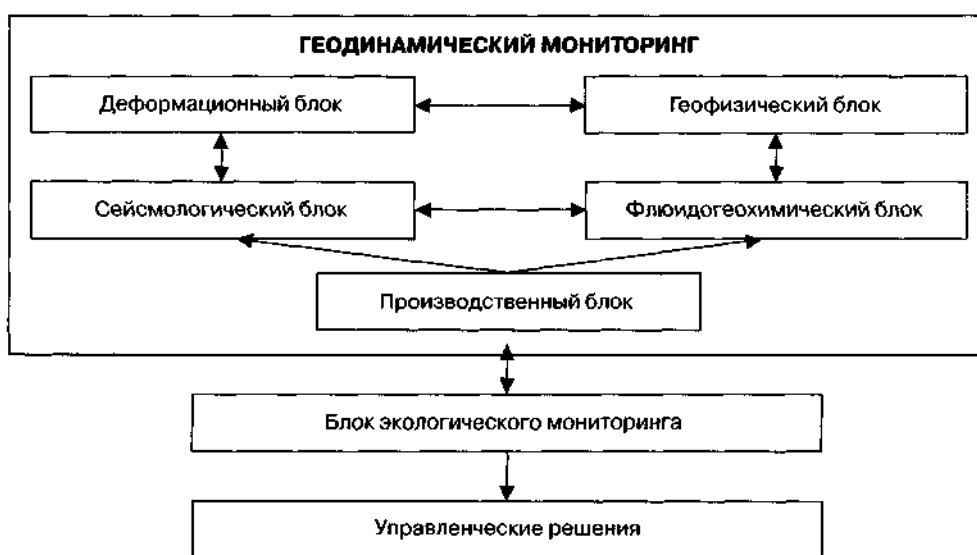


Рис.7.4. Структура комплексного геодинамического мониторинга (по [22])

Иногда выделяют блоки аэрокосмического или экологического мониторинга. Последний служит для координации исследований, проводимых с помощью других видов мониторинга.

Таким образом, основными контролируемыми параметрами современного геодинамического (напряженного) состояния недр являются [29]:

- сейсмический режим территории месторождения и сопредельных регионов;
- вертикальные и горизонтальные движения массивов горных пород;
- вариации параметров геофизических (сейсмического, гравитационного, геомагнитного) полей во времени;
- вариации во времени промыслово-геологических, гидродинамических, геохимических, эманационных характеристик флюидного режима недр (пластовое давление, дебиты, уровень грунтовых вод, метан, азот, водород, сероводород, гелий, радон и др.).

Для выделения участков повышенного эколого-геодинамического риска система мониторинга должна состоять из трех уровней.

Мониторинг регионального уровня создается на первом этапе и должен обеспечивать оценку фонового современного геодинамического (напряженного) состояния недр территории месторождения, а также сопредельных районов. Результатом мониторинга является выделение крупных участков и протяженных зон земной коры с повышенным

напряженным состоянием (сильные и слабые местные землетрясения, сейсмический шум, активные разломы, интенсивные просадки). Система регионального мониторинга требует постоянных наблюдений на выбранных пунктах в течение длительного времени, что позволяет получить сравнимые результаты при повторных наблюдениях. Плотность сети регионального мониторинга выбирается с учетом размеров месторождения. Кроме этого пункты наблюдений размещаются за пределами месторождения на расстоянии половины ширины месторождения.

Мониторинг зонального уровня соответствует второму этапу и должен обеспечивать оценку напряженного состояния среды в пределах конкретных протяженных зон и крупных участков с повышенной сейсмической, деформационной и флюидодинамической активностью. Результаты мониторинга позволяют конкретизировать положение этих участков и зон, а также выделить локальные участки, в пределах которых возможны максимальные эффекты проявления сейсмодеформационных и флюидодинамических процессов природного и техногенного генезиса. При организации системы мониторинга на данном уровне необходимы постоянная сеть пунктов наблюдений, а также их последующее расширение в случае выделения новых зон и участков повышенного напряженного состояния по результатам регионального мониторинга. По возможности система зонального мониторинга должна совмещаться с размещением систем ОВОС и другими системами контроля экологической ситуации. Плотность сети зонального мониторинга зависит от количества зон и участков с повышенным напряженным состоянием ГС.

Мониторинг локального уровня на третьем этапе должен обеспечивать систематический контроль за развитием потенциально опасных сейсмических и деформационных процессов природно-техногенного генезиса на локальных полигонах. Обязателен мониторинг аномально-деформируемых участков месторождения, в пределах которых расположены скважины, коммуникации, подземные хранилища сырья и отходов и другие объекты обустройства промысла. Системы мониторинга (локальные полигоны), их количество и плотность наблюдений зависят от числа локальных участков с аномальным проявлением сейсмических, деформационных и флюидодинамических процессов природно-техногенного генезиса.

Совокупность основных факторов риска и форм их проявления определяет структуру эколого-геодинамического мониторинга. На всех уровнях проведения мониторинга она должна включать следующий обязательный комплекс базовых методов [29].

Непрерывные сейсмологические наблюдения с системами постоянных скважинных телеметрических станций (плотность - 1 станция на 150-200 км²), а также временных наземных станций с расстоянием между станциями не более 5 км для регистрации сейсмических событий с магнитудой $M=1$ и меньше для изучения сейсмического режима и последующего проведения детального и микросейсмораионирования.

Сейсмическое просвечивание ГС в районах аномального развития сейсмодеформационных процессов (в пределах локальных полигонов) с поверхностными источниками невзрывного типа и скважинной системой регистрации. Участки сейсмического просвечивания выбираются исходя из результатов регионального и зонального мониторинга. Просвечивание проводится периодически 1-2 раза в месяц, а в период аномального развития сейсмодеформационных процессов - ежедневно.

Периодические спутниковые геодезические наблюдения с приемниками регистрации сигналов систем НАВСТАР или ГЛОНАСС. Назначение таких наблюдений - оценка напряженного состояния ГС, горизонтальных смещений массивов горных пород и современной активности зон разломов. Повторные наблюдения на региональной сети пунктов проводят с периодичностью 1-2 раза в год, а на зональной - не реже 1 раза в месяц при развитии аномальных сейсмодеформационных процессов. Расстояние между пунктами региональной сети должно быть не более 10-15 км, между пунктами зональной сети - не более 5 км. Параметры деформаций и смещений используют при выработке

прогностических признаков сейсмических событий.

Повторное точное нивелирование используют для контроля современной активности разломов, просядок земной поверхности и развития аномальных деформаций в районах потенциальных очаговых зон. Региональные профили должны выходить за пределы месторождения на половину его ширины. Расстояние между профилями составляет 15-20 км при периодичности нивелирования 1-2 раза в год. Зональные профили должны пересекать протяженные зоны и крупные участки, где отмечаются аномальные проявления сейсмодеформационных и флюидодинамических процессов. Расстояние между профилями - 5-7 км, периодичность нивелирования - 3-4 раза в год. На основе результатов регионального и зонального нивелирования периодически проводится геодинамическое районирование территории месторождения. Площадь мониторинга локального уровня составляет около 75-100 км². Повторное нивелирование проводится не реже 1 раза в месяц в случае возрастания интенсивности современных деформационных процессов. Результаты зонального и локального мониторинга используют для определения прогностических признаков сейсмических событий, аномальной активизации разломов и локальных просядок.

Повторные высокоточные геофизические наблюдения (гравиметрические, геомагнитные) проводят для оценки вариаций геофизических полей во времени, а также для контроля за деформационными и флюидодинамическими процессами природного и техногенного генезиса. Пункты геофизического мониторинга совмещают с геодезическими пунктами, как и режим геофизического мониторинга совмещается с геодезическим мониторингом.

Геохимический мониторинг проводят вместе с зональным и локальным геодезическим и геофизическим мониторингом в зонах потенциального эколого-геодинамического риска. Выполняют повторные и квазирежимные наблюдения за составом подпочвенной атмосферы, спонтанных и растворенных газов, химизмом, минерализацией и дебитом флюидов. Наблюдения проводят на основании систематического отбора и анализа проб газов, воды и почв из источников, самоизливающихся скважин и из скважин с устоявшимся уровнем. Результаты наблюдений используют для оценки фонового флюидодинамического состояния исследуемого региона, динамики флюидных систем в локальных участках и последующей выработки возможных прогностических признаков возникновения негативных эколого-геодинамических ситуаций.

Мониторинг глубинных объектов ГС, представленных продуктивными газонефтеносными пластами и горизонтами, включается в общий комплекс производственных работ по контролю за разработкой промышленно-нефтеносных объектов. В настоящее время соблюдение технологических норм и правил их эксплуатации, совпадающих с геоэкологическими требованиями разработки нефтяных месторождений, контролируют органы Госгортехнадзора.

