

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

Институт Машиностроения

(наименование института полностью)

Кафедра «Управление промышленной и экологической безопасностью»

(наименование кафедры)

20.04.01 «Техносферная безопасность»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

Экологическая безопасность процессов и производств

(направленность (профиль))

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

на тему Исследование и разработка усовершенствованной методики
аналитического экологического контроля состояния природных вод
Куйбышевского и Саратовского водохранилищ (ФГБУ «Приволжское УГМС»
Тольяттинская СГМО)

Студент(ка)

А.В. Крайнев

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный
руководитель

Т.В. Семистенова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Консультант

Т.А. Варенцова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Руководитель программы д.п.н., профессор Л.Н. Горина

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 20 г.

Допустить к защите

Заведующий кафедрой д.п.н., профессор Л.Н. Горина

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

(личная подпись)

« » 20 г.

Тольятти 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Анализ методов контроля природных вод.....	6
1.1 Антропогенное воздействие на гидросферу.....	6
1.2 Основные физические свойства природных вод.....	8
1.3 Определение основных химических свойств природных вод.....	13
1.4 Физико-химические методы анализа загрязнения поверхностных вод.....	16
1.5 Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией пробы (ААС с ЭТА).....	20
2 Методы проведения и организации аналитического контроля	31
2.1 Информация о комплексной лаборатории мониторинга среды Филиала Тольяттинской специализированной гидрометеорологической обсерватории (КЛМС Филиала Тольяттинской СГМО).....	31
2.2 Организация аналитического контроля	37
2.3 Алгоритм определения содержания ионов металлов методом ААС с ЭТА на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915М.	49
3 Результаты исследований.....	52
3.1 Анализ результатов исследования.....	52
3.2 Патентные исследования	60
3.3 Предложение по оптимизации отбора проб воды.....	64
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	68
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	73

ВВЕДЕНИЕ

Населённые пункты всегда располагались вблизи водоёмов и использовали воду, как для питья, так и в хозяйственных целях. Наиболее опасные изменения в экологическую систему, природные комплексы, ландшафт приносят именно хозяйственная деятельность и техногенное воздействие человечества на окружающую его природную среду, именно поэтому так важно состояние водных ресурсов для человека.

Тольятти расположен на левом берегу Волги. Из поверхностных водных ресурсов на жизнь города оказывают влияние Куйбышевское и Саратовское водохранилища.

В Тольятти находится большое количество предприятий-водопользователей, оказывающих антропогенное воздействие на водный объект, так же Тольятти является крупным судоходным узлом.

В отличие от органических загрязняющих веществ, которые в поверхностных водах со временем подвергаются химическому или биохимическому разложению до простых и безопасных неорганических соединений, металлы лишь перераспределяются в водной экосистеме, переходя во взвешенные вещества и донные отложения, являясь в таких случаях источниками вторичного загрязнения воды. Это обстоятельство обусловило необходимость изучения содержания соединений металлов в поверхностных водах.

Актуальность темы исследования заключается в необходимости постоянного контроля соблюдения качества природных вод.

Целью данной работы является исследование и разработка усовершенствованного метода аналитического экологического контроля состояния природных вод Куйбышевского и Саратовского водохранилищ (ФГБУ «Приволжское УГМС» Тольяттинская СГМО).

Для достижения цели были поставлены задачи:

1. Изучить направления работы КЛМС Филиала СГМО г.о. Тольятти;
2. Ознакомиться с аналитическим контролем Куйбышевского и Саратовского водохранилища и методами анализа природных вод;
3. Освоить методику определения металлов в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии и произвести набор данных по содержанию металлов;
4. Внести предложение по улучшению организации аналитического контроля Куйбышевского и Саратовского водохранилища.

Объектом исследования является аналитический контроль КЛМС Филиала Тольяттинской СГМО.

Теоретической и методологической базами для диссертационного исследования послужили действующие актуальные нормативно-правовые документы, технические описания патентных разработок, содержащиеся в электронном доступе и представленные по адресу <http://www1.fips.ru>, относящиеся к способам и техническим устройствам для фильтрации проб природных вод.

Научная новизна исследования заключается в разработке теоретических и практических положений, совокупность которых дает системное решение задач, либо определения перспективных направлений деятельности, в том числе:

1. Рассмотрены и изучены основные методы физико-химических анализов;
2. Спроектирован и изготовлен переходник для фильтрации проб природных вод.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Разработано предложение по оптимизации отбора проб поверхностных вод, рекомендуемое к внедрению в КЛМС Филиала СГМО г.о. Тольятти.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов диссертационного исследования основывается на соответствии предложенного технического решения действующим нормативным требованиям отечественных стандартов.

Применение технического решения для оптимизации отбора проб трес поверхностных вод было рассмотрено, одобрено и принято к реализации на основании протокола совещания по итогам успешных полевых испытаний.

По проблемам, рассматриваемым в диссертации, опубликовано человек 2 научные публикации:

1. «Физико-химические методы анализа загрязнения поверхностных вод»;

2. «Аналитический контроль природных вод р. Волга (г. Тольятти)».

Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и списка использованной литературы. Основная часть исследования изложена на 77 страницах, текст иллюстрирован 14 таблицами, 20 рисунками.

1 Анализ методов контроля природных вод

1.1 Антропогенное воздействие на гидросферу

Под загрязнением водоемов понимают снижение их биосферных функций и экологического значения в результате поступления в них опасных веществ. Различают химические, биологические и физические загрязнители. Среди химических загрязнителей к наиболее распространенным относят - нефть и нефтепродукты, СПАВ (синтетические поверхностно активные вещества), пестициды, тяжелые металлы, диоксины [1]. Биологические загрязнители, например, вирусы и другие болезнетворные микроорганизмы, и физические - радиоактивные вещества, тепло и др. - наиболее опасно загрязняют воду.

Химическое загрязнение – «наиболее распространенное, стойкое и далеко распространяющееся. Оно может быть органическим (фенолы, вид нафтеновые кислоты, пестициды и др.) и неорганическим (соли, кислоты, щелочи), токсичным (мышьяк, соединения ртути, свинца, кадмия и др.) и нетоксичным. При осаждении на дно водоемов или при фильтрации в пласте вредные химические вещества сорбируются частицами пород, окисляются и восстанавливаются, выпадают в осадок и т. д., однако, как правило, полного самоочищения загрязненных вод не происходит. Очаг химического загрязнения подземных вод в сильно проницаемых грунтах может распространяться до 10 км и более» [1].

Бактериальное загрязнение выражается в появлении в воде патогенных бактерий, вирусов (до 700 видов), простейших, грибов и др. Такой вид загрязнения может считаться временным [1].

Содержание в воде радиоактивных веществ довольно опасно, даже при очень малых концентрациях, радиоактивных веществ, вызывающих радиоактивное загрязнение. Наиболее вредны «долгоживущие» радиоактивные элементы, обладающие повышенной способностью к передвижению в воде

(стронций-90, уран, радий-226, цезий и др.). Один из путей снабжения водоёмов радиоактивными элементами это сбрасывание, захоронение в них опасных радиоактивных отходов, захоронение отходов на дне и т.д. В подземные воды уран, стронций и другие элементы попадают как в результате выпадения их на поверхность земли видов в виде радиоактивных продуктов и отходов и последующего просачивания в глубь земли вместе с атмосферными осадками, так и в результате взаимодействия подземных вод с радиоактивными горными породами [2].

«Механическое загрязнение характеризуется попаданием в воду различных механических примесей (песок, шлам, ил и др.). Механические примеси могут значительно ухудшать органолептические показатели вод, а так же применительно к поверхностным водам выделяют еще их загрязнение мусором, остатками лесосплава, промышленными и бытовыми отходами, которые ухудшают качество вод, негативно влияют на условия обитания рыб, состояние экосистем. Тепловое загрязнение связано с повышением температуры вод в результате их смешивания с нагретыми поверхностными или технологическими водами. При повышении температуры происходит значительное изменение газового и химического состава вод, что ведет к активному размножению анаэробных бактерий, росту гидробионтов и выделению ядовитых газов - сероводорода, метана» [3].

Одновременно происходит загрязнение гидросферы «цветение» воды, а также ускоренное развитие микрофлоры и либо микрофауны, что способствует развитию других видов загрязнений.

К основным источникам загрязнения поверхностных вод относятся: 1) сброс в водоемы неочищенных сточных промышленных и коммунально-бытовых вод, 2) смывы ядохимикатов с поверхности земли осадками, 3) газодымовые выбросы в атмосферу, 4) утечки нефти и нефтепродуктов.

Постоянно загрязняются и подземные воды при просачивании под землей промышленных и хозяйственно-бытовых либо стоков из хранилищ, накопителей, отстойников, либо по затрубным пространствам неисправных

коммуникаций. Загрязнение подземных вод распространяется на большие расстояния от источника либо загрязнения, что создает большую опасность для питьевого водоснабжения в районе загрязнения. Загрязнение водных экосистем представляет огромную опасность для всех живых существ и в том числе для человека. Для здоровья человека неблагоприятные последствия проявляются . при использовании загрязненной воды, непосредственно при питье, а также при контакте с ней (купание, стирка и т.д.), либо в результате биологического накопления по длинным пищевым цепям типа: вода - планктон - рыбы - человек [4].

1.2 Основные физические свойства природных вод

Температура воды измеряется с помощью различных термометров (спиртового термометра в пластмассовом или деревянном защитном кожухе). В отдельных случаях удобно измерять температуру обычным термометром, опустив его в ведро или другой сосуд объемом не менее 1 л; первые показания по термометру берут спустя 5-10 минут после его погружения в воду. Запись , отсчетов ведут с максимально возможной точностью.

Прозрачность воды зависит от общего количества растворенных в ней веществ, содержания механических частиц и коллоидов. Прозрачность воды определяют в стеклянном цилиндре либо в тонкостенном стакане из бесцветного стекла, визуальную определяя её на свет, или с помощью мерного цилиндра по обычному печатному шрифту любого текста с высотой букв 3,5 мм. При визуальной оценке прозрачности природные воды разделяются на прозрачные, слегка мутные, мутные и очень мутные. Определение прозрачности воды по печатному шрифту выполняют при дневном не прямом солнечном освещении.

«Текст помещают под мерный цилиндр и постепенно запыляют видового взболтанной пробой исследуемой воды. Как только текст становится неразборчивым, высоту столба пробы воды измеряют линейкой, результат

измерения записывают в журнал с точностью до одного знака после запятой в сантиметрах. Норматив для источников хозяйственно-питьевого водоснабжения – прозрачный столб воды высотой 20,0 см, а для водоемов, используемых человеком для рекреационных и коммунальных целей видов высота должна составлять около 10,0 см» [5].

От химического состава, наличия микроорганизмов, частиц ила, глины и других примесей зависит цвет. Например, взвешенные минеральные частицы делают цвет воды сероватым, желтый цвет воде придают органические соединения, бурый или коричневый - трудно окисляемые гуминовые кислоты, закисные соли железа - зеленовато-голубой, а окисные - ржаво-бурый.

«Определение цвета воды проводят как в полевых, так и в камеральных условиях. Для этого воду наливают в тонкостенный стакан и ставят его на белый лист бумаги, цвет определяют просматривая пробу воды сверху вниз. При загрязнении вод стоками промышленных предприятий окраска может быть не типичной для естественной цветности вод» [5].

Запах воды естественного происхождения обычно связан с деятельностью бактерий, разлагающих органические вещества. Поэтому вода родников, ключей, артезианских скважин обычно не имеет определенного запаха. Застойная вода имеет специфический затхлый плесневый запах, гуминовые соединения придают водам болотный, илистый, тинистый запах, запах тухлых яиц придаёт сероводород. Фекальные и сточные воды имеют резкий гнилостный, иногда рыбный запах. Грунтовые воды и воды верховодки пахнут свежевспаханной землей либо (глина, землистый запах). Запахи искусственного происхождения называют по соответствующим запаху веществам: например, бензиновый, хлорный или неопределенный. Интенсивность запаха определяется при различной температуре, что требует использования водного термометра. Если запах ощущается при температуре пробы $+20^{\circ}\text{C}$, то его сорт интенсивность характеризуется как заметная, отчетливая или сильная, а при $+60^{\circ}\text{C}$ - как слабая, незначительная.

«Определение данной характеристики выполняют в помещении, где атмосферный воздух не имеет постороннего запаха. Для этого пробу воды (около 200 мл) подогревают и анализируют при 20°C, а затем при 40-60°. Ее сразу переливают в колбу или бутылку до половины объема, закрывают горлышко пробкой или рукой, сильно встряхивают 3-5 раза, а затем быстро производят однократное (для каждого из нескольких исследователей) определение характера и интенсивности запаха пробы воды. Питьевая вода при температуре 20°C не должна иметь привлекающего внимание запаха» [6].