Оценка энергетического состояния продуктивных горизонтов с использованием ежеквартальных изобарических карт может быть объективной основой геоэкологических прогнозов состояния подземной гидросферы, включая буферные защитные толщи, расположенные под региональными флюидоупорами.

Оценка гидрогеохимического состояния разрабатываемых газонефтеносных пластов производится в соответствии с утвержденным технологическим регламентом контроля разработки. При этом опробуются все контрольные по фонду глубокие скважины.

Экологическая интерпретация внутрипластового распределения энергетических потенциалов и гидрохимических полей производится ежеквартально с оценкой вероятности возможной активации восходящих перетоков глубинных рассолов.

В результате таких работ по наблюдениям за глубинными объектами количественно характеризуются изменения и наметившиеся тенденции энергетических и гидрогеохимических процессов.

7.6. Мониторинг почвенного покрова

Усиление государственного контроля за использованием и охраной земель приводит к ужесточению требований к почвенно-экологическим обследованиям территорий, подверженных воздействию НГК. В связи с этим основными задачами почвенного обследования (мониторинга) являются:

- выявление загрязненных почв и определение причин загрязнения и (или) механического нарушения;
- оценка экологических последствий загрязнения почвы;
- реабилитация и контроль за восстановлением нарушенных почв.

Конечная цель обследования - разработка экологических требований к охране почв (включая предложения по изоляции и рекультивации нарушенных земель).

Нефтепромыслы - объекты, совмещающие элементы нефтедобывающих и нефтетранспортных предприятий, они имеют специфику в воздействии на почвы.

Устойчивость почв к различного рода техногенным нагрузкам определяется многими факторами, поэтому существующие методы и приемы контроля для получения информации о состоянии почв отличаются большим разнообразием (рис. 7.5).

Как и для других видов мониторинга компонентов ОС, при организации почвенного мониторинга выделяют глобальный, региональный и локальный уровни. Нефтедобывающие предприятия чаще имеют дело с локальной, т.е. местной, системой наблюдений. Однако для оценки происходящих изменений в почвах необходимо различать фоновый и импактный мониторинг почв. В первом случае предполагается организация наблюдений за состоянием почв до начала действия антропогенных нагрузок, во втором предусматривается оценка изменений параметров почв при непосредственном воздействии антропогенных факторов.

В соответствии с концепцией государственного мониторинга ОС мониторинг почв проводится в комплексе с другими видами мониторинга. В то же время он включает наблюдения за:

- основными параметрами ландшафта, в частности за формами рельефа, вызванными антропогенными изменениями;
- составляющими водного баланса территории и их химическим составом;
- процессами опустынивания, переувлажнения, зарастания, осушения;
- состоянием земельного фонда, растительности, микробионтов;
- биогеохимическим круговоротом веществ в системе "почва - растительность".

При этом все многообразие показателей состояния почв можно свести к следующим группам, подлежащим контролю (табл. 7.7).

Однако перечень показателей должен быть оптимальным и обеспечен реальными наблюдениями. Кроме табличных он может быть расширен с учетом специфики деятельности предприятий и видов почв. В практике наблюдений сложились определенные нормы показателей на различных этапах техногенной нагрузки.

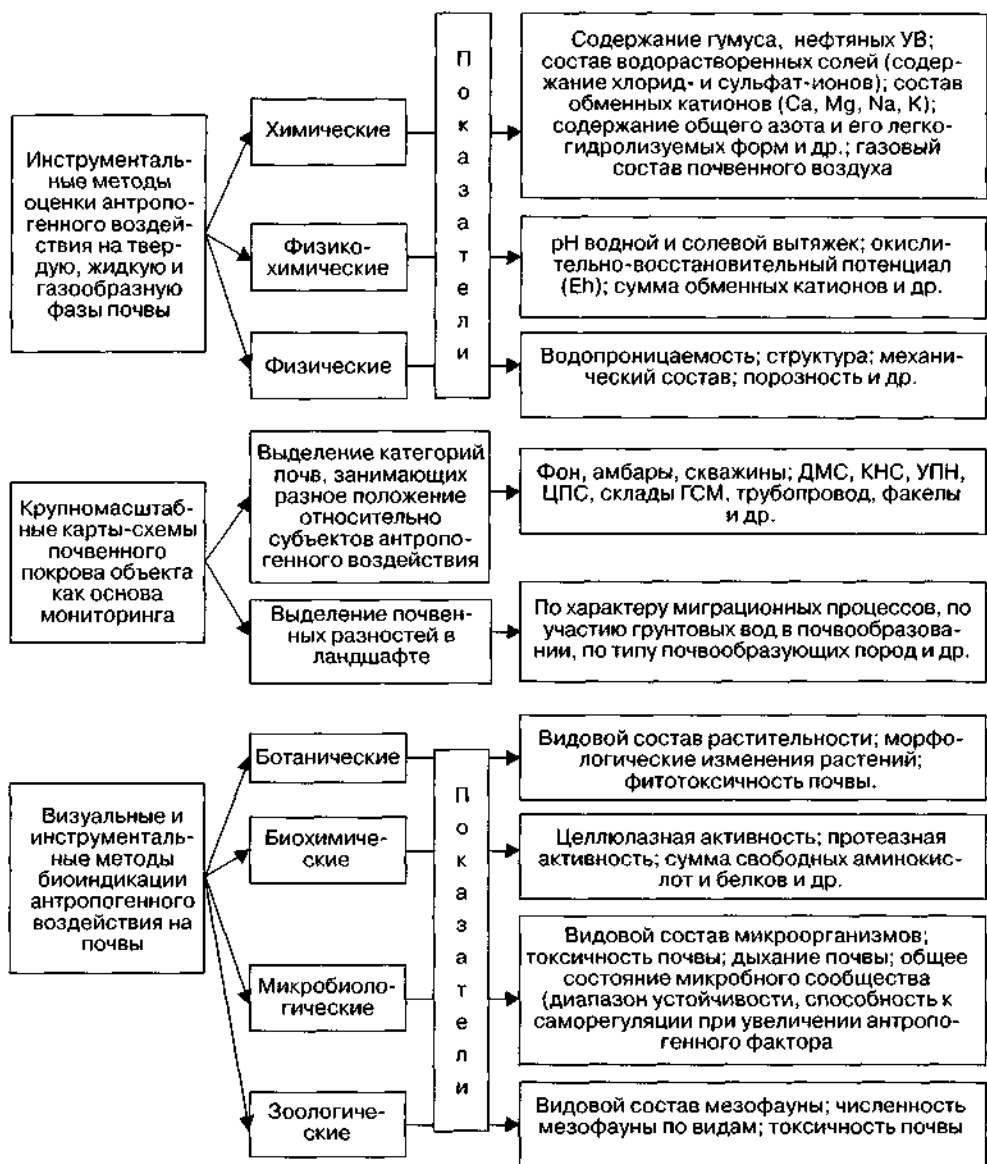


Рис. 7.5. Схема почвенно-экологического мониторинга

К показателям ранней диагностики относят биологическую активность почв, численный и видовой состав микроорганизмов и беспозвоночных, ферментативную активность почв, интенсивность выделения CO_2 , характеристики ионно-солевого и кислотного-солевого режимов. Они определяются несколько раз за сезон и позволяют выявить начальные стадии деградации почв.

Для текущего контроля и среднесрочной диагностики от 1 раза в сезон до 1 раза в 2-5 лет применяют следующие показатели: катионообменные свойства почв, содержание доступных для растений элементов, мощность и запасы подстилки, состав гумуса.

Таблица 7.7 - Контролируемые показатели почвенного мониторинга (по Э.Н. Гапонюки С.Г. Малахову, 1989)

Оцениваемые показатели	Основные показатели	Дополнительные показатели
Степень загрязнения	Общее содержание загрязняющих веществ в почве, мг/кг Коэффициент накопления	
Физико-химические	pH, Eh	Титруемая щелочность, мг-экв./100 г

	Гидролитическая кислотность, мг-экв./100 г	Содержание карбонатов (бикарбонатов) Содержание окисленных и восстановленных форм элементов с переменной валентностью
Общие показатели	Сумма поглощенных оснований, мг-экв./100 г Микроагрегатный и гранулометрический составы	Емкость катионного обмена, мг-экв./100г Степень засоления, % Сухой остаток, %
Миграционные	Содержание экстрагируемых форм химических элементов, мг/л Транслокация в растениях Испарение Миграция по профилю	Степень эродированности, % Подвижность органоминеральных компонентов, мг/л
Буферные	Устойчивость гумуса Устойчивость почвенного поглощающего комплекса Устойчивость кислотно-основных свойств Устойчивость ферментативной активности	Обобщенный показатель реакции почв на загрязнение
Агрохимические	Общее содержание гумуса, % Общее содержание азота, фосфора, калия, %	Групповой состав гумуса Содержание водорастворимых органических веществ, мг/100 г Содержание подвижных форм азота, фосфора, калия, мг/кг
Токсичные	Активность дегидрогеназ, мкл Н ₂ /г-сут. Дыхание почвы (по выделению СО ₂ или поглощению О ₂), % Фитотоксичность (по изменению энергии прорастания), %	Общая каталитическая активность (разложение перекиси) Активность ферментов в циклах углерода, азота и фосфора Влажность завядания, % Содержание токсичных форм элементов

Для долгосрочной диагностики такие показатели, как валовой состав почв (включая тяжелые металлы), минеральный состав, содержание и запасы гумуса, показатели структуры и физических свойств почв, определяются 1 раз за 5-10 лет и больше.