«Вкус и привкус воде придают растворенные в ней соединения, газы и примеси. Различают четыре основных вида вкуса: горький, сладкий, соленый и кислый. Горький вкус связан с наличием в пробе воды сульфатов магния и натрия, сладкий и кислый - большое количество органических веществ, соленый - обусловлен растворением хлористого натрия. Привкусы - видов прочие вкусовые ощущения - более субъективны, поэтому они характеризуются не так четко. Например, вода может иметь металлический, рыбный, огуречный, мучной привкус. Определение вкуса и привкуса, а также их интенсивности выполняют только для источников питьевого водоснабжения при температурах около 20°C. В рот набирают небольшое количество воды (около 10 мл) либо и держат, не проглатывая, либо несколько минут. Воду сомнительных в санитарном отношении источников и открытых водоемов предварительно кипятят, затем остужают до указанной температуры и только после этого проводят определение вкуса и привкуса» [6].

Механический осадок характерен, в основном, для подземных вод, высачивающихся из карстовых каналов и трещин, а также для речных и других вод. Визуально отмечают состав, цвет осадка и его количество (ничтожный, незначительный, заметный, трос большой), также отмечают характер осадка.

Осадок в поверхностных водах различных водоемов определяют в прозрачном тонкостенном стакане спустя 1 час после взбалтывания пробы воды, а в воде подземных источников - спустя сутки.

1.3 Определение основных химических свойств природных вод

Наличие осадка (налета) определяется и характеризуется аналогично исследованию механического сорта осадка (см. выше).

Жесткость воды характеризуется присутствием в воде ионов кальция (Ca^{2+}) и либо магния (Mg^{2+}). В бутылку с пробой воды добавляют немного мыльного раствора и затем взбалтывают ее. Если вода жесткая, то пена почти не образуется, а в мягкой воде её будет образовываться много. Так же можно опросным методом выяснить много ли накипи образуется в бытовых чайниках, что свидетельствует о повышенной жесткости воды. Принято различать воду по жесткости на очень мягкую, мягкую, умеренно жесткую, жесткую и либо очень жесткую. Присутствие железа в воде можно определить в камеральных условиях по потемнению настоя чёрного чая или листьев брусники, а так же по окрашиванию в синий цвет раствора желтой кровяной соли, по почернению раствора танина [7].

Присутствие нефтепродуктов в воде определяется в полевых условиях визуально по образовавшимся радужным пятнам и серым пленкам на поверхности воды, по вымазанным нефтью берегам водоемов, по пленкам нефти на прибрежных растениях и различных объектах. Для определения присутствия продуктов нефти в камеральных условиях пробу воды наносят на фильтровальную бумагу или подкисляют ее слабым раствором перманганата калия. Если в образце присутствуют нефтепродукты, то после испарения нанесенной пробы на фильтровальной бумаге остаются масляные пятна, а розовый вид раствора перманганата калия теряет окраску [7].

Питьевая вода должна иметь нейтральную реакцию (рН около 7 едениц). Величина рН воды водоемов хозяйственного, питьевого, культурно-бытового назначения регламентируется в пределах 6,5 - 8,5 едениц. В большинстве природных вод водородный показатель либо соответствует этому значению и зависит от соотношения концентраций

свободного диоксида углерода и гидрокарбонат-иона. Более низкие значения рН либо могут наблюдаться в кислых человек болотных водах за счет повышенного содержания гуминовых и фульвокислот [8].

Летом при интенсивном фотосинтезе рН воды может повышаться до 9 едениц. На величину рН влияет содержание карбонатов, гидроксидов, солей, подверженных гидролизу, гуминовых веществ и сорт др. В результате происходящих в воде химических и биологических процессов потерь углекислоты, рН воды может быстро изменяться, поэтому его следует определять сразу же после отбора пробы, желательно на самом водоеме.

Оценивать величинучеловек рН можно разными способами.

Приближенное значение рН: в пробирку наливают 5 мл исследуемой . воды, приливают 0,1 мл универсального индикатора, перемешивают и по окраске раствора оценивают величину рН: розово-оранжевая - рН около 5 едениц, светло-желтая - 6, светло-зеленая - 7, зеленовато-голубая - 8. рН можно определить с помощью универсальной индикаторной бумаги, сравнивая её . окраску со шкалой. Наиболее точно значение рН можно определить на рН-метре или по шкале набора Алямовского.

Сухой остаток. Сухим остатком называют остаток, полученный после выпаривания отфильтрованной пробы воды и высушенный до постоянной . массы при $t=120^{\circ}\text{C}$. Сухой остаток характеризует содержание минеральных и частично органических примесей, образующих с пробой воды истинные и коллоидные растворы.

Окисляемость - общее количество содержащихся в воде восстановителей (неорганических и органических), реагирующих с сильными окислителями (например, дихроматом, перманганатом и др.). Результаты определения окисляемости видов одной и той же воды с помощью различных окислителей обычно неоднозначны из-за неодинаковой степени окисления , веществ, присутствующих в воде. Это зависит от свойств окислителя, его концентрации, температуры, рН воды и т.п. Вместо термина «окисляемость» . часто используется термин «потребление кислорода» [8].

Все методы определения окисляемости условны, а получаемые результаты сравнимы только в том случае, когда точно соблюдаются все условия проведения анализа. Результаты определения окисляемости приводят в миллиграммах кислорода на 1 л воды (мг кислорода/л). Наиболее полное окисление достигается дихроматом калия, поэтому дихроматную окисляемость нередко называют «химическим потреблением кислорода» (ХПК). Это основной способ определения окисляемости. Большинство соединений окисляется при этом на 95 - 100%. Нормативы ХПК воды водоемов хозяйственно-питьевого водопользования - 15 мг кислорода/л, культурно-бытового - 30 мг кислорода /л. Дихроматный метод недоступен для школ из-за отсутствия соответствующих реактивов. Более доступным является перманганатный метод (метод Кубеля). Перманганат как окислитель может окислять как в кислой, так и в щелочной средах. При малом содержании хлоридов окисление ведут трос в кислой среде, при повышенном (более 300 мг/л хлорид-ионов) - в щелочной [8].

«Биохимическое потребление кислорода (БПК) - это количество кислорода (мг), требуемое для окисления находящихся в 1 л пробы воды органических веществ в аэробных условиях при 20°C в результате протекающих в воде биохимических процессов за определенный человек период времени (ВПК за 3, 5, 10, 20 суток человек и т. д.)» [8].

В аналитической практике чаще всего определяют БПК₅.

«Величина полнейшего ВПК регламентируется в зависимости человек от категории водоема: не более 3 мг кислорода/л для человек водоемов хозяйственно-питьевого водопользования и не более 6 мг кислорода/л для водоемов культурного водопользования хозяйственно-бытового человек» [9].

Среди различных методов определения БПК наиболее распространенным является определение по разности содержания растворенного кислорода до и после инкубации при стандартных анаэробных условиях. В показатель величины ВПК не входит расход кислорода на нитрификацию. Для подавления этого процесса в пробу воды можно ввести вещества, ингибирующие

нитрифицирующие микроорганизмы и не влияющие на микроорганизмы, осуществляющие основные биохимические процессы (например, этилентиокарбомид), из расчета 1 мл 0,05 % раствора на 1 л исследуемой воды [9].

1.4 Физико-химические методы анализа загрязнения поверхностных вод

Физико-химические методы анализа основаны на проведении реакций, конец которых определяется с помощью приборов. Известно несколько десятков физико-химических методов анализа.

В таблице 1 представлены важнейшие физико-химические методы анализа.

Таблица 1 – Методы физико-химического анализа вод

Методы анализа воды	Используемые при анализе показатели
Фотометрический	азот нитритный; азот нитратный; азот общий; фосфаты и полифосфаты (в пересчете на фосфор); фосфор общий; формальдегиды; железо общее; метанол; цветность
Экстракционно-фотометрический	анионные синтетические поверхностно-активные вещества (аСПАВ); хром (VI); хром общий; фенолы; сульфиды и сероводород
Гравиметрический	взвешенные вещества; сухие и прокаленные остатки
Титриметрический	хлориды; сульфаты; бихроматная окисляемость (ХПК); жесткость общая некарбонатная; кальций; гидрокарбонаты
Йодометрический	кислород растворенный
Скляночный	биохимическое потребление кислорода на 5-е сутки (БПК 5)
ИК-спектрофотометрический	нефтепродукты (растворенные в воде)
Атомно-абсорбционный	растворенные формы металлов (медь, цинк, свинец, кадмий, алюминий, никель, хром общий, титан, железо общее)
Потенциометрический	водородный показатель (рН); удельная

	электрическая проводимость
Органолептический	прозрачность; запах

Стоит подробнее человек рассмотреть некоторые из методов анализа:

Потенциометрический анализ - метод определения различных физико-химических величин, основанный на измерении электродвижущих сил (ЭДС) обратимых гальванических элементов. Иначе говоря, зависимость равновесного потенциала электрода от активности концентраций определяемого иона, описываемая уравнением Нернста. Широко применяют потенциометрию в аналитической химии для определения концентрации веществ в растворах (потенциометрическое титрование), для измерения рН.

Титриметрический анализ – метод количественного/массового анализа, который часто используется в аналитической химии, основанный на измерении объема сорта раствора реактива с точно известной концентрацией, расходуемого сорта для реакции с определяемым веществом.

«Гравиметрический анализ (весовой анализ) – один из важнейших методов количественного либо химического анализа, человек в котором взвешивание является не только начальной, но человек и конечной стадией определения. Гравиметрический анализ основан на законе человек сохранения массы сорта веществ при химических превращениях. Измерительным прибором . служат аналитические весы» [8].

Спектральные методы:

Среди современных методов физико-химических анализов все большее распространение приобретает спектроскопия, которая позволяет получить наиболее полную информацию о важнейших свойствах продукта. Спектральные методы исследования основаны на использовании явления поглощения (или испускания) электромагнитного излучения атомами или молекулами анализируемого вещества. Спектральный анализ используется . для определения разнообразных органических соединений, а также минеральных элементов с концентрацией $10^{-2} - 10^{-6}$ моля [10].

Спектральные методы предоставляют широкие возможности для

наблюдения и исследования соответствующих аналитических сигналов видов в различных областях электромагнитного спектра – видов рентгеновское излучение, ультрафиолетовое (УФ) излучение, видов видимый свет; инфракрасное (ИК), а также микро- и радиоволновое излучение.

Спектроскопию условно можно разделить на эмиссионную и абсорбционную.

«Эмиссионная спектроскопия исследует излучательную способность вещества. Испускание энергии связано с предварительным термическим и энергетическим возбуждением атомов, когда электроны при поглощении энергии переходят с основного энергетического уровня на более высокий уровень» [11].

«Абсорбционная спектроскопия исследует поглощательную способность вещества. При этом анализируемую пробу помещают между источником электромагнитного излучения с определенным диапазоном частот и спектрометром. Спектрометр измеряет интенсивность света, прошедшего через пробу, в сравнении с источником первоначального излучения при заданной длине волны» [11].

«Фотометрия - метод количественного анализа основанный на способности определяемого вещества, компонента смеси или их окрашенных форм поглощать электромагнитное излучение оптического диапазона. Способность к поглощению зависит либо от цветности исследуемого вещества. Цветность определяется электронным строением молекулы, обычно ее связывают с наличием в молекуле так называемых хромофорных групп, обуславливающих поглощение электромагнитного излучения веществом в видимой и УФ-областях спектра» [12].

Полная схема исполнения фотометрического определения едина и включает следующие стадии:

- подготовку пробы и переведения определяемого вещества или компонента в раствор, в реакционноспособную, в зависимости от химизма аналитической реакции форму;

- получение окрашенной аналитической сорт формы определяемого сорт вещества в результате проведения цветной реакции при оптимальных условиях, обеспечивающих её избирательность и чувствительность;

- измерение светопоглощающей способности аналитической формы, т.е. вид регистрация аналитического сигнала при определенных условиях, отвечающих его локализации и наибольшей интенсивности.

Промышленностью выпускаются различные приборы молекулярно-абсорбционной спектрометрии – колориметры, фотометры, фотоэлектроколориметры, спектрофотометры и т.д., в которых установлены различные комбинации источников света, монохроматизаторов и человек рецепторов. Приборы можночеловек классифицировать следующим образом:

- по способу монохроматизации лучистого потока – спектрофотометры, т.е. приборы с призмным или решеточным сорт монохроматором, позволяющие достигать высокой степени монохроматизации рабочего излучения; фотоэлектроколориметры, т.е. приборы, в которых монохроматизация достигается с помощью светофильтров;

- по способу измерения – однолучевые с прямой схемой измерения (прямопоказывающие) и двухлучевые с компенсационной схемой;

- по способу регистрации измерений – регистрирующие и неригистрирующие.

В настоящее время применение автоматизированного, управляемого микропроцессором фотометра расширяет возможности спектрофотометрии: позволяет проводить измерения большого количества образцов при различных длинах волн через различные интервалы времени.

Атомная спектроскопия. В атомной спектроскопии вещества исследуют, переводя их в состояние атомного пара . Различают атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) или газообразное состояние – атомно-эмиссионная спектроскопию (АЭС).

«В атомно-абсорбционной спектроскопии для возбуждения атомов

используют тепловую энергию. Распыляя образец в пламени, соединения переводят в атомный пар (атомизация). Большинство атомов возбуждаясь, переходит на более высокий энергетический уровень. При обратном переходе происходит выделение энергии. В процессе облучения атомов исследуемого элемента, находящихся в видов состоянии пара, линейчатым излучением того же самого элемента в возбужденном состоянии происходит резонансное поглощение. Этот процесс сопровождается уменьшением интенсивности линейчатого излучения. Измеряемое поглощение является мерой концентрации свободных атомов образца» [12].

В атомно-эмиссионной спектроскопии возбуждения происходят при помощи электрических зарядов. При этом создаются высокие температуры, благодаря которым большинство атомов переходит в возбужденное состояние. Поглощение энергии этими атомами невозможно, поэтому происходит эмиссия (испускание) фотонов возбужденных атомов [13].

Определение элементов в большинстве случаев человек – металлов в атомной спектроскопии проводят чувствительным селективным методом при человек длине волны, характерной для каждого элемента.

Пределы обнаружения элементов методом атомной спектроскопии достигают $10^{-12} - 10^{-14}$ г [12].

Метод атомной спектроскопии находит широкое применение в химии, биохимии, человек экологии и др., а также в анализе различных видов сырья и пищевых продуктов. Метод позволяет человек определить около 70 различных сорт элементов; используется для одновременного определения большого числа элементов (многоэлементный анализ); для серийного анализа, благодаря высокой чувствительности и скорости.

1.5 Атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией пробы (ААС с ЭТА)

Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) — распространённый в

аналитической химии инструментальный метод количественного элементного анализа (современные методики атомно-абсорбционного определения позволяют определить содержание почти 70 элементов Периодической системы сортированы по атомным спектрам поглощения (абсорбции) для определения содержания металлов в растворах их солей: в природных и сточных водах, в растворах-минерализатах, технологических и прочих растворах).

«Прибором для ААС служит атомно-абсорбционный спектрометр, основными элементами которого являются источник света, атолизатор, спектральный прибор и электронная система. Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе» [13].

«Впервые спектральные линии поглощения атомов были обнаружены при изучении спектра Солнца в начале XIX века английским врачом и химиком Уильямом Волластоном, а затем и немецким физиком Иосифом Фраунгофером. Связь между видами спектров атомного поглощения и испускания и химическим составом нагретого газа была установлена немецкими учёными Робертом Бунзеном и Густавом Кирхгофом в 1859—1861 годах. С того времени спектры испускания (эмиссии) атомов стали широко применять в качественном и количественном определении элементов ПСХЭ в пробах разного состава и агрегатного состояния» [14].

Спектры поглощения (абсорбции) атомов в аналитических целях стали применять с 1930—1940-х годов для идентификации некоторых элементов в атмосферах звёзд, а также для определения содержания ртути в различных пробах и атмосфере помещений, однако они не были широко распространены в связи с тем, что отсутствовала удобная и высокочувствительная схема измерения.

«В 1955 году британско-австралийский физик Алан Уолш предложил простой и легко осуществимый на практике способ количественного

определения содержания элементов в растворах, распыляемых в пламя ацетилен—воздух, по поглощению излучения атомных линий от специальных селективных ламп. Этот способ, лежащий в основе аналитического метода атомно-абсорбционной спектрометрии, предопределил развитие метода в дальнейшем. В 1962 году основанная Уолшем фирма Techtron выпустила первый в мире серийный атомно-абсорбционный спектрометр АА-2. В качестве атомизатора вначале служило пламя, однако в 1960-х годах Борис Львов и Ганс Массман предложили использовать графитовую печь, которые для ААС человек впоследствии стали производить в промышленности» [14].

Атомно-абсорбционный спектрометр. Приборы для атомно-абсорбционного анализа — атомно-абсорбционные спектрометры. Они представляют собой прецизионные высокоавтоматизированные устройства, которые обеспечивают воспроизводимость условий измерений, автоматическое введение проб и регистрацию результатов измерения.

Основными элементами данного устройства являются: источник света, излучающий характерную узкую спектральную линию анализируемого вещества; атомизатор для перевода данного вещества в атомный пар; спектральный прибор для выделения характерной аналитической линии вещества и электронная система, необходимая для детектирования, усиления и обработки аналитического сигнала поглощения.

Определение содержания элемента в пробе проводят с использованием экспериментально установленной функциональной зависимости (градуировочной функции) между аналитическим сигналом (абсорбция, оптическая плотность) и концентрацией элемента в образце сравнения. Градуировочная функция может представлять собой либо математическую формулу, либо график.

«Основными требованиями к источникам излучения, применяемым в атомно-абсорбционной спектрометрии, являются их узкополосность, высокая стабильность по частоте и интенсивности, высокая интенсивность резонансных линий, низкий уровень шумов, отсутствие сплошного фонового излучения,

отсутствие спектральных наложений на резонансную линию и незначительное её самопоглощение, минимальное время установления рабочего режима и минимальный размер тела свечения (для фокусировки прибора в узких аналитических зонах)» [13].

Существует несколько видов источников света. Наиболее часто применяют лампы с полым катодом, безэлектродные лампы и настраиваемые лазеры.

Лампа с полым катодом состоит из полого катода цилиндрической формы, рядом с которым находится вольфрамовая проволока — анод. Сама лампа представляет собой цилиндрический стеклянный баллон, который наполнен инертным газом. Катод лампы изготовлен из определяемого в ходе анализа элемента или его сплава. Свет необходимой длины волны, поглощаемый в атомизаторе атомами определяемого элемента, в результате излучается. Наибольшая длина волны определяется линией Cs — 852 нм, наименьшая — линией As — 193,7 нм; более короткие волны в атомно-абсорбционном анализе не используют из-за сильного поглощения их кислородом воздуха [13].

«Внутри безэлектродной вид лампы с помощью катушки, по которой , проходит ток высокой частоты, создается сильное электромагнитное поле. В это поле помещается маленькая кварцевая трос ампула, содержащая летучее соединение определяемого вещества. Принцип действия аналогичен принципу лампы с полым катодом. Основной недостаток такого вида источника света — необходимость в дополнительном устройстве для питания — высокочастотном генераторе» [13].

Настраиваемые лазеры в качестве источников излучения стали применять с 1974 года. Их применение позволяет обойтись без большого набора ламп, так как один такой лазер можно использовать для всех элементов, , однако широкому его использованию препятствует дороговизна.

Атомно-абсорбционный метод анализа основан на поглощении излучения оптического диапазона свободными атомами. В связи с тем, что в оптическом диапазоне, соответствующем энергиям валентных электронов, свободные .

атомы и многоатомные частицы дают различные спектры. Поэтому важной предпосылкой АА определений является перевод определяемого вещества в атомный пар. Для этого используется источник высокой температуры — атоизатор [12].

Используются два основных метода атомизации на практике:

пламенный

электротермический (непламенный).

В пламенной атомизации источником высокой температуры служит пламя. Атоизатор представляет собой горелку, в которую непрерывно подаются горючие газы в смеси с окислителями. В атоизатор с помощью форсунки-распылителя подаётся анализируемый раствор. Наиболее распространёнными в атомной абсорбции являются следующие составы смесей:

светильный газ—воздух: пламя с температурой в интервале 1500—1800 °С;

ацетилен—воздух: пламя с температурой до 2200—2300 °С (зависит от соотношения потоков ацетилен—воздух);

ацетилен—закись азота: высокотемпературное пламя (до 2900 °С).

«Воздушно-ацетиленовое пламя применяют для определения щелочных и щелочноземельных металлов, а также Cr, Fe, Co, Ni, Mg, Mo, Sr и благородных того металлов. Такое вид пламя обладает высокой прозрачностью в области длин волн более 200 нм, слабой собственной эмиссией и обеспечивает высокую эффективность атомизации более 30 элементов. Частично ионизируются в нём только щелочные металлы. Пламя ацетилена и оксида азота (I) имеет гораздо, большую температуру, так как закись азота является термодинамически неустойчивым соединением. В пламени оно быстро распадается, высвобождая значительную дополнительную энергию, в то время как при сгорании воздушно-ацетиленовой смеси часть тепла расходуется на нагрев азота до температуры пламени» [15].

«Пламя ацетилена и N₂O отличается высокой прозрачностью во всем

интервале длин волн, используемых в атомно-абсорбционном анализе (190—850 нм). Основными его недостатками являются сильное собственное свечение и высокая степень ионизации ряда элементов. Эти два вида пламени совместно позволяют определить около 70 элементов, когда другие типы газовых смесей имеют более узкое применение. Например, воздушно-пропановое пламя используется, как правило, только для определения щелочных металлов, Cd, Cu, Ag и Zn» [15].

Метод электротермической атомизации был разработан Борисом Львовым, который в 1959 году сконструировал первый непламенный атомизатор — графитовую кювету, а в 1961 году опубликовал данные о её аналитических возможностях. Данный метод характеризуется тем, что атомизатором служит графитовая печь (трубка, длиной 50 мм и внутренним диаметром 4—5 мм), которая нагревается электрическим током большой силы. Анализируемое вещество вводится на торец графитового электрода, который после высушивания нанесённой капли подаётся в предварительно нагретую графитовую печь через коническое отверстие в её стенке. В момент когда электрод соприкасается с трубкой происходит дополнительный разогрев электрода мощным дуговым разрядом, зажигаемым между внешним концом введённого в печь электрода с пробой и вспомогательным электродом. В итоге внутри печи происходит эффективная атомизация вещества. Для того чтобы предотвратить быстрое выгорание графита, необходимо трубку поместить в атмосферу инертного газа (аргона высокой чистоты). Позже Ганс Массман упростил конструкцию графитовой печи: его графитовый трубчатый атомизатор представляет собой открытый с обоих концов цилиндр длиной 40 мм с внутренним диаметром 6 мм и толщиной стенок не более 1,5 мм, а в центре атомизатора — отверстие для ввода анализируемого вещества.

Принципиальное различие между графитовой кюветой Львова и печью Массмана заключается в том, что в конструкции Львова испарение вещества с подставного электрода осуществляется в уже нагретую до необходимой

температуры полости, а в печи Массмана проба размещается на стенке, холодной трубки, и последующее её испарение происходит по мере нарастания температуры стенок. Это привело к определённому кризису в применении электротермических атомизаторов в 1970-х годах. Из-за сильного влияния состава проб на результаты определений при использовании графитовой печи, Массмана наблюдалась отчётливая тенденция устранить или ослабить этот недостаток. Однако в 1977 году Борис Львов усовершенствовал графитовую печь. В его новой конструкции испарение проб в печь происходило с платформы, которая получила название «платформа Львова». Максимальная рабочая температура при непламенном методе атомизации — в интервале от 2600 до 2700 °С [16].

Для проведения анализа атомно-абсорбционной спектрометрией выполняют следующие операции :

Проводят пробоотбор вид (отбирают часть вещества от объекта анализа, которая максимально полно отражает его химический состав).

От твёрдой пробы отбирают определённую навеску, растворяют её в подходящих растворителях с целью перевода изучаемого элемента в раствор. От жидкой пробы отбирают фиксированную аликвоту и подготавливают рабочий раствор для анализа по тем же принципам.

Готовят серию рабочих градуировочных растворов, охватывающих необходимый диапазон градуировочного графика.

Подготавливают к работе атомно-абсорбционный спектрометр для регистрации сигнала в оптимальных условиях абсорбции изучаемого элемента.

Вводят анализируемое вещество в атомизатор, создают поглощающий слой атомного пара и производят измерение аналитического сигнала.

Последовательно вводя в атомизатор градуировочные растворы, либо получают градуировочную характеристику человек (функциональную зависимость между аналитическим сигналом и концентрацией элемента в градуировочном растворе).

С её использованием определяют концентрацию изучаемого элемента в растворе пробы и в исходной пробе.

В анализе практически любого технического или природного объекта применяют методы атомно-абсорбционной спектрометрии. Современные методики АА определения позволяют определить содержание почти 70 элементов Периодической системы. Из технических объектов методами атомно-абсорбционной спектрометрии анализируют металлы, сплавы, продукты гидрометаллургической переработки руд и так далее. Например, в золоте определяют содержание серебра, свинца и меди, в почвах, удобрениях, растениях — цинк, железо, магний, медь и другие элементы. Данный метод часто используют в либо клинических и различных биологических анализах (кровь, сыворотка крови и другие) на определение свинца, ртути и висмута.

Метод определения основан на измерении резонансного поглощения света источника излучения свободными атомами определяемых элементов, образующимися в графитовой кювете спектрометра МГА-915 (МГА-915М) при введении в нее анализируемой пробы с последующим количественным преобразованием сигнала абсорбции в значение массы элемента с помощью предварительно установленной градуировочной характеристики с последующим вычислением массовой концентрации (методика выполнения измерения М 01-53-2013 «Измерение массовой концентрации металлов в пробах природных (поверхностных) вод» [15].