Поскольку набор контролируемых показателей состояния почв и методов их контроля достаточно велик и не всегда оправдан, остановимся на методических особенностях организации почвенного мониторинга на нефтепромыслах.

Контроль загрязнения почвы. Согласно действующим ГОСТам при контроле загрязнения почвы в качестве основных показателей выступают:

- содержание химических веществ в почве;
- содержание ЗВ в смежных природных средах;
- показатели санитарного состояния почвы (бактериологические, гельминтологические, энтомологические).

В качестве дополнительных показателей состояния почв могут использоваться показатели биотестирования.

Согласно другому стандарту обязательным при контроле почвы санитарно-защитной зоны предприятия независимо от его профиля является определение рН почвы и

содержания в ней канцерогенных и радиоактивных веществ, а из санитарно-бактериологических показателей - определение бактерий группы кишечной палочки и титра *Clostridium perfringens*. Ряд загрязняющих почву химических веществ подлежит определению только при наличии известного источника загрязнения - это аммонийный и нитратный азот, хлориды, пестициды, тяжелые металлы в валовых и подвижных формах, нефть и нефтепродукты, летучие фенолы, сернистые соединения, детергенты, мышьяк, цианиды, полихлоридные бифенилы.

Для контроля загрязнения почв на нефтепромыслах в качестве диагностических показателей чаще всего используются:

- морфологическое строение почвенного профиля;
- содержание нефтепродуктов в почве и грунтовых водах;
- ферментативная активность почвы;
- содержание в почве сопутствующих загрязнителей: минеральных солей, тяжелых металлов, канцерогенных веществ.

Эти показатели были закреплены во Временных методических рекомендациях Госкомгидромета (М., 1984) и в руководящем документе Миннефтегазпрома (РД39-0147098-015-90 Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах Миннефтегазпрома (М., 1989). В настоящее время это наиболее полные инструкции по контролю загрязнения почвы нефтепродуктами. Инструкция Миннефтегазпрома предполагает также контроль загрязнения, возникшего в результате аварийных ситуаций. Для контроля аварийного загрязнения почвы специально устанавливаются режимные пункты наблюдения.

Контроль загрязнения почв санитарно-защитной зоны любого предприятия должен проводиться на основе данных о предельно допустимых выбросах и сбросах. По требованию действующих нормативных документов в ССЗ предприятия почва должна быть проверена на содержание канцерогенных веществ. Присутствие этих веществ обычно определяют по содержанию бенз(а)пирена.

Согласно Инструкции по организации и осуществлению государственного контроля за использованием и охраной земель органами Минприроды России (М., 1994) наличие в почве токсичных веществ может быть установлено косвенным путем - по их влиянию на биологические объекты. Перечень видов контроля загрязнения почв и предлагаемых характеристик в ГОСТах, в отечественной и зарубежной литературе к постоянным характеристикам относит такой показатель, как присутствие ЗВ в сопредельных средах. Таким образом, вводится функция почвы как депонирующей среды в экосистеме. Показателем этих процессов является так называемая проточность. Проточность геосистемы - это механизм выноса чужеродных веществ в ходе нормального функционирования. Чем большей проточностью обладает почва, тем более вероятно распространение загрязнений в ландшафте.

Подвижность ЗВ в почве зависит от ее свойств и свойств отдельных горизонтов, а также от расположения почвы в ландшафте. Поэтому контроль за загрязнением почвы не может осуществляться отдельно от общего почвенно-экологического контроля, предполагающего определение различных свойств почвы, через которые реализуется ее устойчивость.

Экологический контроль состояния почвы. Экологический подход к оценке состояния почв направлен на выявление изменений в почвенно-биологических процессах под техногенным воздействием, что и определяет набор показателей почвенно-экологического контроля.

С определенной степенью условности все показатели можно разделять на характеризующие состояние почвы в момент контроля (фактологические) и отражающие биопродуктивность, скорость и направленность почвообразовательного процесса (прогностические) [2].

Фактологические показатели свойства почвы: рН, окислительно-восстановительный

потенциал, содержание органического вещества, легкорастворимых солей, обменного натрия, дыхание почвы и ее фитотоксичность.

К прогностическим показателям относят скорость уменьшения содержания гумуса, трансформации органического вещества, загрязнения почвы. Помимо таких - комплексных - систем показателей состояния почвы в литературе предложены показатели, применимые только для региональных почв. Например, мощность и запасы подстилки - важное свойство лесных почв, а наличие льда в почвенной толще - показатель состояния почв мерзлотных регионов.

Почва, рекультивированная на месте амбара, представляет собой механически нарушенный профиль, в основном сохранивший природное чередование горизонтов, но с измененным гумусо-аккумулятивным горизонтом, "разбавленным" техногенным материалом. При этом сохраняются основные почвообразовательные процессы, дополненные новыми процессами, связанными с ассимиляцией чужеродного материала. То же можно сказать и о почвах, нарушенных при прокладке выкидных линий.

При контроле развития и восстановления почв буровых площадок и отвалов хорошо разработаны такие методы биотестирования, как микробиологические и альгологические тесты. В частности, неоднократно апробированы и широко применяются данные о численности микроорганизмов, физиологической активности их доминирующих ассоциаций, об активности разложения целлюлозы и белка (целлюлазная и протеолитическая активность), накоплении аминокислот и витаминов на ткани. С развитием восстановительного процесса почв список показателей дополняется качественным составом гумуса, соотношением его фракций, общими запасами валового углерода, распределением гумуса по профилю почвы и др.

При нефтяном загрязнении в качестве биотеста самоочищения почв рекомендуется кроме такого показателя, как активность дегидрогеназа, использовать активность гидролитических ферментов (фосфатазы и уреазы).

Общий контроль состояния почвы в полевых условиях может быть осуществлен с помощью потенциометрического метода. Кислотность и E_h (окислительно-восстановительный потенциал) почвы - ключевые почвенные характеристики, определяющие протекание различных процессов, а также доступность для растений различных питательных элементов.

К экспресс-методам, применимым для анализа почвы в районе нефтедобычи, согласно РД 39-0147098-015-90 относится диагностика нефтяных загрязнений с помощью фильтровальной бумаги. При низкой степени загрязнения нефтепродуктами этот анализ практически неприменим. В полевых условиях выполняют морфологическое описание и измерение горизонтов техногенно-измененной почвы, а также определяют уровень стояния грунтовых вод. Все другие методы, применяющиеся для контроля экологического состояния почвы, требуют лабораторного оборудования.

Самые простые из них - весовые методы, которые исходя из требований РД 39-0147098-015-90 используют при определении плотности почвы и фитомассы растений (как показателя биопродуктивности). Они предполагают высушивание почвенного или растительного материала в сушильном шкафу и, следовательно, не могут быть реализованы вне лаборатории. Эти методы вполне доступны отраслевым лабораториям на объектах добычи нефти.

Методика определения фитотоксичности имеет различные модификации, и, как правило, определение уровня химического загрязнения почвы проводится на основании различий состояния растений в контрольной (рост в отсутствие токсикантов) и в испытываемой почвах. Реальный показатель фитотоксичности определяется по сравнению с опытом на тестируемой среде с контрольного (незагрязненного) участка.

Особо следует акцентировать внимание на приготовлении вытяжек для определения содержания в почве нефтепродуктов, поскольку при оценке загрязнения именно характер пробоподготовки дает весьма существенные различия. Нефть и нефтепродукты могут быть

извлечены из почвы различными растворителями: петролейным эфиром, гексаном, бензолом, спирто-бензолом, хлороформом, хлористым метиленом, четыреххлористым углеродом и др. Практически все используемые реактивы частично растворяют природные органические вещества почвы и могут извлекать некоторые неорганические соединения. В то же время не всегда происходит полная экстракция всех компонентов нефти. Предпочтительным является гексан, который растворяет углеводородную часть нефтепродуктов и низкомолекулярные смолистые соединения. Использование кипящего гексана позволяет достичь наиболее полного извлечения нефтепродуктов.

Особое место в почвенно-экологическом мониторинге должно быть отведено контролю качества информации.