«При подготовке к выполнению измерений должны быть проведены следующие процедуры: отбор и подготовка проб к анализу, приготовление вспомогательных и градуировочных растворов, подготовка спектрометра к работе, подготовка графитовой кюветы, проверка чистоты химических реактивов вид (раствор разбавления, матричные модификаторы), градуировка спектрометра и проверка ее приемлемости» [15].

Отбор проб воды производится по ГОСТ 17.1.5.05-85¹. Объем отбираемой пробы составляет не менее 250 см³. Пробы воды отбирают в чистые полиэтиленовые, полипропиленовые или фторопластовые бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой.

После отбора пробы как можно быстрее (не позже 4 ч) фильтруют через мембранные фильтры 0,45 мкм, отбрасывая первые порции фильтрата (не менее 50 см³). Перед применением мембранные фильтры очищают кипячением в течение 10 мин в растворе азотной кислоты и затем промывают бидистиллированной водой до нейтральной реакции.

Фильтрат сразу же консервируют путем подкисления концентрированной азотной кислотой квалификации ос.ч. из расчета 3 человек см³ кислоты на 1 дм³ воды и контролируют значение рН. Если значение рН пробы превышает 2 (контроль по универсальному индикатору), то продолжают добавлять азотную кислоту до достижения значения $\text{pH} \leq 2$.

«Профильтрованные и законсервированные пробы помещают в плотно закрывающиеся полиэтиленовые (полипропиленовые) или фторопластовые бутылки и хранят до анализа не более 1 недели; при хранении в холодильнике срок может быть увеличен до 1 месяца» [15].

При отборе и обработке проб следует полностью исключить контакт пробы с металлическими и резиновыми поверхностями.

Подготовка спектрометра к работе осуществляется в соответствии с руководством по эксплуатации (РЭ).

Приступая к работе, следует провести отжиг графитовой кюветы, т.е. осуществить измерительный цикл при выбранных условиях определения элемента без ввода пробы. Это необходимо для того, чтобы убедиться в отсутствии загрязнения кюветы определяемым элементом и при наличии загрязнения устранить его.

¹ «Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков».

Процедуру отжига проводят до тех пор, либо пока значение регистрируемого интегрального аналитического сигнала абсорбции не опустится ниже 0,01 для всех элементов.

Если серией из сорт 5-7 отжигов не удастся добиться снижения аналитического сигнала до указанного уровня, то необходимо , заменить кювету.

Отжиг необходимо проводить также в следующих случаях:

- после замены графитовой кюветы;
- при переходе от определения одного элемента к другому;
- если при проведении измерений имел место более чем 10-15 - ти минутный перерыв;
- при переходе от проб с высоким содержанием к пробам с более низким содержанием определяемого элемента;
- после ввода человек пробы с человек содержанием элемента, превышающим человек верхнюю границу диапазона используемой градуировочной характеристики.

Градуировочная характеристика представляет собой зависимость интегрального аналитического сигнала абсорбциилибо от массы элемента.

«Регистрация значений аналитического сигнала от различных масс элемента достигается путем введения соответствующих объемов градуировочного , раствора этого элемента в графитовую кювету спектрометра с последующим проведением измерительного цикла. Рекомендуемые объемы градуировочных растворов составляют 10, 20 и 40 мм³» [15].

Алгоритм проведения градуировки спектрометра заключается в следующем: в графитовую кювету спектрометра с помощью дозатора или автосемплера вносят 10 мм³ градуировочного раствора, запускают измерительный цикл и регистрируют аналитический сигнал. Процедуру повторяют не менее четырех раз.

Используя программное обеспечение к спектрометру, рассчитывают среднее арифметическое значение аналитического сигнала для данной группы

измерений и относительное среднее квадратическое (стандартное) отклонение (далее - ОСКО) полученных значений, которое не должно превышать 6%. Если это условие не соблюдается, то необходимо выявить и устранить причины нестабильности аналитического сигнала и повторить цикл измерений. Регистрация и обработка аналитического сигнала для объемов градуировочного раствора 20 и 40 мм³ осуществляется аналогично.

В таблице 2 представлены рекомендуемые значения массовой концентрации градуировочных видов растворов для каждого элемента.

Таблица 2 - Рекомендуемые значения массовой концентрации градуировочных растворов

Элемент	Массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/дм ³
Be	0,5
Li, Zn (213,9 нм)	2
Cd, Sr	1
Ag, Cr, Mn	5
As, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Al (309,3 нм)	10
Se	20
Ba, Ti, Fe	50
Al (257,4 нм)	100
Zn (307,6 нм)	1000

В качестве аналитического сигнала нулевой точки (масса соответствующего элемента равна нулю) берут усредненный аналитический сигнал, получаемый от пустой кюветы после достижения приемлемого уровня выходного сигнала. Оценку значения СКО для нулевой точки не проводят.

Массу элемента (М, мкг), вычисляют по формуле 1

$$M = V \cdot C , \quad (1)$$

где С - массовая концентрация градуировочного раствора, мкг/дм³;

V - объем раствора для градуировки, введенный в кювету, мм³.

«Проверку приемлемости градуировочной характеристики проводят непосредственно после ее установления. Проверка состоит в нахождении массовой концентрации определяемого элемента при вводе в графитовую кювету спектрометра 15, 20 или 25 мм³ градуировочного раствора. Процедуру повторяют не менее трех раз» [15].

Для расчёта средне арифметического значения из всех найденных значений массовой концентрации элемента и их относительное среднее квадратическое отклонение используют программное обеспечение для спектрометра. Градуировочная характеристика признается приемлемой, если

- ОСКО не превышает 6%;

- расхождение между найденным среднеарифметическим значением , массовой концентрации градуировочного раствора для соответствующего , элемента и его фактическим значением не превышает 10%.

«Каждый раз перед началом анализа проб проводят контроль стабильности градуировочной характеристики, а также после каждых 15 - 20 измерительных циклов. В качестве образца для контроля используют раствор элемента массовой концентрации, приведенной в таблице 2. Допускается использование растворов других концентраций при условии, что масса элемента в дозируемом объеме соответствует диапазону масс для градуировочной характеристики» [15].

Раствор для контроля объемом от 10 до 40 мм³ вводят в графитовую кювету спектрометра, проводят измерительный цикл, регистрируя массовую концентрацию определяемого элемента. Процедуру повторяют не менее трех раз.

При помощи программного обеспечения для спектрометра, рассчитывают среднее арифметическое значение массовой концентрации элемента для всех измерений и относительное среднее квадратическое отклонение полученных значений. Градуировочная характеристика признается стабильной, если:

- ОСКО не превышает 6%;
- расхождение между найденным среднеарифметическим значением массовой концентрации контрольного раствора для соответствующего элемента и его фактическим значением не превышает 12%.

В этом случае градуировочная характеристика может быть использована для проведения дальнейших измерений проб. Если указанные условия не выполняются, необходимо заново приготовить раствор для контроля и повторить описанную проверку.

«Результаты повторного контроля стабильности градуировочной характеристики считают окончательными. В этом случае находят и устраняют причины (например, износ графитовой кюветы), после чего вновь проводят градуировку спектрометра. Результаты, полученные после предыдущего , контроля стабильности, считаются сомнительными, и анализ проб, проведенный в этот период, повторяют» [15].

2 Методы проведения и организации аналитического контроля

2.1 Информация о комплексной лаборатории мониторинга среды Филиала Тольяттинской специализированной гидрометеорологической обсерватории (КЛМС Филиала Тольяттинской СГМО)

В 1951 году в связи с началом грандиозного строительства Куйбышевской (ныне Жигулёвской) ГЭС с целью обеспечения стройки гидрологической и метеоинформацией в посёлке Комсомольский (ныне район города Тольятти) было организовано гидрометеорологическое бюро. Основная задача гидрометбюро заключалась в обеспечении строительства качественными гидрометеорологическими прогнозами, а также своевременными предупреждениями об ожидаемых опасных явлениях. В 1955 году строительство ГЭС завершилось, изменились задачи гидрометеорологического обеспечения этого крупного объекта экономики, и в 1956г. бюро было преобразовано в Комсомольскую (ныне Тольяттинскую) гидрометеорологическую обсерваторию.

Обсерватория расположена на границе между двумя рукотворными морями – Куйбышевским и Саратовским водохранилищами. На базе обсерватории впервые в мире так подробно изучались водоемы нового типа – водохранилища, проводилось изучение уровня режима, притока и стока воды, водного баланса, термического и ледового режима, химического состава воды, волновых явлений и переформирования берегов, микроклимата и региональных синоптических процессов, определяющих микроклимат водохранилища и прилегающей к нему местности. С 1975г. начаты работы по мониторингу загрязнения атмосферы в городах Тольятти и Жигулевск.

Обсерватория имеет широкую сеть наблюдений, в состав которой входят метеорологическая станция, расположенная в Тольятти, метеорологический пост Сосновый Солонец, 4 озерных гидрологических поста, 7 постов наблюдения за загрязнением атмосферного воздуха в Тольятти и 1 ПНЗ в

Жигулевске, комплексная лаборатория по мониторингу загрязнения окружающей среды и лаборатория гидробиологии.

Специалистами Тольяттинской гидрометобсерватории проводится значительный объем работ по изучению уровня, волнового, ледового, температурного, химического и биологического режимов водохранилищ, осуществляется составление прогнозов погоды, штормпредупреждений об опасных и неблагоприятных гидрометеорологических явлениях, а также выпускаются специализированные прогнозы погоды и волнения по Куйбышевскому и Саратовскому водохранилищам для обеспечения речного транспорта в период навигации.

Обсерватория располагает 5 единицами флота: э/с «Витязь», НИС «Росгидромет-06», судно на воздушной подушке «Пегас», аэролодка «Пиранья», мотолодка «Альбатрос», которые активно используются при проведении экспедиционных работ на водохранилищах. Общая штатная численность сотрудников – более 80 человек.

В рамках ФАИП за счет средств федерального бюджета на проведение проектно – изыскательских работ (2,8 млн. руб.) в 2012 году был выполнен проект на строительство нового лабораторно – производственного корпуса четырех этажного здания площадью 510,1 кв. м для Тольяттинской СГМО. В 2013 году началось возведение здания лабораторно – производственного корпуса, на которое было выделено из федерального бюджета 31,5 млн. руб. В 2014 году были завершены строительные и отделочные работы, осуществлено подключение к тепловым сетям и электроснабжению, новое здание соединено крытым переходом с существующим зданием обсерватории. В 2015 году проводились монтаж и пуско – наладка оборудования, систем вентиляции и сигнализации, завершались работы по благоустройству территории. Разрешение мэрии г.о. Тольятти на ввод объекта в эксплуатацию получено в марте 2016 года, 30 марта 2016 г. издан приказ ФГБУ «Приволжское УГМС» о вводе объекта в эксплуатацию.

Лабораторно – производственный корпус оснащен новой мебелью,

установлено специально закупленное современное оборудование, установлена система кондиционирования. В новом корпусе созданы комфортные условия для работы персонала комплексной лаборатории по мониторингу загрязнения окружающей среды и лаборатории гидробиологии.

Гидрометеорологическая обсерватория работает в тесном контакте с мэрией г.о. Тольятти, значительный объем работ проводится специалистами обсерватории по заказам муниципалитета. В последние годы на территории г. о. Тольятти проводились новые виды исследования различных компонентов природной среды: гидробиологическое обследование городских водных объектов и прибрежных зон, обследование почв территории на предмет химического и радиоактивного загрязнения, по результатам которого составлены электронные экологические карты, обследование загрязнения снежного покрова городской территории с составлением Атласа картограмм.

Тольяттинская гидрометобсерватория была и остаётся одной из крупнейших и специализированных гидрометобсерваторий на Волжско-Камском каскаде водохранилищ.

Систематические наблюдения за химическим составом воды на водохранилищах Средней Волги впервые проведены в 1966-ом году, непрерывно они ведутся с 1968 г.

С формированием Единой государственной сети гидрохимического мониторинга на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах начиная с 1968 года гидрометобсерватория приступила к исследовательской работе по изучению состава Куйбышевского и Саратовского водохранилищ. Были открыты 6 пунктов гидрохимического мониторинга, составлены первые программы гидрохимических наблюдений, оформлена техническая документация – Паспорта пунктов наблюдения: Зеленодольск, Чистополь, Ульяновск, Тольятти, Самара, Сызрань [4].

С момента своего образования лаборатория не только успешно выполняла программу наблюдений по Ведомственному Заданию, но участвовала в выполнении ряда значимых работ специального назначения, в т.ч.:

1. В 1996-ом году выполнено обследование с целью уточнения и детализации уровня радиационного загрязнения вод Черемшанского залива. Впервые в работе кроме наземного и водного транспорта, был использован аэромоторплан.

2. В 2003 году для ОАО «АвтоВАЗ» была проведена работа по сравнительному анализу степени химического загрязнения снежного покрова на городской территории и промплощадке ОАО «АвтоВАЗ» с целью выяснения накопления вредных примесей в снежном покрове при промышленном производстве.

3. С 2004 г. сетевым подразделениям Росгидромета поручено исследование грунта, дополнительно к исследованиям поверхностного и придонного слоев воды на участках, где расположены крупные промышленные центры Ульяновск, Тольятти, Самара, Сызрань.

4. В 1998-ом и 2006-ом г.г. было проведено исследование загрязнения снежного покрова на территории г.о. Тольятти. Составлены карты химического загрязнения по 15 показателям.

5. В 2007-2009 г.г. сотрудники КЛМС и ЛГБ приняли участие в работе по заказу Министерства природных ресурсов Самарской области «Проведение регулярного контроля транзитного переноса загрязняющих веществ с поверхностными водами через Самарскую область».

6. В 2008-2009 г.г. по заказу мэрии г. о. Тольятти проведены комплексные обследования внутригородских озер, прибрежной зоны в период «цветения воды».

«Работа по гидрохимическому мониторингу проводится на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах в 16 пунктах, 26 створах, на 38 вертикалях от г. Зеленодольск (Республика Татарстан) до г. Балаково (Саратовская область). Наблюдения проводятся по 45 гидрохимическим показателям. За год отбирается 331 проба воды, выполняется более 10 тысяч определений. Так же лаборатория проводит локальный мониторинг поверхностных вод для предприятий-водопользователей.

В течение года специалисты лаборатории осуществляют маршрутные выезды по жалобам жителей, участвуют в расследовании фактов аварийных сбросов (выбросов)» [17].

В таблицах 3, 4 указаны выполняемые анализы в химической лаборатории Тольяттинской СГМО на содержание химических элементов в пробах воды и их ПДК.

Таблица 3 – ПДК загрязняющих веществ в водных объектах рыбохозяйственного назначения

Наименование вещества, единица измерения	ПДК
Сульфаты, мг/дм ³	100
Сероводород и сульфиды, мкг/дм ³	3
Жесткость, ммоль/дм ³	10,00
Кальций, мг/дм ³	180,0
Взвешенные вещества, мг/дм ³	0,75+фон
Кислород растворенный, мг/дм ³	4,0 зима 6,0 лето
БПК 5, мг/дм ³	2,0
БПК полное, (ЙМ) мг О ₂ /дм ³	3,0
ХПК, мг/дм ³	15,0
Азот нитритный, мг/дм ³	0,020
Азот нитратный, мг/дм ³	9,000
Азот аммонийный (без отгонки), мг/дм ³	0,40
Фосфаты, мг/дм ³	0,200
Железо общее (ФМ), мг/дм ³	0,100
Хром 6+ , мкг/дм ³	20,0
Фенолы (с отгонкой), мкг/дм ³	1,0

Продолжение таблицы 3

Наименование вещества, единица измерения	ПДК
аСПАВ, мг/дм ³	0,100
Нефтепродукты, мг/дм ³	0,050
Хлориды, мг/дм ³	300,0
Сухой остаток, мг/дм ³	1000
Метанол, мг/дм ³	0,10

Таблица 4 – ПДК металлов в водных объектах рыбохозяйственного назначения

Наименование вещества, единица измерения, наименование и номер НД	ПДК
Марганец, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0100
Никель, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0100
Алюминий, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0400
Медь, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0010
Свинец, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0060
Цинк, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0100
Кадмий, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0010
Хром, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0200

Продолжение таблицы 4

Наименование вещества, единица измерения, наименование и номер НД	ПДК
Титан, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,0600
Железо, мг/дм ³ , М 01-53-2013 (метод ААС-ЭТА)	0,1000

Методики анализов соответствуют РД 52.18.595-96 «Федеральный перечень методик выполнения измерений, допущенных к применению при выполнении работ в области мониторинга загрязнения окружающей природной среды» (01.01.2015 г.).

2.2 Организация аналитического контроля

Наблюдения проводились на 2-х водохранилищах Куйбышевском и Саратовском.

Куйбышевское водохранилище — водохранилище на реке Волге, крупнейшее в Евразии и третье в мире по площади. Возникло в 1955—1957 гг. после завершения строительства плотины Волжской ГЭС имени В. И. Ленина, перегородившей долину реки у города Тольятти. Название дано по городу Куйбышеву (ныне Самара), расположенному по течению ниже.

Нижняя часть водохранилища часто называется Жигулёвским морем.

«Длина водохранилища по Волге — 510 км, наибольшая ширина — 40-44 км в устье Камы (ещё одно очень широкое место — 27 км, чуть выше Ульяновска), площадь водного зеркала — 6,45 тыс. км² (среди речных — второе место в мире; 50,7 % площади находится в границах Татарстана), полный объём воды — 58 км³, полезный объём — 34 км³. Подпор уровня воды у плотины — 29 м, он распространяется по Волге до города Новочебоксарска, по Каме — до

устья Вятки. Крупные заливы водохранилище образует по долинам Камы, Свияги, Большого Черемшана и других рек» [17].

Одно из важнейших предназначений водохранилища — выработка электроэнергии, увеличение судоходства, водоснабжение прилегающих городов, ирригация, рыболовство.

«Водоохранилище сильно изменило режим стока Волги как выше, так и ниже плотины: сток в половодье существенно уменьшился, а в межень — возрос. Колебания уровней воды сейчас у города Казани составляют 5-6 м, в то время как до создания водохранилища они достигали 10-11 м. После создания водохранилища стало на 3-5 дней раньше замерзать и позже освобождаться ото льда. Существенно изменился микроклимат в зоне 3-6 км около водохранилища, перестроились процессы на дне и в береговой полосе, начались абразия и размыв берегов, активизировались оползни. Очень изменились условия произрастания прибрежной и водной растительности, обитания птиц и рыб» [4].

Крупные города на берегах водохранилища — Казань, Тольятти, Ульяновск, Новочебоксарск, Димитровград, Зеленодольск.

«Куйбышевское водохранилище расположено в центральной части Среднего Поволжья на рубеже лесостепной провинции Приволжской возвышенности и Низменного Заволжья. Вытянуто в меридианном направлении, на северо-западе сопряжено с Чебоксарским водохранилищем, на северо-востоке — с Нижнекамским, на юге — с Саратовским. Большая часть площади водохранилища приходится на Татарстан (50,7 %), на Ульяновскую область приходится 30,9 %, а Самарскую — 14 %, остальное приходится на республики Марий-Эл и Чувашию. В береговой зоне расположено 26 муниципальных районов, 55 городов и посёлков городского типа и более 1900 сельских населённых пунктов» [4].

Куйбышевское водохранилище осуществляет сезонное, недельное и суточное регулирование стока Волги, являясь основным регулятором сезонного стока для Средней и Нижней Волги.

Водохранилище широко используется в народном хозяйстве, для нужд энергетики (собственно Жигулёвская ГЭС), речного транспорта, сельскохозяйственной ирригации, рыбоводства, коммунального и промышленного водоснабжения, рекреационных и туристических целей, а также как приёмник сточных вод.

«Саратовское водохранилище создано в 1968 г. на р. Волге при строительстве Саратовской ГЭС в Саратовской, Ульяновской и Куйбышевской областях для получения электроэнергии, водоснабжения, орошения и развития судоходства и рыбного хозяйства. Наполнение водохранилища происходило с 1967 по 1968 г» [4].

«Площадь водосбора в створе гидроузла 1280000 км². Средний годовой сток 247000 млн. м³, за половодье — 155000 млн. м³. При НПУ 28,0 м площадь водохранилища 183 тыс. га. Полная вместимость 12370 млн. м³, полезная — 1750 млн. м³. Сработка уровня воды в водохранилище осуществляется в осенне-зимний период до отметки 27,0 м, при этом площадь сокращается до 166 тыс. га. Протяженность водохранилища равна 353 км, максимальная ширина — 20 км (в районе устья р. Иргиз), у плотины — 8 км. Максимальная глубина — до 30 м, за пределами русла Волги — до 10 м. Площадь мелководий с глубинами 0—2 м равна 33,9 га, с глубинами 2—5 м — 46 тыс. га, с глубинами 5—10 м — 46 тыс. га. В водохранилище впадают реки Сок, Чагра, М. Иргиз» [4].

По характеру уровня воды в период весеннего паводка выделяются три участка: нижний, от г. Балаково до Сызрани; средний, от Сызрани до Куйбышева; верхний, от Куйбышева до плотины гидроузла.

Нижний участок характеризуется более постоянным уровнем режимом в течение года. В весенний паводок наблюдается небольшое повышение уровня на 30—50 см.

На среднем участке наблюдается период постоянного летне-осеннезимнего стояния горизонта воды и период незначительного (около 1,5 м) подъема воды в марте — апреле за счет весеннего половодья.

Верхний участок сохранил речной режим [4].

На Куйбышевском водохранилище пробы были отобраны:

в 10 пунктах, 16 створах, 22 вертикалях.

На Саратовском водохранилище:

в 6 пунктах, 10 створах, 16 вертикалях.

Пробы отбирались ежемесячно. По программе ОП (экспедиция) на 45 ингредиентов в феврале, в мае, июле, октябре; в остальное время по сокращенной программе на 19 ингредиентов в соответствии с планом ОПД.

В среднем в год отбирается и анализируется 313 проб из поверхностного и придонного слоя. Выполняется около 10341 определений [18].

В таблицах 5,6 представлены коды точек отбора проб воды (п – поверхность, д – дно) и их привязки к населённым пунктам.

Таблица 5 – Перечень точек отбора проб воды в экспедиционные месяцы на Куйбышевском водохранилище

№ точки	Пункт
3п/3д	г. Зеленодольск
6п/6д	“ – –
76п	“ – –
14п/14д	с. Красное Тенишево
17п/17д	г. Чистополь
18п/18д	“ – –
19п	с. Лаишево
87п	“ – –
80п/80д	“ – –
21п/21д	с. Заовражные Каратаи
23п/23д	г. Тетюши
96п/96д	“ – –

Продолжение таблицы 5

№ точки	Пункт
25п/25д	г. Ульяновск
27п	“ — —
28п/28д	“ — —
99п/99д	“ — —
74п	с. Никольское
75п	с. Чувашский Сускан
30п/30д	г. Тольятти (напротив водозабора ВАЗа)
93п/93д	г. Тольятти (п. Приморский)
32п	г. Тольятти (Комсомольский район)
33п	г. Тольятти (1,3 км выше ГЭС; 0,3 км от правого берега)

Таблица 6 - Перечень точек отбора проб воды в экспедиционные месяцы на Саратовском водохранилище

№ точки	Пункт
38п	г. Тольятти (11,5 км ниже ГЭС; 0,27 км от левого берега)
95п	г. Тольятти (11,5 км ниже плотины; 1,3 км от левого берега)
42п/42д	пгт. Зольное

Продолжение таблицы 6

№ точки	Пункт
97п	“ — —
45п/45д	г. Самара
49п/49д	“ — —
50п/50д	“ — —
92п/92д	р. Чапаевка
59п	г. Октябрьск
60п/60д	“ — —
62п/62д	г. Сызрань
84п	“ — —
66п	г. Хвалынский
85п/85д	“ — —
67п/67д	г. Балаково
68п	“ — —

На рисунках 1,2 точками показаны пункты отбора проб воды.

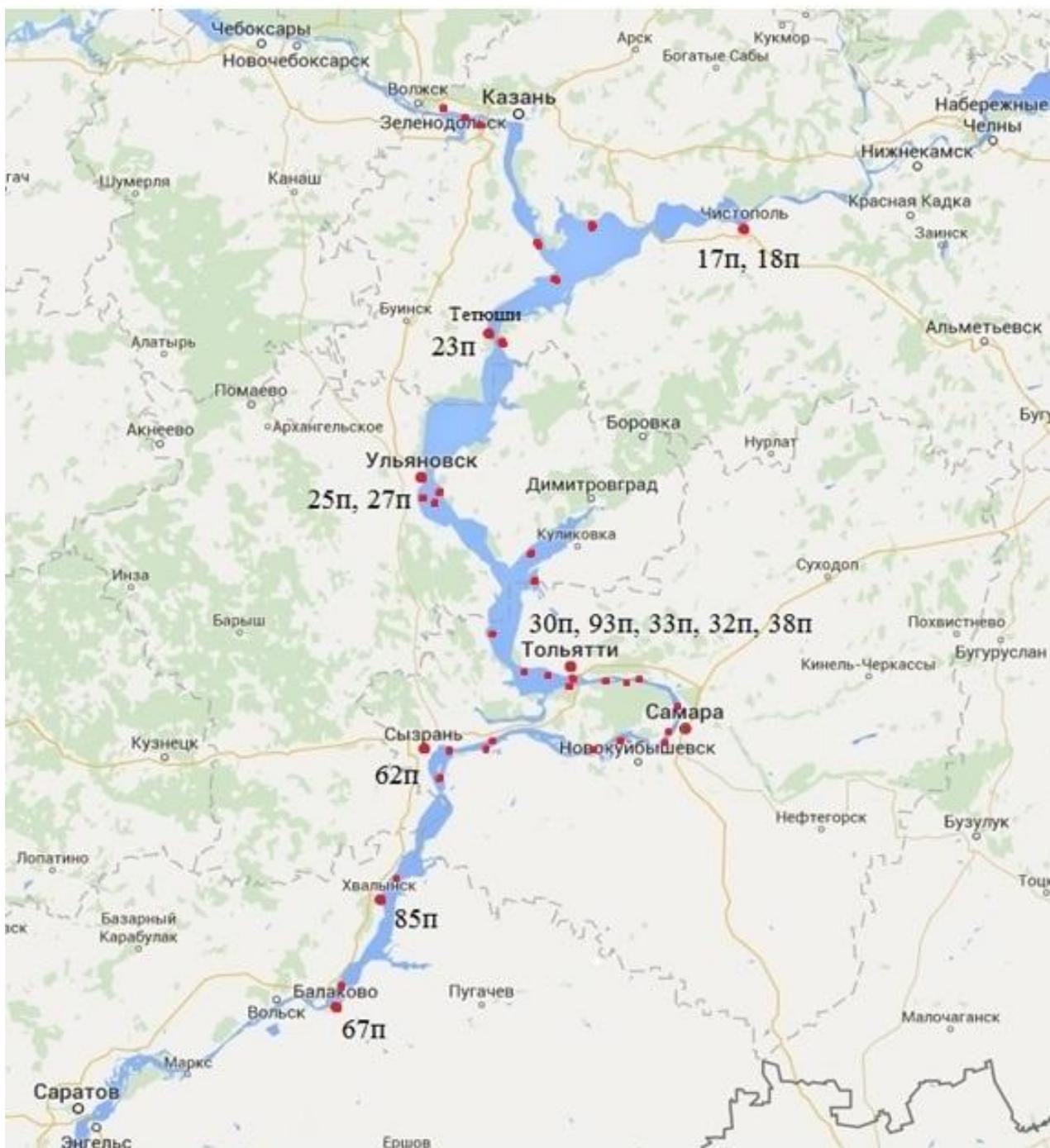


Рисунок 1 – Полная программа отбора проб воды (экспедиция)