Метрологическая аттестация - первое, что необходимо для получения данных, сопоставимых с данными других аналитических лабораторий. Воспроизводимость результатов того или другого метода анализа оценивают по варьированию результатов параллельных определений. Ограничением служит природная изменчивость различных почвенных свойств. Считается, что для определения почвенных показателей (как правило, сильно изменяющихся в естественных условиях) можно применять методы, аналитическое среднее квадратическое отклонение которых составляет не более $\frac{1}{2}$ природного изменения этого показателя.

При межлабораторном контроле в качестве контрольных образцов применяют государственные и отраслевые стандартные образцы, подготовленные и аттестованные в соответствии с ГОСТ 8.315.91.

При внутрилабораторном контроле проводят регулярный анализ серии стандартных образцов с известным химическим составом либо частичный повторный анализ образцов, ранее проанализированных в лаборатории, для которых определены средние значения показателей.

В связи с тем что загрязнение почв на нефтепромыслах проявляется локально и связано с технологическим оборудованием, выбор режимных пунктов почвенно-экологического контроля на этих объектах не составляет трудности.

К обязательным пунктам наблюдения следует отнести площадки буровых скважин, емкости для хранения ГСМ, площадки дизельной установки, амбары буровых скважин, места приготовления реagentных растворов, блочные насосные станции, нагнетательно-эксплуатационные и поглощающие скважины, ДНС, выкидные и транспортные линии, нефте- и продуктопроводы.

Схемы отбора проб вблизи большинства названных источников загрязнения устанавливаются в зависимости от их расположения в рельефе, геохимической гидрологической обстановки, поскольку загрязнители поступают в почву в жидком виде. Точки отбора проб объединяют в систему профилей, располагающихся в направлении движения поверхностного стока от места разлива до места промежуточной или окончательной аккумуляции.

При отсутствии ярко выраженных точечных источников загрязнения и при площадном источнике лучше использовать отбор проб по сетке. При контроле физических свойств почвы или их биологической активности, а также биопродуктивности почв отбор проб проводится на ключевых участках (размер их различается в зависимости от контролируемого параметра).

Наблюдения за нефтепромысловым загрязнением почв в начальный период мониторинга производят в основном на территориях, прилегающих к факельным площадкам. Отбор проб почвы производится по 5 лучам, расположение которых учитывает направление и вероятность преобладающих ветров. Так, например, с учетом розы ветров для одного из месторождений расстояния между факелом и точками опробования были следующими: северо-восточный луч (азимут 45°) - 25, 250 м; юго-западный луч (азимут 225°) - 25, 100, 250, 500 м; восточный луч (азимут 90°) - 25, 100 м; северный луч (азимут 0°) - 25, 100 м; южный луч (азимут 180°) - 25, 100, 250, 500, 1000 м. Такое распределение

15 мест опробования почв даст возможность оценить площадь рассеяния и концентрацию твердых продуктов сгорания попутных газов вокруг факелов. На удалении 100 м обычно фиксируют максимальную концентрацию вредных компонентов.

К определяемым в почвах компонентам относятся нефтепродукты, бенз(а)-пирен, полициклическая ароматика (ПАУ), а также тяжелые металлы Hg, V, Mo, W, Ni, Zn, Pb, Sn, Cd, Cr и др.

Рекомендациями [45] при оценке деградации земель в качестве инструмента мониторинга предусматривается на подготовительном этапе работ составлять карты техногенных нагрузок с нанесением источников техногенного воздействия, границ земельных угодий, лесополос, гидрографической сети, почвенных контуров, границ водосборных бассейнов в масштабе 1:10000 -1:100000. На этих картах дается примерная оценка интенсивности загрязнения почв, определяются участки территории с повышенными требованиями и стратегия пробоотбора.

В соответствии с [45] рекомендуется картографическое обеспечение на уровне землепользования в масштабе 1:2000 -1:10000. В первую очередь это почвенные карты с нанесением всех границ поверхностных водных объектов, дорожной сети и источников воздействия нарушенных и ненарушенных почв. К нарушениям относят все земли со снятым или перекрытым гумусовым горизонтом и не пригодные к использованию без предварительного восстановления плодородия. Степень деградации почв определяется по специальной методике.

Пробоотбор и картографирование загрязнения и деградации почв проводят в зависимости от источника воздействия. Для точечных источников фиксация деградации и пробоотбор при воздушном поступлении рекомендуются по 4-8 направлениям (румбам) через 0,5, 1, 2,4, 8, 16 км. Для линейных источников точки размещаются вдоль источника по линиям на расстоянии от него 0,1; 0,2; 0,5 км.

При нефтяном загрязнении организация наблюдений производится в зависимости от сложности рельефа, геохимической и гидрологической обстановки. Точки пробоотбора объединяют в систему профилей, в направлении движения поверхностного стока от мест разлива до мест промежуточной или конечной аккумуляции. Минимальное количество профилей - 3. Одновременно закладывается серия разведочных скважин, которые также располагаются на профилях по потоку подземных вод и должны пересекать интенсивный участок загрязнения.

Глубина отбора индивидуальных и смешанных (не менее чем из 15 индивидуальных образцов) проб рекомендуется для пашни 0-20 см, для сенокоса - 0-15, для леса (без подстилки) - 0-10 см; при аварийном загрязнении нефтепродуктами - до глубины нижнего фронта движения нефтяного потока в почве.

В соответствии с приведенными выше рекомендациями предлагается в границах отвода ежегодно отбирать пробы на буровых площадках в количестве 20 шт. по 4 основным румбам через 0,5; 1; 2; 4; 8 км, на линейных сооружениях и внутрипромысловых продуктопроводах - на расстоянии 0,1; 0,2 и 0,5 км по профилям.

Для детальной характеристики загрязненных почв территория разделяется на элементарные участки, каждый из которых характеризуется объединенной почвенной пробой. Такой подход принят в соответствии с ГОСТ 28168-89, где после рекогносцировочного обследования территории регламентируется ее разбивка на элементарные участки, по возможности прямоугольной формы, размер которых изменяется в зависимости от экономического района, эрозионных процессов и характера землепользования. Затем отбирают 20-40 точечных проб через равные интервалы для составления объединенной пробы. Площади таких участков устанавливаются от 0,5 до 5 га в зависимости от категории сложности территории. В целом способы отбора почвенных проб должны отвечать существующим стандартам. В экстремальном случае (например, при аварийных разливах нефти) степень и размеры загрязнения почв предлагается оценивать визуально по состоянию угнетенной растительности.

Ряд методических документов конкретизирует особенности отбора точечных проб в случае контроля загрязнения нефтью, нефтепродуктами, тяжелыми металлами, легкомигрирующими веществами. Объединенная проба составляется не менее чем из 5 точечных проб, отобранных на площадке не менее 10 x 10 м на каждые 0,5-20 га территории с учетом однородности почвенного и растительного покрова, характера использования территории. Отбор ведется методом конверта, по диагонали или другим способом, обеспечивающим отбор типичной для генетических горизонтов либо слоев пробы почвы.

В проекте международного стандарта "Методы отбора проб при оценке загрязнения почв" в целом сохраняется подобный подход, который предлагается изменять в зависимости не только от категории сложности местности, но и от характеристики загрязнителя, целей картографирования, особенностей хозяйственного использования. В основе схемы отбора - гексагональная сетка, в узлах которой проводится отбор смешанных проб.

Предлагаемые методы учета пространственной изменчивости состояния почвенного покрова сводятся к нейтрализации влияния неоднородности на результаты мониторинга для обеспечения точности при статистической обработке данных.

7.7. Мониторинг состояния растительности и животного мира в составе комплексного экомониторинга

К настоящему времени не разработаны общепринятые принципы организации экологического мониторинга для растительного и животного мира. Поэтому при организации наблюдений за состоянием растительности принято исходить из ее функционального назначения. Эти функции подразделяются на природоохранные, природообразующие, природостабилизирующие, природозащитные, природоресурсные и функции общего типа. В свою очередь, указанные типы функций детализируются по подтипам объектов растительного и животного мира, а также по более мелким иерархическим единицам, которые в зависимости от функционального назначения, видового состава и численности могут становиться объектами мониторинга, как и другие компоненты ОС. Организация системы мониторинга за фито- и зооценозами прежде всего имеет комплексный характер.

Назначение системы комплексного экологического мониторинга - наблюдение за всем комплексом изменений в состоянии и тенденциях изменения ОС, а также предупреждение о возможных катастрофических явлениях. Этим определяются основные принципы, на которых должен быть построен комплексный экологический мониторинг. Первый принцип - необходимость обработки используемой информации в реальном времени, т.е. непосредственно после ее сбора, с принятием управляющих решений (в том числе и о сборе следующей информации) на основе полученных данных.

Вторым важнейшим принципом при организации наблюдений является комплексность при приоритетности интегральных оценок. Оценка состояния экосистем проводится на основе определенного набора критериев - интегральных критериев структурно-функционального состояния системы. Этот принцип положен в основу организации системы биологического мониторинга.