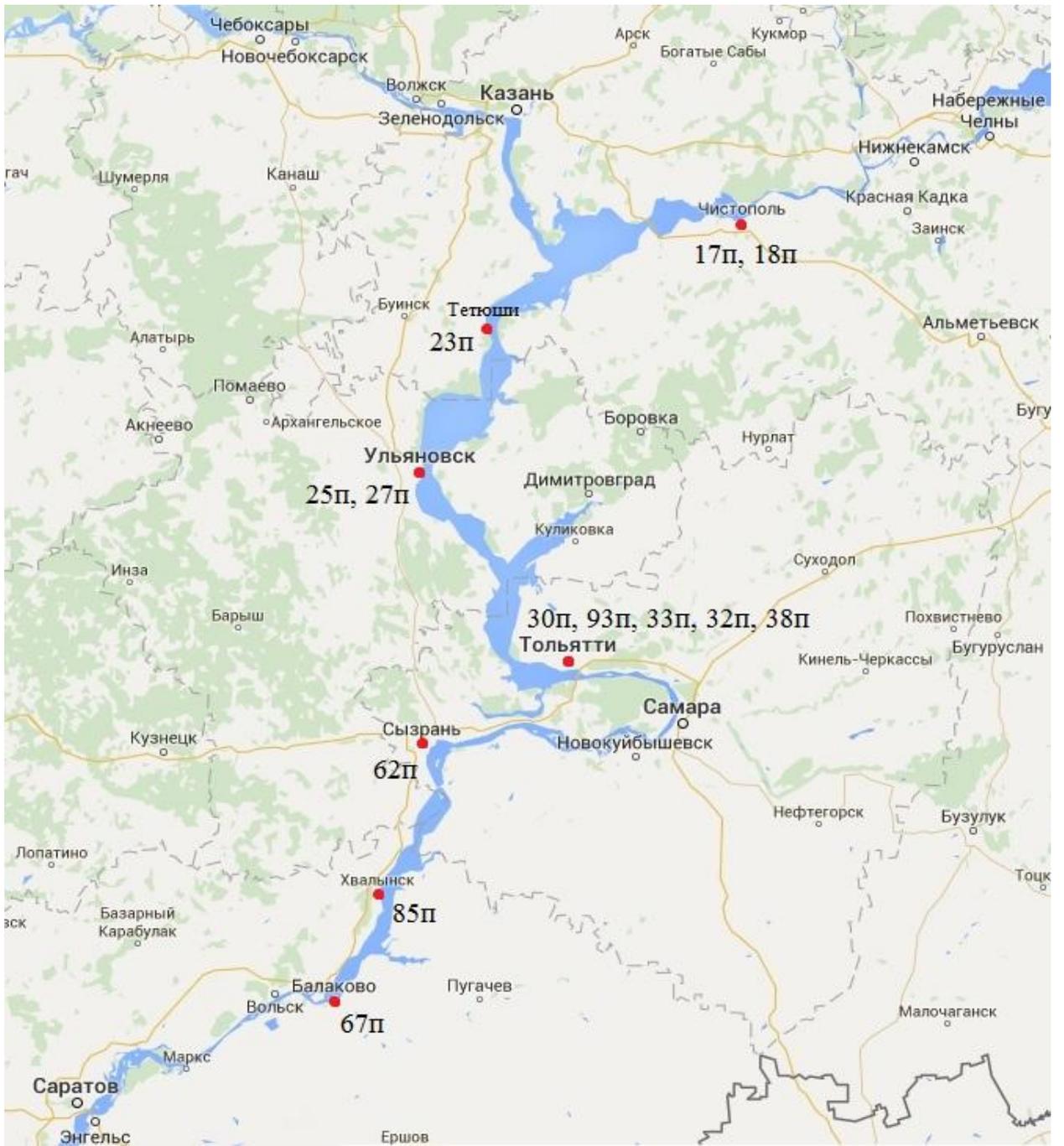


Рисунок 2 – Сокращённая программа отбора проб воды

На рисунках 3, 4 точками детально показаны пункты отбора проб воды в г. Тольятти на Куйбышевском водохранилище.



Рисунок 3 - г. Тольятти (30п, 93п)



Рисунок 4 - г. Тольятти (32п, 33п)

На рисунке 5 точкой детально показан пункт трос отбора проб воды в г. Тольятти на Саратовском водохранилище.

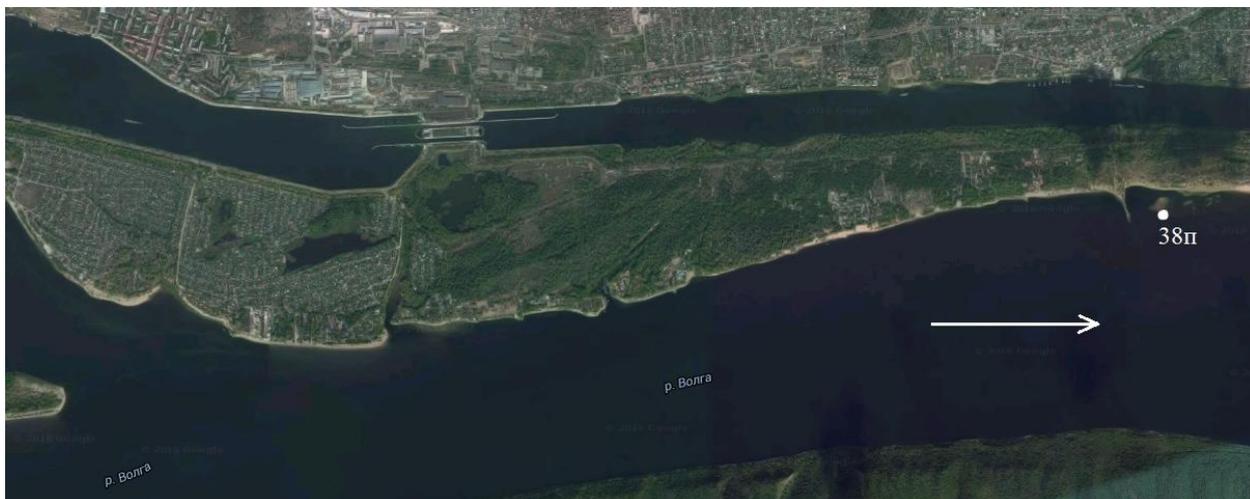


Рисунок 5 - г. Тольятти (38п)

Дополнительно:

- отобрано 18 проб воды из придонного слоя выполнено 810 определений. 18 проб грунта в районе ПН Ульяновск, Тольятти, Самара, Сызрань;

- по внутрилабораторному контролю выполнено 1700 определений;
- по внешнему лабораторному контролю выполнено 5 определений;
- по договорам и запросам отобрано 251 пробы воды, выполнено 4153 определения.

За время работы изучены методики и выполнены следующие анализы:

1. «РД 52.24.358-2006 Массовая концентрация железа общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином. Метод измерения основан на восстановлении Fe(III) гидроксиламином до Fe(II) и взаимодействии последнего с 1,10-фенантролином в кислой среде (рН около 3) с образованием окрашенного в оранжево-красный цвет комплекса с максимумом в спектре поглощения при 510 нм. Для разрушения комплексов железа с органическими и

неорганическими лигандами используют предварительную термическую обработку или облучение пробы ультрафиолетом» [19];

2. «РД 52.24.407-2006 Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений аргентометрическим методом. Выполнение измерений массовой концентрации хлоридов основано на образовании трудно растворимого осадка хлорида серебра при прибавлении раствора нитрата серебра к анализируемой воде. После полного осаждения хлоридов избыток ионов серебра реагирует с индикатором - хроматом калия - с образованием красновато-оранжевого осадка хромата серебра. Титрование следует проводить в среде близкой к нейтральной (рН 6-9), поскольку в более кислой среде не образуется хромат серебра, а в более щелочной среде возможно образование оксида серебра (Ag_2O) или увеличение мешающего влияния сопутствующих веществ» [20];

3. «РД 52.24.450-2010 Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с *n,n*-диметил-*n*-фенилендиамином. Выполнение измерений массовой концентрации сероводорода и сульфидов фотометрическим методом основано на способности сероводорода и сульфидов образовывать в кислой среде с продуктами окисления *N,N*-диметил-*n*-фенилендиамина солью железа (III) метиленовую синь» [21];

4. «РД 52.24.495-2005 Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом. При измерении рН воды электрометрическим методом используется система, состоящая из стеклянного электрода, потенциал которого зависит от концентрации (активности) ионов водорода, и вспомогательного электрода. Электродная система при погружении в пробу воды развивает э.д.с, линейно зависящую от активности ионов водорода. Измерение удельной электрической проводимости основано на измерении электрического сопротивления раствора, находящегося между двумя платиновыми (платинированными) электродами с поверхностью 1 см^2 ,

расстояние между которыми равно 1 см» [22];

5. «РД 52.24.496-2005 Температура, прозрачность и запах поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений. Температура воды измеряется с помощью ртутного термометра. Определение запаха основано на органолептической (обоняние) оценке вида и интенсивности запаха при температуре 20°C и 60°C. Определение прозрачности основано на измерении высоты столба воды, сквозь который можно наблюдать белый диск определенных размеров, опускаемый непосредственно в водный объект, или же различать на белой бумаге стандартный шрифт» [23];

6. «РД 52.24.497-2005 Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальным методами. Выполнение измерений фотометрическим методом основано на измерении оптической плотности анализируемой воды при длине волны 436 (440) нм. Цветность в градусах находят по градуировочной зависимости. Определению цветности мешают взвешенные вещества, которые удаляют фильтрованием пробы. При использовании визуального метода допустимо отстаивание пробы» [24];

7. «РД 52.24.446-2008 Массовая концентрация хрома (VI) в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. Выполнение измерений основано на взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом в кислой среде, создаваемой трихлоруксусной кислотой, с образованием красно-фиолетового положительно заряженного внутрикомплексного соединения. При определении концентраций хрома (VI) до 20 мкг/дм³ проводят концентрирование образовавшегося комплекса путем экстракции изоамиловым спиртом в виде ассоциата с анионом трихлоруксусной кислоты; при определении концентраций хрома (VI) от 20 до 30 мкг/дм³ включительно допускается проводить определение как с концентрированием, так и без него» [25];

8. «РД 52.24.522-2009 Массовая концентрация хрома общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом. Выполнение измерений основано на окислении хрома (III) до хрома (VI) и взаимодействии хрома (VI) с дифенилкарбазидом в кислой среде, создаваемой серной и трихлоруксусной кислотой, с образованием красно-фиолетового положительно заряженного внутрикомплексного соединения» [26];

9. «ПНДФ 14.1:2:4.114-97 Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом. Гравиметрический метод определения массовой концентрации сухого остатка основан на взвешивании остатка, полученного при выпаривании аликвотной части отфильтрованной пробы исследуемой воды и высушенного при температуре 105 ± 2 °С» [27];

10. «М 01-53-2013 Измерение массовой концентрации металлов в пробах природных (поверхностных) вод. Метод основан на измерении резонансного поглощения света источника излучения свободными атомами определяемых элементов, образующимися в графитовой кювете спектрометра МГА-915 (МГА-915М) при введении в нее анализируемой пробы с последующим количественным преобразованием сигнала абсорбции в значение массы элемента с помощью предварительно установленной градуировочной характеристики с последующим вычислением массовой концентрации» [15].