Под биологическим мониторингом понимают систему слежения за состоянием ОС через посредство биологических объектов [42]. При этом естественные биологические объекты реагируют на изменение комплекса параметров ОС изменениями, происходящими на разных уровнях организации живой материи - от молекулярного до уровня популяций и сообществ. Характер воздействия может быть различным по продолжительности и интенсивности. Биологические объекты накапливают информацию об изменениях в ОС и реагируют на них за определенный промежуток времени.

Эти особенности биологических систем определяют специфику организации

системы биомониторинга на месторождениях, в частности выбор биоиндикаторов и режим наблюдений. Преимущество биомониторинга заключается в том, что он позволяет оценить последствия прежних воздействий на компоненты ОС. Кроме того, методы биомониторинга при правильной организации эффективны с экономической точки зрения и не требуют больших затрат на приобретение аппаратуры, а необходимая информация может быть получена достаточно просто и оперативно.

Проведение биомониторинга должно базироваться на принципе непрерывности интегральной оценки состояния ОС как в пространстве, так и во времени.

Для того чтобы система мониторинга была эффективной, необходимо выполнять условие минимума затрат. Для этого должно соблюдаться условие направленности мониторинга: в случае оценки состояния ОС как неудовлетворительного требуется направленное расширение программы мониторинга для установления причин и масштабов воздействия. При этом в работу должны быть включены подсистемы сбора и обработки частной информации (биологической, химической, физической). После того как отработали эти системы и принято управленческое решение на основе информации, полученной от них, управленческое решение реализуется. В случае нормализации состояния ОС дополнительные подсистемы снова переходят в ожидающий режим.

Управление системой мониторинга базируется на принципе единого, унифицированного предоставления информации [42]. В целом же эффективная система экологического мониторинга должна базироваться на принципе управления на основе анализа потока событий: регистрируются и обрабатываются события (постоянно поступающие данные о состоянии ОС).

Структура комплексного экологического мониторинга на нефтяном месторождении включает следующие подпрограммы: семенные растения, мхи, лишеноиндикация, микологическая проба, наземные позвоночные, наземные беспозвоночные, планктонная проба, бентосная проба, ихтиологическая проба, визуальная оценка загрязнения.

Выбор объектов биологического мониторинга проводят с учетом возможных типов воздействия (кратковременный залповый выброс, постоянные или переменные утечки нефти, нефтепродуктов, растворов солей, пожары) и типов реакции биологических систем на эти воздействия (гибель организмов, быстрые и значительные отклонения проявлений жизнедеятельности от нормы, "накопление" воздействий с последующим отложенным проявлением реакции).

Индикаторы в биологическом мониторинге принято разделять на две группы: чувствительные ("индикаторы активного мониторинга"), которые используются для наблюдений в живой природе; индикаторы аккумуляции, которые позволяют характеризовать химический состав ОС.

В качестве объектов биологического мониторинга могут быть использованы организмы с разными диапазонами толерантности (устойчивости к воздействиям). В зависимости от диапазона толерантности организмов изменяется видовой состав экосистемы: при незначительной устойчивости организмов в случае негативного воздействия численность их сокращается, при этом численность видов с большей толерантностью увеличивается.

Объекты биомониторинга выбираются на разных уровнях организации живой материи (биохимический и физиологический, морфологический и поведенческий, популяционный, экосистемный). При этом объекты низших уровней используют в качестве специфических индикаторов, а более высоких уровней - как неспецифические. При выборе объектов должны выполняться требования: относительная быстрота сбора информации, получение достоверных и воспроизводимых результатов. Кроме того, объекты должны находиться в достаточном количестве, иметь однородные свойства, а погрешность получаемой информации должна быть незначительной.

Выбор объектов-индикаторов основывается на анализе структурных и функциональных признаков. Структурные признаки: число видов растений и животных

(либо абсолютное на учетных площадях и маршрутах, либо относительное в локальных флорах и фаунах), биомасса (относительная, на единицу площади или объема для фитопланктона), представительность и частота встречаемости в разных биоценозах. К функциональным признакам относят динамику накопления токсикантов, время жизни, биопродуктивность. Должны быть выбраны звенья трофической цепи, наиболее чувствительные к изменениям концентраций ЗВ. При выборе индикаторов предпочтение отдается организмам, способным реагировать на изменение концентрации ЗВ.

Для биологических индикаторов накопления важнейшим фактором является время жизни и период, в течение которого они находятся в данной среде: предпочтение отдается организмам с более короткой продолжительностью жизни (следовательно, с более интенсивно протекающими обменными процессами и менее длительным периодом накопления). К таким индикаторам относятся однолетние травы, грибы, мхи, отдельные виды насекомых, их личинки, моллюски. Кроме того, могут анализироваться отдельные ткани и органы птиц и млекопитающих (перья птиц, волосы млекопитающих). Виды со значительным временем жизни могут использоваться в качестве биоиндикаторов при необходимости оценки длительных воздействий. Возможен также контроль состояния биологических объектов, находящихся на определенной стадии развития (например, личинки), или в течение определенного сезона (для мигрирующих животных).

Требования к организмам-биоиндикаторам. В целом к биоиндикаторам предъявляются следующие требования [42]:

- доступность на большом спектре местообитаний на протяжении всего года;
- нахождение на небольшой территории и отсутствие способности к сильной миграции;
- питание в загрязненной системе и высокий уровень метаболизма;
- быстрое чередование генераций;
- легкое выведение в лабораторных условиях (для проведения контроля).

Так, для биомониторинговых исследований очень удобно ценологическое изучение почвенной фауны.

Мониторинг растительного покрова и животного мира, как правило, включает наблюдения за структурными признаками на тест-полигонах и ключевых участках. Количество участков, их расположение и размеры зависят от степени и вида техногенных нарушений, ландшафтно-видового разнообразия, а также от непосредственных задач мониторинга.

Несколько участков располагают на территории, занятой ненарушенной растительностью, они должны находиться на значительном удалении от нефтепромыслов. Функция таких тест-полигонов состоит в том, что их рассматривают в качестве эталонов по отношению к участкам, расположенным в зоне влияния. На эталонных тест-полигонах проводятся оценки проективного покрытия растений, их видового разнообразия, сезонных и многолетних вариаций структурно-функциональных признаков. Аналогичные наблюдения проводятся и за животным миром. Постоянство видового состава, встречаемости, обилие видов свидетельствуют об устойчивости фитоценозов и фауны.

Производится отбор проб растительного сырья и почв для анализа химического состава. Наиболее часто определяют содержание тяжелых металлов и полиароматических соединений. На основании полученных данных для различных видов растительности и почв рассчитывают фоновые значения и транслокационные показатели. По отношению к полученным на тест-полигонах данным рассчитывают степень угнетения, загрязнения, динамику накопления токсикантов и другие функционально-структурные признаки.

При отсутствии фоновых данных мониторинг растительного и животного мира, а также прогнозирование динамики поведения отдельных видов значительно усложняются. Поэтому вопрос о выборе местоположения для обустройства фонового тест-объекта не всегда решается просто. На региональном уровне в качестве таких участков могут быть использованы данные биосферных заповедников и других ООПТ.

Ключевые участки (или отдельные площадки) на начальных стадиях освоения месторождений выбираются в районах предполагаемого размещения первоочередных площадных объектов (автодорог, вертолетных площадок, баз, поселков, кустовых оснований, будущих внутри- и межпромысловых продуктопроводов и др.), где следует ожидать наиболее интенсивной техногенной нагрузки. При выборе этих участков необходимо соблюдать принцип репрезентативности, т.е. они должны быть типичны для окружающей местности в ландшафтно-морфологическом отношении.

Для выбора эталонных и техногенных участков проводят маршрутные исследования с привлечением необходимой имеющейся картографической и другой информации. Направление маршрутных ходов должно пересекать наиболее типичные элементы форм ландшафтов с выходом за предполагаемые контуры горного отвода месторождения и возможной зоны его влияния.

7.8. Рекомендации по организации геолого-экологических исследований и картографированию геологической среды

Требованиями [74] рекомендуется проведение геолого-экологических исследований и картографирования (ГЭИК) в различных масштабах с целью унификации разнородных геоэкологических материалов по абиотическому комплексу экосистем, подверженных влиянию НГК.

При мониторинге ГС работы по ГЭИК имеют двойственное значение. С одной стороны, они представляют собой самостоятельный вид исследований с вполне конкретной целью: модельное отображение ситуации на момент картографирования. С другой - на основе таких карт размещается наблюдательная сеть как в действующей системе мониторинга, так и при его организации. По определению геолого-экологическая карта - это картографическое отображение ГС и происходящих в ней процессов, оказывающих влияние на экосистему и среду обитания человека, с интегральной оценкой интенсивности этого влияния. Отметим, что единой концепции и тем более методики ГЭИК пока не разработано.