2.3 Алгоритм определения содержания ионов металлов методом ААС с ЭТА на атомно-абсорбционном спектрометре МГА-915М.

«Подготовленную пробу объемом от 10 до 40 мм³ не менее трех раз вводят в графитовую кювету спектрометра, проводят измерительный цикл и регистрируют значение массовой концентрации элемента, которое вычисляется программно с использованием градуировочной характеристики. Если

аналитический сигнал от пробы превышает верхнюю границу диапазона градуировочной характеристики, то значение массовой концентрации элемента в пробе не рассчитывается, и программное обеспечение спектрометра выдает соответствующее сообщение. В этом случае пробу разбавляют раствором разбавления, чтобы аналитический сигнал соответствовал примерно середине диапазона градуировочной характеристики» [15].

Коэффициент разбавления вычисляют по формуле 2

$$Q = \frac{V_K}{V_a}, \quad (2)$$

где V_K – объем разбавленной пробы, см³;

V_a – аликвота подготовленной пробы, взятая для разбавления, см³.

Выбранный объем подготовленной пробы (исходной или разбавленной) дозируют в графитовую кювету спектрометра с последующим определением массовой концентрации элемента не менее трех раз.

«Если значение аналитического сигнала при дозировании пробы оказывается ниже, чем при дозировании 10 мм³ градуировочного раствора, то дозируемый объем увеличивают таким образом, чтобы аналитический сигнал оказался внутри диапазона для ненулевых градуировочных точек, но не более чем до 40 мм³.

Используя программное обеспечение к спектрометру, рассчитывают среднеарифметическое значение массовой концентрации элемента и соответствующее ОСКО. Полученные результаты считают приемлемыми, если ОСКО не превышает 6%. Среднее арифметическое полученных значений ($X_{\text{изм}}$, мкг/дм³) принимают за результат измерений массовой концентрации элемента в пробе (исходной или разбавленной).

Контроль холостой пробы. При анализе каждой серии проб готовят холостую пробу, для чего к бидистиллированной (деионизованной воде) добавляют азотную кислоту, используемую при подкислении проб из расчета 3 см³ кислоты на 1000 см³ воды. Измеряют массовую концентрацию элемента в

холостой пробе. Холостую пробу считают приемлемой, если измеренное значение массовой концентрации элемента не превышает 30 % нижней границы диапазона измерений.

«Массовую концентрацию определяемого элемента в пробе (X , мг/дм³) вычисляют по формуле 3

$$X = 0,001 \cdot X_{\text{ИЗМ.}} \cdot Q, \quad (3)$$

где $X_{\text{ИЗМ.}}$ - измеренное значение массовой концентрации элемента в подготовленной пробе (исходной или разбавленной), мкг/дм³;

Q - коэффициент разбавления, вычисленный по формуле; если пробу не разбавляли, то $Q = 1$;

0,001 - коэффициент согласования размерности единиц массы.

За результат измерения массовой концентрации элемента в пробе принимают значение, вычисленное по формуле 3» [15].

3 Результаты исследований

3.1 Анализ результатов исследования

В период с 17 апреля 2018 г. по 13 мая 2018 г. выполнены анализы проб воды на цветность, температуру °С, взвеш. в-ва, рН, кислород, насыщ. кислород, ХПК, азот аммон, азот нитрит, азот нитрат, сум. аз. сост, железо общ., цинк, хром⁶⁺, хром³⁺, фенолы, н/продукты, СПАВ, сульф. и H₂S. Результаты выполненных анализов представлены в таблицах 7, 8

Таблица 7 – Химический состав проб поверхностных природных вод

Значение ингредиента	I (17п)	II (18п)	III (23п)	IV (25п)	V (27п)	VI (30п)	VII (93п)
	Значение ингрид.						
глубина, м	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
цветность, град	67	44	46	26	23	28	30
температура, °С	5	4,7	1,9	0,1	0,1	0,4	0,6
взвеш. в-ва, мг/дм ³	6,9	6	31,4	5,3	4,3	1,8	2,1
рН	7,94	7,87	8,24	7,44	7,51	8	8,04
кислород, мг/дм ³	12,48	11,57	12,79	6,25	6,33	11,87	11,72
насыщ. либо кисл., %	98	90	92	43	43	82	81
ХПК, трос мг/дм ³	32,8	17,8	24,5	16,7	23,1	44,1	31,3
азот аммон, мг/дм ³	0,03	0,03	0,01	0,02	0	0	0,02
азот нитрит, мг/дм ³	0,012	0,009	0,006	0,023	0,033	0,006	0,002
азот нитрат, мг/дм ³	1,429	1,297	1,014	1,597	1,581	0,58	0,553

Продолжение таблицы 7

Значение ингредиентов	I (17п)	II (18п)	III (23п)	IV (25п)	V (27п)	VI (30п)	VII человек (93п)
сумм. аз. сост, мг/дм ³	1,471	1,336	1,03	1,64	1,614	0,586	0,575
железолибобщ., мг/дм ³	0,04	0,03	0,11	0,02	0,02	0,04	0,03
хром6+, мкг/дм ³	0	0	0	0	0	0	0
хром3+, мкг/дм ³	0	0	0	0	0	0	0
фенолы, мг/дм ³	0,001	0,001	0,001	0	0	0	0,001
н/продукты, мг/дм ³	0,01	0,03	0,01	0,01	0	0,05	0,03
СПАВ, мг/дм ³	0,03	0,03	0,04	0,01	0,02	0	0,01
сульф. И H ₂ S, мг/дм ³	-	-	-	-	-	0	0

Таблица 8 – Химический состав проб поверхностных природных вод

	VIII (32п)	IX (33п)	X (38п)	XI (62п)	XII (85п)	XIII (67п)
Значение ингредиентов	Значение ингрид.					
глубина, м	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
цветность, град	16	14	31	14	28	24
температура, °С	0,1	0,1	0,7	0,1	0,1	0,1
взвеш. в-ва, мг/дм ³	1,6	2	1,1	1,2	0,7	1,5
pH	7,73	7,68	7,66	8,26	8,41	7,72
кислород, мг/дм ³	10,34	9,66	9,43	10,58	13,88	10,73
насыщ. кисл., %	71	66	66	72	95	73
ХПК, мг/дм ³	17,8	18,7	24,3	23,5	13,3	40,7
азот аммон, трос мг/дм ³	0	0	0,01	0	0	0
азот нитрит, мг/дм ³	0,004	0,003	0,025	0,003	0,004	0,007
азот нитрат, мг/дм ³	0,154	1,021	1,217	0,6	0,219	0,603

Продолжение таблицы 8

Значение ингредиентов	VIII (32п)	IX (33п)	X (38п)	XI (62п)	XII (85п)	XIII (67п)
сум. аз.человек сост,мг/дм ³	0,158	1,024	1,252	0,603	0,223	0,61
железо общ., мг/дм ³	0,08	0,11	0,04	0,02	0,02	0,02
хром6+, мкг/дм ³	0	0	0	0	0	0
хром3+, мкг/дм ³	0	0	0	0	0	0
фенолы, мг/дм ³	0	0	0	0	0	0
н/продукты, мг/дм ³	0,01	0,02	0,04	0,03	0	0,01
СПАВ, мг/дм ³	0,01	0	0,01	0,01	0	0,01
сульф. и H ₂ S, мг/дм ³	0	0,002	0	-	-	-

Ионы металлов в природных водах обычно находятся в 3-х формах: в растворённом виде, сорбированные на взвешенных веществах (взвесьях), осаждённые на дне (осадок) [28].

Для гидробионтов наибольшую опасность представляют именно растворённые формы металлов, многие из которых оказывают токсичное воздействие практически на все организмы водного объекта [29].

В таблицах 9-14 указаны ПДК и содержание растворённых форм металлов для водоёмов рыбохозяйственного назначения.

Превышение ПДК выделены в таблицах красным цветом.

Таблица 9 – Содержание металлов в пробах воды в ноябре 2017 г.

Элемент	ПДК, мкг/дм ³	17п	18п	23п	25п	27п	30п	93п	93д	32п	33п	38п	45п	49п	62п	85п	67п
цинк, мкг/дм ³	10	5,1	6,2	10,2	6,6	8,3	12,4	12,9	14	14,1	16,2	9	20	22,1	10,1	2	3,1
хромобщ, мкг/дм ³	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
алюминий, мкг/дм ³	40	25	28,5	30,1	25,9	26,1	14	15,5	17,1	19,4	20,3	16	20	22,8	12	7,1	8
марганец, мкг/дм ³	10	19,3	20,6	19	12,6	12	7	7,1	8,2	5,3	6,2	4	7	6,1	8	10,6	8

Превышения ПДК по цинку выявлены в г. Тетюши, г. Тольятти (на Куйбышевском водохранилище) и г. Самара; по марганцу, в основном, в г.

Чистополь и г. Тетюши (Республика Татарстан).

Таблица 10 – Содержание металлов в пробах воды в декабре 2017 г.

Элемент	ПДК, мкг/дм ³	17п	18п	23п	25п	27п	30п	93п	32п	33п	38п	62п	85п	67п
цинк, мкг/дм ³	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
хромобщ, мкг/дм ³	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
алюминий, мкг/дм ³	40	3	4,2	6,1	2,2	2,5	1,2	1	2,2	2,5	3,3	6,4	7,1	8,8
марганец, мкг/дм ³	10	16,1	17,5	16,3	2,7	11,1	4,1	2,6	0,9	2,6	2,6	0,9	2,3	1,9

Превышения ПДК по марганцу выявлены, в основном, в г. Чистополь и г. Тетюши (Республика Татарстан).

Таблица 11 – Содержание металлов в пробах воды в январе 2018 г.

Элемент	ПДК, мкг/дм ³	17п	18п	23п	25п	27п	30п	93п	32п	33п	38п	62п	85п	67п
цинк, мкг/дм ³	10	7,5	9,8	0	7,9	5,2	4,4	4	6,3	9,4	0,1	4,8	16,6	14,3
хромобщ, мкг/дм ³	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
алюминий, мкг/дм ³	40	20,2	25,1	70,4	27,9	34,4	36,8	42,9	12,7	16,9	20,2	15,5	12	7,9
марганец, мкг/дм ³	10	10	10,2	11	14,6	15,8	12,4	10,2	13,4	13,6	11	3,9	6,7	11,1

Превышения ПДК по марганцу выявлены, в основном, в гг. Чистополь, Тетюши, Ульяновск, Тольятти; по алюминию в г. Тетюши и г. Тольятти (на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах); по цинку в г. Хвалынский и г. Балаково (Саратовская область).

Таблица 12 – Содержание металлов в пробах воды в феврале 2018 г.

Элемент	ПДК, мкг/дм ³	17п	18п	23п	25п	27п	30п	93п	32п	33п	38п	62п	85п	67п
медь, мкг/дм ³	1	1,2	0,8	0,6	0,9	0,4	0,8	0,7	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,5
цинк, мкг/дм ³	10	0	0	0	0	0	0,4	1,1	0	0	0	0	0	0
хромобщ, мкг/дм ³	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
свинец, мкг/дм ³	6	0,1	0,1	0	0	0,1	0,2	0,1	0	0	0,1	0	0	0
кадмий, мкг/дм ³	1	0	0	0	0	0	0,8	0,5	0,4	0,3	0,5	0	0	0
алюминий, мкг/дм ³	40	15,8	14,1	10,2	17,8	17,3	11,5	11	10,6	10,7	13,8	7,1	1,8	1,8
марганец, мкг/дм ³	10	19,5	15	6,1	22	16,3	4,2	3,3	2,2	2,6	7,3	0	0	0

Превышение ПДК по меди выявлено в г. Чистополь; превышения ПДК по марганцу выявлены в г. Чистополь и г. Ульяновск.

Превышение ПДК в периоды с ноября по февраль обычно связаны с уменьшением количества взвешенных веществ, уменьшением скорости течений в водотоках, что, соответственно, приводит к увеличению именно растворённых форм ионов металлов. В эти периоды наблюдаются превышения до 2 ПДК.

Таблица 13 – Содержание металлов в пробах воды в марте 2018 г.

Элемент	ПДК, мкг/дм ³	17п	18п	23п	25п	27п	30п	93п	32п	33п	38п	62п	85п	67п
цинк, мкг/дм ³	10	3,3	1,1	3	3,2	4,8	0,9	0	3,2	1,5	3,9	1	0	0
хромобщ, мкг/дм ³	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
алюминий, мкг/дм ³	40	58,1	65	57,2	26,6	39,5	16	11,9	15,1	30	29,7	18,7	0	0
марганец, мкг/дм ³	10	34,6	27,8	22,3	9,2	8,5	10	9,4	18,7	20,9	18,1	2,2	9	7,1

Превышения ПДК по алюминию выявлены в г. Чистополь и г. Тетюши; по марганцу в гг. Чистополь, Тетюши, Тольятти (на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах).