Поскольку в приведенном выше определении фигурируют понятия "интегральность" и "интенсивность", такие работы должны базироваться на серии вспомогательных карт, составление которых должно проводиться периодически, через определенные интервалы времени.

В настоящее время существует достаточно много методик и подходов к составлению карт эколого-геологической тематики. Однако базовыми являются геологические, гидрогеологические, геоморфологические, инженерно-геологические, геокриологические, почвенные и ландшафтные карты, методика составления которых изложена в соответствующих инструкциях, методических указаниях и учебниках. Существуют также разработки [36], позволяющие проводить картографирование, организацию мониторинга ГС и построение системы пунктов, получение информации о ее состоянии. Такие картосхемы являются основным, базовым документом для практической реализации мониторинга на данной территории. Основное требование к выбору местоположения пунктов получения информации: учет пространственно-временной изменчивости показателей состояния ГС и техногенных воздействий.

Литомониторинг осуществляют в виде среднемасштабных (1:200000-1:100000) ГЭИК и проводят самостоятельно или в составе геологической, гидрогеологической, инженерно-геологической съемок. Эти исследования позволяют получить необходимую информацию о состоянии ГС и проводить оценку ее изменений под влиянием природных и техногенных факторов, а также определить участки для постановки крупномасштабных работ (масштаб 1:25000 и крупнее).

Работы проводят в рамках отраслевой программы по заявкам природоохранных организаций или местных администраций на территориях, где происходят негативные

изменения ГС.

Среднемасштабные ГЭИК являются самостоятельным видом работ по районам, для которых составлены кондиционные геологические карты тех же масштабов. Среднемасштабные ГЭИК включают следующие виды исследований:

- эколого-геохимические;
- эколого-радиометрические;
- эколого-гидрохимические;
- эколого-гидрогеохимические;
- эколого-инженерно-геологические;
- эколого-геокриологические.

Проект составляется на масштаб 1:200 000, выбор комплекса работ определяется исходя из конкретной геолого-экологической обстановки территории. Если отсутствует возможность одновременного выполнения всех видов работ, проект составляется на геологическое доизучение с соответствующими видами работ. В районах, где давность проведения гидрогеологической и инженерно-геологической съемок не превышает 5 лет и возникла необходимость проведения ГЭИК, исследуются первые от поверхности водоносные горизонты в непосредственной близости от техногенных объектов, а эколого-инженерно-геологические исследования в проект не включаются.

ГЭИК проводится по полным листам международной разграфки в соответствии с нормативно-методическими документами по проведению съемок. Исходным материалом является комплекс геологических карт, включая дополнительно ландшафтные, почвенные, карты землепользования, стоковые, освоения территорий и др. Продолжительность работ по экологическому картографированию не должна превышать 2-3 лет.

Цель создания среднемасштабных геоэкологических карт - определение фонового состояния ГС, ее компонентов на субрегиональном уровне, выявление степени техногенных нарушений, оценка активности и направленности природных и техногенных процессов для текущего планирования и разработки ТЭО территориальных и природоохранных мероприятий.

Основными объектами ГЭИК являются:

- природные и техногенные ландшафты;
- эндогенные и экзогенные геологические процессы;
- крупные техногенные и горнорудные объекты, в том числе нефтегазовые промыслы.

В результате проведения работ составляют обязательные карты: геолого-экологическую карту, а также карту оценки состояния ГС и районирования по комплексам природоохранных мероприятий.

Первая является итоговым документом ГЭИК и представляет собой синтез всей геолого-экологической информации. Однако для ее составления необходима достаточно информативная ландшафтно-инженерно-геологическая основа.

Карта оценки состояния ГС и районирования предназначена для практического использования хозяйственными организациями и подразделениями охраны природы. Она преимущественно отражает категории территорий с различной степенью измененности ГС - от практически не измененных до интенсивно измененных.

Особенно важным следует считать районирование по комплексу природоохранных мероприятий, поскольку оно должно сопровождаться экспликацией с характеристикой показателей, ограничивающих возможности использования ГС и направление природоохранных мероприятий.

Для территории находящегося в начальной стадии разработки месторождения ГЭИК рекомендуется начать со следующих элементов - тематических карт в масштабе 1:25 000:

- 1) схематическая карта усредненных уклонов земной поверхности;
- 2) карта гидрохимических фаций;
- 3) карта содержаний нефтепродуктов в приповерхностной гидросфере;

- 4) схематическая гидрогеологическая карта;
- 5) карта гидроизогипс свободной поверхности грунтовых вод;
- 6) карта глубин залегания грунтовых вод (мощности и проницаемости зоны аэрации);
- 7) карта модулей подземного стока приповерхностной гидросферы;
- 8) карта геохимических ассоциаций;
- 9) карта проявлений отдельных экзогенных процессов;
- 10) карта ландшафтно-индикационная;
- 11) карта радиогеохимическая.

Приведенный список карт согласно перечню и содержанию требований [74] относится к категории вспомогательных и, безусловно, отражает состояние одного из важнейших элементов ГС - подземных вод верхней части гидросферы. Указанные карты - необходимый фундамент для составления обязательных карт.

При построении моноэлементных карт и карт геохимических ассоциаций в компонентах ГС (почвы, четвертичные отложения, воды) необходимо в первую очередь уделять внимание металлам, связанным с добычей нефти, - Ni, Cr, Co и V. Для этого ряда элементов установлены повышенные концентрации в нефтях и битумах. Однако в [11] рекомендуется к этому списку добавить Fe, Mn, Al, Zn, которые хотя и присутствуют в нефтях в незначительных количествах, но являются важными для биоты.

По мере вовлечения территории в сферу освоения и роста техногенных нагрузок, а также изменения их характера в соответствии с жизненным циклом добывающего предприятия состав ГЭИК может изменяться за счет карт, характеризующих техносферу и усложнение взаимодействий с ГС. Одновременно это потребует изменения состава и видов экологического мониторинга.

7.9. Технический мониторинг при бурении и эксплуатации скважин в целях охраны геологической среды

В соответствии с Правилами разработки нефтяных и газонефтяных месторождений и другими нормативными документами устанавливаются единые технические требования к добывающим объектам, предъявляемые при освоении месторождений в целях охраны ГС. При полной или частичной ликвидации месторождения буровые скважины должны быть приведены в состояние, обеспечивающее безопасность жизни и здоровья населения, охрану ОС, а при консервации - сохранность месторождения и скважин на все время консервации. Эти работы осуществляются по специальным проектам, которые должны включать:

- решение вопросов о целесообразности повторной разработки месторождения, а также об использовании скважин в целях утилизации отходов производства;
- меры, обеспечивающие безопасность населения, охрану недр и ОС, зданий, сооружений, в том числе по предотвращению прорывов воды и газов, подземных пожаров, землетрясений и т.п.;
- решение вопроса об использовании буровых скважин для других целей (использование промышленных вод для извлечения сырья, минеральных вод в лечебных целях, термальных вод для получения тепла и др.);
- мероприятия по приведению земной поверхности и водных объектов в пригодное для дальнейшего использования состояние;
- другие проектные решения, связанные со спецификой месторождения, схемами вскрытия и эксплуатации.

Независимо от формы собственности владелец нефтегазопромысловой системы обязан:

- внедрять экологически совершенные, ресурсосберегающие технологии и оборудование по добыче нефти и газа, конденсата, снижать удельные затраты на единицу добычи продукта без ухудшения экологического состояния систем, осуществлять

экологическое страхование процедур и объектов, обладающих высокой степенью экологического риска;

- осуществлять регулярный диагностический контроль технического состояния промысловых объектов и систем, характера происходящих технологических процессов добычи, подготовки и транспортировки газа, конденсата, нефти, а также постоянный экологический мониторинг;

- обеспечивать работоспособное состояние всех дорог, подъездов к пожарным водоемам, источникам водоснабжения, средствам противопожарной защиты, противоаварийного оборудования, объектам социально-бытового, медицинского и природоохранного назначения;

- при обнаружении отклонений состояния ОС от установленных нормативов (превышения ПДК, ПДВ, ПДС и др.), аварий, других внештатных ситуаций информировать местные природоохранные органы, органы Госгортехнадзора и реализовать превентивные, ремонтно-восстановительные, природозащитные и иные мероприятия.

Аттестация фонда скважин при разработке месторождений нефти и газа должна проводиться регулярно с целью обеспечения охраны недр, предотвращения потерь углеводородного сырья, пластовой энергии, загрязнения водоносных комплексов (как пресных, так и минерализованных вод), формирования технологически единых водоносных комплексов, проявления нежелательных инженерно-геологических процессов. В основу аттестации кроме геоэкологических должны быть положены также эксплуатационно-экономические факторы состояния фонда скважин [78].

Для конкретных рассматриваемых условий эксплуатации скважин при аттестации используются данные показаний эксплуатации скважин по годам. Они включают динамику ввода фонда скважин; их дебиты по жидкости (газу) и обводненности; пластовые и забойные давления; максимально возможное снижение этих давлений в добываемых пьезометрических и нагнетательных скважинах; давление на устьях; предельные давления фонтанирования при условиях механической добычи сырья; состояние конструкции лифтов, другого внутрискважинного и наземного оборудования; перспективы применения методов повышения нефтеизвлечения; возможность осложнений при эксплуатации скважин в результате депрессии на пласт (вынос песка, образование песчаных, парафиновых и соляных пробок, коррозии, загидрачивание лифтов и напорных линий газонефтяных скважин, скважин с высокими газовыми факторами, неконтролируемые прорывы подошвенных вод и свободного газа; растепление пород около устьев скважин, замерзание напорных линий до устьев и стволов нагнетательных скважин и другие осложнения); объемы и стоимость реагентов и агрегатов по устранению осложнений и реализации необходимых мероприятий и др.

Аттестация скважин системы ППД проводится с учетом геолого-физических характеристик продуктивных пластов, состава и свойств пород и насыщающих флюидов, качества закачиваемой воды (содержание кислорода, коррозионная активность, содержание механических примесей, ионов железа, солесодержание и др.). Качественный состав нагнетаемых вод не должен стимулировать жизнедеятельность сульфатовосстанавливающих (редуцирующих) бактерий, солеотложение в скважинах, набухание глинистых фракций. При использовании пластовых сточных вод необходимо минимизировать содержание эмульгированной нефти, растворенных углекислого и сероводородного газа и других агрессивных веществ (химреагентов).

Сроки переаттестации скважин определяются в зависимости от конкретных горно-геологических условий на месторождении, способов и сроков его эксплуатации, конструкции скважин, подъемного оборудования, состояния НКТ, шахтного направления кондуктора, промежуточной обсадки и эксплуатационной колонн. Переаттестация должна проводиться периодически в течение всего времени эксплуатации скважин.

Не подлежат передаче в испытания скважины:

- с негерметичной колонной;

- с цементным стаканом, имеющим размеры меньше, чем предусмотрено проектом;
- с негерметичной обвязкой устья;
- с отсутствием цемента за колонной против испытываемых пластов;
- в аварийном состоянии.

При обнаружении указанных выше дефектов следует проводить ремонтно-изоляционные (РИР - повторное цементирование и др.) или изоляционно-ликвидационные работы. При недоподъеме цементного раствора до проектной высоты вопрос о возможности опробования и эксплуатации скважины решается исходя из горно-геологических условий разреза.

Диагностика технического состояния скважин является составной частью капитального ремонта скважин и проводится с целью оценки надежности разобщения пластов и герметичности затрубного пространства, эксплуатационной колонны и устья.

Мероприятиям по капитальному ремонту и ликвидации скважин должен предшествовать комплекс методов оценки их технического состояния, которые представлены ниже.

Технологическое обследование подземного оборудования производится спуском шаблона-печати на колонне или кабеле с целью определения глубины забоя и уровня жидкости в скважине, проверки состояния эксплуатационной колонны и ствола скважины, установления наличия в нем дефектов, аварийного подземного оборудования, посторонних предметов, различных отложений на стенках колонны.

1. Гидродинамические испытания скважин проводятся в комплексе с геофизическими методами для определения обводнившихся интервалов пород при селективной их диагностике на приток с использованием двух пакеров (сверху и снизу). В табл. 7.8 приведены виды технологических операций и задачи, решаемые с помощью гидродинамической диагностики.

Гидродинамические испытания предусматривают проверку:

- расположения цемента за обсадной колонной и контактов цементного камня с обсадными трубами;
- герметичности цементного кольца промежуточной обсадной колонны или кондуктора;
- прочности и герметичности всех обсадных колонн внутренним (опрессовкой), а эксплуатационных колонн и внешним (снижением уровня) давлением;
- герметичности кондукторов и промежуточных колонн;
- эксплуатационной колонны (отдельных секций) на герметичность.

В результате проведенных испытаний рассчитывают параметры давлений на устьях скважины обсадной колонны, отдельных секций и др., которые заносят в специальные акты. Они позволяют оценить техническое состояние скважины (цементного кольца, обсадной и эксплуатационной колонн).

3. Геофизические испытания по техническому состоянию скважины проводятся в комплексе с другими методами получения эксплуатационных характеристик. Задачи, решаемые геофизическими методами, приведены в табл. 7.9.

Таблица 7.8 Виды технологических операций

Технологические методы исследования	Данные, необходимые для составления плана на ремонт скважин
Гидроиспытание колонны	Глубина установки моста (пакера), отключающего интервал перфорации (нарушения), тип и параметры жидкости для гидроиспытания, величина устьевого давления
Поинтервальные гидроиспытания	Глубина установки моста, отключающего интервал перфорации (нарушения), глубина спуска колонны НКТ, параметры и объем буферной и промывочной жидкостей, направление прокачивания (прямое, обратное), продолжительность, устьевое давление при

	гидроиспытании
Оценка величины снижения динамики восстановления уровня жидкости	Глубина установки моста, отключающего интервал перфорации и (нарушения), способ и глубина снижения уровня в скважине, способ и периодичность регистрации положения уровня жидкости в скважине
Определение пропускной способности нарушения или специальных отверстий в колонне	Режим продавливания жидкости через нарушение колонны и величина устьевого давления на каждом режиме, тип и параметры продавливаемой жидкости
Прокачивание индикатора-красителя	Тип и химический состав индикатора, концентрация и объем раствора индикатора

Заключения об интервалах негерметичности обсадной колонны, глубине установки оборудования, НКТ, положении забоя, динамического и статического уровней, интервале прихвата труб и привязке измеряемых параметров к разрезу, оценке герметичности забоя выдаются непосредственно на скважине после завершения исследований, а по исследованиям, которые проводятся для определения интервалов заколонной циркуляции, распределения и состояния цементного камня за колонной, размеров нарушений колонны, передаются по оперативной связи в течение 24 ч после завершения измерений и через 48 ч - в письменном виде.

Если объектом исследований является интервал ствола скважины выше разрабатываемых пластов, геофизические измерения проводят с целью обнаружения мест нарушения герметичности обсадной колонны, выделения интервала поступления воды к месту нарушения, интервалов заколонных межпластовых перетоков, определения высоты подъема и состояния цементного кольца за колонной, состояния забоя скважины, положения интервала перфорации, технологического оборудования, уровня жидкости в межтрубном пространстве, мест прихвата труб.

В случае оценки негерметичности обсадной колонны по измерениям в процессе работы или закачки в скважину воды (воздуха) в интервале, не перекрытом НКТ, обязательный комплекс включает измерения расходомером, термометром и локатором муфт. В качестве дополнительных методов используют скважинный акустический телевизор (для определения линейных размеров и формы нарушения обсадной колонны) и толщиномер (с целью уточнения компоновки обсадной колонны и степени ее коррозии).

Интервал возможных перетоков жидкости или газа между пластами при герметичной обсадной колонне устанавливают также по результатам исследований высокочувствительным термометром, закачкой радиоактивных изотопов и методами нейтронного каротажа.

Таблица 7.9 - Изучение технического состояния фонда нефтяных и газовых скважин геофизическими методами

Задачи, решаемые геофизическими методами	Метод решения
Оценка технического состояния колонн: - определение диаметра колонны; - замер внутреннего диаметра колонны; - замер толщины колонны; - определение коррозии обсадных труб	Акустический профилометр, электромагнитный профилограф, индукционный дефектомер, гамма-дефектометрия
Оценка состояния заколонного пространства: - определение качества сцепления цементного камня	Акустическая цементометрия, гамма-дефектоскопия, шумометрия,

с колонной и породой; - уточнение плотности цементного камня и его распределения в заколонном пространстве; - обнаружение заколонных перетоков воды, нефти, газа; - контроль цементирования скважин в интервале кондуктора	термометрия
---	-------------

Контроль за ремонтно-изоляционными работами при наращивании цементного кольца за эксплуатационной колонной, кондуктором, при креплении слабо сцементированных пород и в призабойной зоне пласта осуществляют акустическим или гамма-гамма-цементомером по методике сравнительных измерений до и после проведения изоляционных работ.

Для контроля глубины спуска в скважину оборудования (НКТ, гидроперфоратора, пакеров и др.), интервала и толщины отложения парафина, положения статического и динамического уровней жидкости в колонне, состояния искусственного забоя обязательным является исследование одним из стационарных нейтронных методов - это нейтронный гамма-каротаж (НГК), нейтрон-нейтронный каротаж (ННК) или метод рассеянного гамма-излучения (РГК).

Оценку результатов ремонтных работ проводят в период дальнейшей эксплуатации скважины по характеру добываемой продукции и на основе повторных исследований после ремонтных работ.

Признаки успешного проведения ремонтных работ:

- в интервале объекта разработки - снижение или ликвидация обводненности добываемой продукции, увеличение дебита скважины;
- при исправлении негерметичности колонны - результаты испытания ее на герметичность гидроиспытанием или снижением уровня;
- при изоляции верхних вод, поступающих в скважину через нарушения в колонне или выходящих на поверхность по затрубному пространству;
- отсутствие в добываемой продукции верхних вод, выхода пластовых вод на поверхность;
- при ликвидации межпластовых перетоков - признаком устранения негерметичности заколонного пространства является восстановление геотермического градиента на термограммах, полученных при исследовании в действующей скважине или при воздействии на нее.

При переводе добываемой скважины под нагнетание обязательными являются исследования гидродинамическим расходомером и высокочувствительным термометром, которые позволяют выделить отдающие (принимавшие) интервалы и оценить степень герметичности заколонного пространства.

Одним из обязательных методов контроля цементирования следует считать испытание технического состояния скважины в интервале кондуктора.

4. Оценка коррозионного состояния и защищенности обсадных колонн скважин. Необходимость защиты от коррозии обсадных колонн скважин определяют в зависимости от допустимого уменьшения толщины стенки обсадной колонны. Цель коррозионных обследований обсадных колонн:

- оценка коррозионного состояния и скорости коррозии обсадных колонн по месторождению;
- определение параметров электрохимзащиты;
- выявление причин негерметичности обсадных колонн в процессе эксплуатации;
- контроль эффективности электрохимической защиты.

5. Аналитические расчеты проводят по результатам технологического, гидродинамического и геофизического обследования кондуктора, эксплуатационных и

обсадных колонн, цементного кольца стенок скважины и заколонного пространства.

Расчеты на прочность, связанные с оценкой состояния эксплуатационной и обсадной колонн (наряду с визуальной оценкой при технологическом обследовании), проводят с учетом анизотропии напряженного состояния пристволенной части массива горных пород и неравномерного нагружения обсадной колонны в стволе скважины.

Оценка геометрических параметров постоянной крепи (цементации) основана на использовании эмпирических зависимостей и специальных таблиц, устанавливающих допустимые значения коэффициента диаметрального зазора для определения качества крепления затрубного пространства.

Для обработки информации необходимо применять компьютеризованные технологии (программно-методические комплексы) гидродинамико-геофизических исследований скважин (ГГИС) при контроле над эксплуатацией нефтяных, газовых, газоконденсатных месторождений. Для выявления нарушения работы скважины (диагностики) с помощью компьютерных технологий по результатам ГГИС решаются следующие задачи.

- Предварительная обработка результатов измерений:
- обработка результатов градуировки скважинных модулей всех типов, в том числе градуировки датчиков на скважинах;
- оценка качества первичных материалов;
- редактирование оцифрованных диаграмм с учетом специфики способов регистрации (цифровой, аналоговый, цифроаналоговый);
- создание диаграмм по опорным точкам;
- преобразование диаграмм (масштабирование, сглаживание и т.п.).
- Текстовая и графическая визуализация результатов.

а Интерпретация:

- контроль изменения пластовых характеристик (фильтрационные коэффициенты и пластовые давления по методикам индикаторных кривых и КЕД);
- выявление межпластовых перетоков;
- обработка термограмм для расчета интервальной продуктивности, оценки дебита перетока;
- определение профиля однородности притока по расходограмме;
- определение состава заполнителя ствола в простаивающей скважине;
- оценка состава и профиля многофазного притока, его расхода и истинных параметров, структуры;
- определение расходных параметров и дебитов газожидкостного потока по методике флуктуационных изменений в скважинах, работающих в пробковом пульсирующем режиме;
- определение текущего насыщения эксплуатируемых пластов по результатам нейтронных исследований в действующих скважинах;
- обработка результатов измерений нестандартными датчиками (шумомера с построением спектральных характеристик, электромагнитного локалатора притока воды, датчика скоростного напора на основе импульсного теплового воздействия и т.п.);
- оценка состояния обсадной колонны и зоны перфорации.

Оценка текущего состояния и эффективности применяемой технологии разработки месторождения проводится на основе анализа структуры фонда скважин и показателей их эксплуатации. Регламентом РД 153-39-007-96 рекомендуется специальная форма таблицы, позволяющая представить объективную характеристику фонда скважин и составить проект (план) их санации и ликвидации с оценкой объемов работ по данным ГГИС. Дополнительно приводится фонд скважин-дублеров (водозаборные, специальные и др.).

При анализе фонда нагнетательных скважин чаще всего проводится их типизация по величине приемистости, накопленной закачки воды, изучаются данные об осложнениях в работе нагнетательных скважин.

Анализ геолого-промысловых характеристик добывающих скважин проводится с учетом технологии и рабочих агентов воздействия на пласт и призабойную зону, поскольку именно они могут явиться причиной осложнений эксплуатации скважин (коррозия НКТ и обсадных труб, возникновение межколонных, заколонных и межпластовых перетоков и т.д.).

Указанные мероприятия позволят обеспечить надежность и безопасность работы нефтепромысловых объектов в различных экосистемах, обосновать конструкции, технологию и организацию строительства и эксплуатации месторождения.

* * *

Наибольший ущерб ОПС наносится в начальный период эксплуатации месторождений нефти и газа, когда организация экологического мониторинга еще не планируется в принципе или находится в зачаточном состоянии. По набору действий мониторинг чаще всего носит бессистемный характер. Поэтому программы экологического мониторинга должны опережать стадии обустройства месторождений и продолжаться после ликвидации их инфраструктуры.

В период строительства и эксплуатации скважин необходим постоянный контроль состояния компонентов ОС при проведении следующих операций: подготовке буровых площадок и дорог, перетаскивании оборудования, вышкостроении и монтаже бурового оборудования, механическом углублении, креплении и промывке стволов скважин, вспомогательных работах, освоении скважин, их эксплуатации, простоях, авариях и браке, осложнениях, консервации, использовании в других целях, ремонтно-восстановительных и изоляционных работах, ликвидации, мониторинге последствий эксплуатации.

Приведенный перечень операций только со скважинным оборудованием свидетельствует о высокой степени его экологической опасности и необходимости введения экологического паспорта на бурение. По мнению Ю.С. Великанова и А.Н. Павлова (2001), введение такого документа позволит оценить ландшафтную (фоновую) составляющую компонентов ОС еще на проектной стадии, а также техногенную часть, представленную в сводке данных об объектах строительства и применяемых технологиях. Таким образом, реализуется параметрическая характеристика конкретной эргономической системы взаимодействия "строительный объект - природный ландшафт - человек" [11]. При этом паспортные данные создадут необходимую информационную базу, с помощью которой можно оценить деятельность вышеобозначенной эргономической системы. Особое внимание в этом документе следует уделить получению базовой информации, без которой использование материалов мониторинга крайне неэффективно, как и экологические оценки и прогнозы.

Под базовой информацией понимается свод данных о природно-климатических особенностях района, его геологическом строении, "нулевом" состоянии ОС и особенностях техногенной нагрузки, которая возникает при строительстве (на уровне ТЭО). В дальнейшем на основе базовой информации создается и корректируется система экологического мониторинга.

В современных понятиях эта система должна непрерывно совершенствоваться за счет не только применяемых методов измерения параметров, но и расширения видов мониторинга. Для принятия управленческих решений в крупных нефтяных и газовых компаниях сформированы следующие блоки ЭМ:

- мониторинг химического загрязнения атмосферы;
- геохимический мониторинг;
- геокриологический мониторинг;
- инженерно-геологический мониторинг;
- геодинамический мониторинг;
- акустический и электромагнитный мониторинг;
- мониторинг аварийных ситуаций.

Программа мониторинга должна четко определять исследования на каждом этапе

обустройства и ликвидации инфраструктуры нефтедобывающего объекта, оптимизировать перечень наблюдаемых параметров состояния ОПС и источников воздействия. Избыточный список параметров приводит к удорожанию программы, недостаток - к невозможности комплексных ОВОС и прогнозирования сценария развития природно-техногенных систем.

Требование достаточности наблюдений должно удовлетворять тенденциям современных экогеохимических исследований - оценкам превращений ЗВ в различных средах, возможностям появления более токсичных соединений и комплексов, возникновения вторичных загрязнений в различных типах ландшафтов [77].

Развитие систем экомониторинга на конкретных добывающих предприятиях наиболее оправданно в рамках единой автоматизированной информационной системы (АИС) или специализированной геоэкологической информационной системы (ГЭИС), которые интенсивно создаются и функционируют на многих предприятиях ГНК. Только на этой основе возможно эффективное управление предприятием с целью минимизации воздействия на все компоненты ОПС. Информационные системы являются также достаточно мощным инструментом при решении задач, связанных с проектированием разработки и эксплуатации месторождений, а также с обслуживанием многих технологических процессов.