Таблица 14 – Содержание металлов в пробах воды в апреле 2018 г.

Элемент	ПДК, мкг/дм ³	17п	18п	23п	25п	27п	30п	93п	32п	33п	38п	62п	85п	67п
цинк, мкг/дм ³	10	3,1	2,1	3,2	4,4	5,1	2,2	1,2	2,8	3,2	2,1	1,9	5,5	6,2
хром общ, мкг/дм ³	20	1,5	1	0	1,7	0	0	0	0	0	0,2	1	0	0
алюминий, мкг/дм ³	40	10,8	9,6	31,1	16	19,2	10,1	8,2	11,2	15,5	23,8	5,1	20,1	18,4
марганец, мкг/дм ³	10	15,3	12,1	18,1	10,2	8,5	5,4	6,2	8,1	12,7	10,4	3,1	10,1	9,9

Превышения ПДК по марганцу выявлены в гг. Чистополь, Тетюши, Ульяновск, Тольятти (на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах), Хвалынский.

Март и апрель – периоды активного таяния снега и начала половодья. В эти периоды наблюдаются превышения до 3 ПДК.

На рисунках 6-11 особенно явно видна динамика содержания металлов в природных водах.

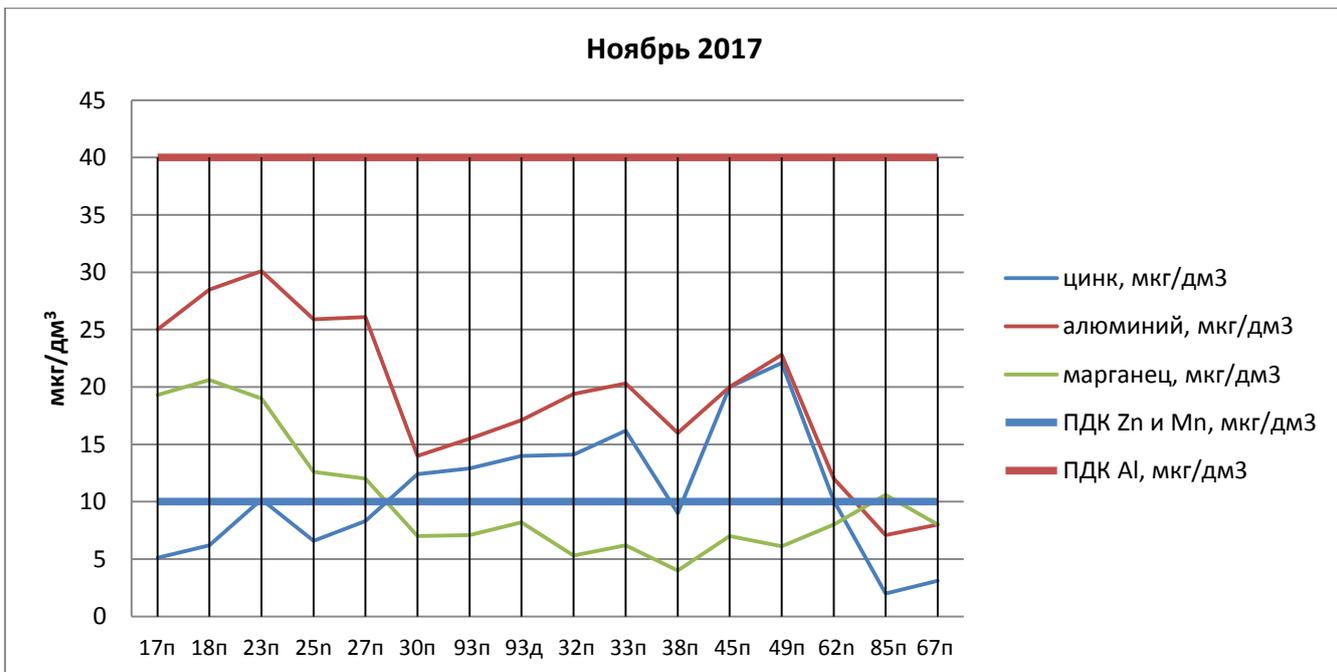


Рисунок 6 – Динамика содержания металлов в пробах воды в ноябре 2017

г.

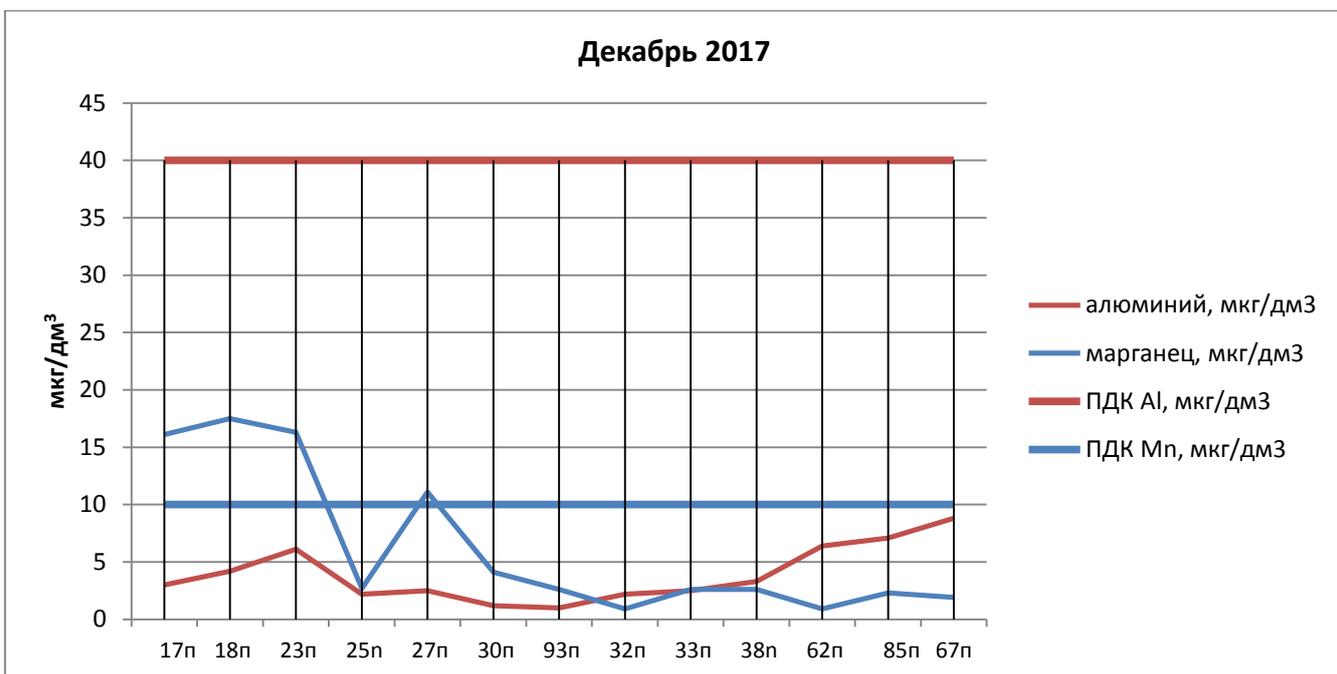


Рисунок 7 – Динамика содержания металлов в пробах воды в декабре 2017 г.

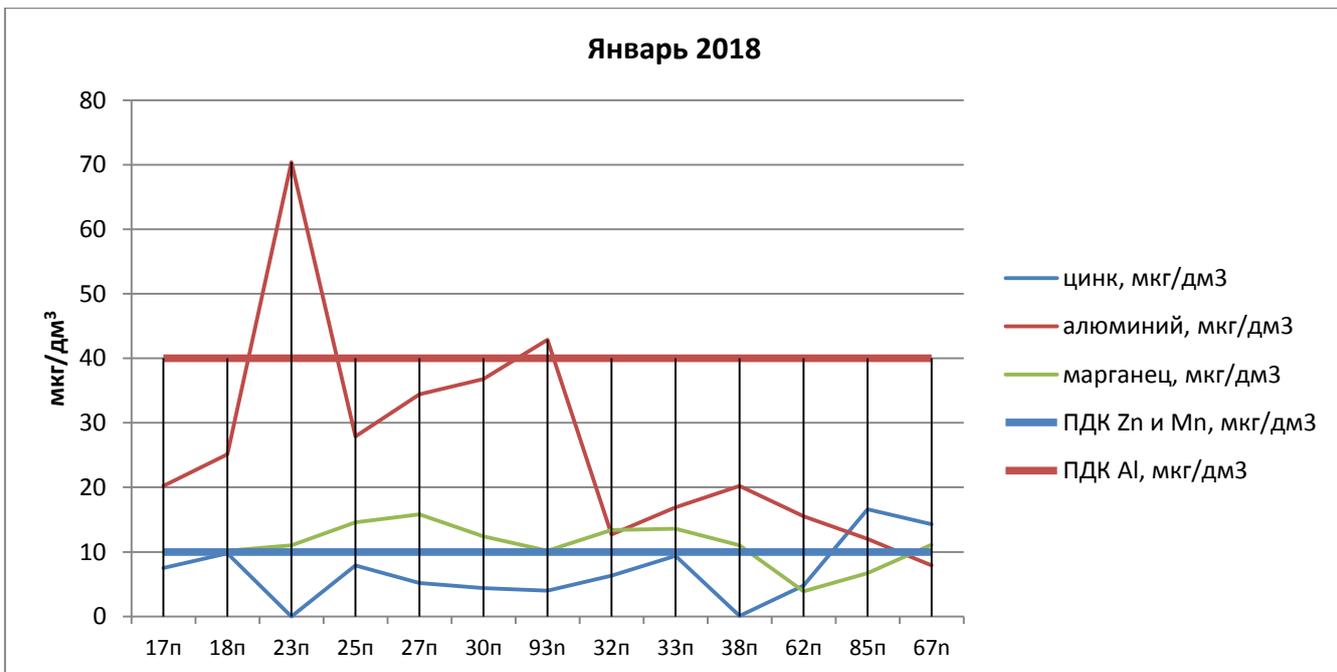


Рисунок 8 – Динамика содержания металлов в пробах воды в январе 2018 г.

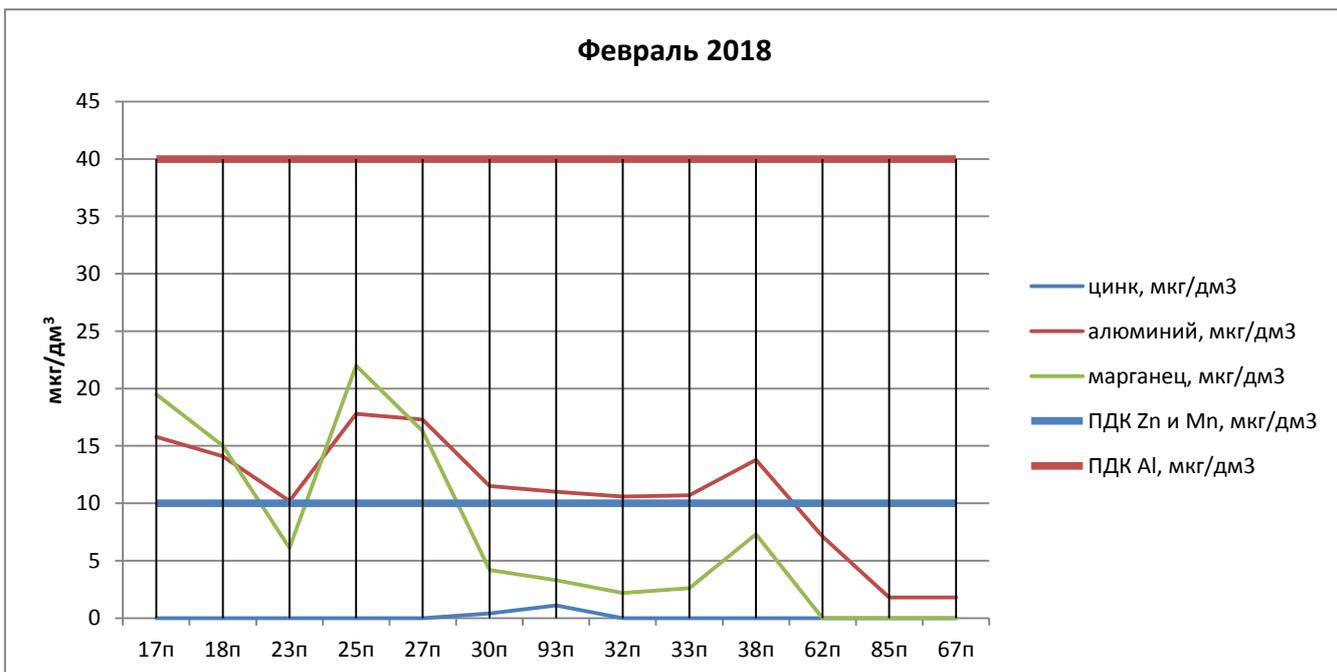


Рисунок 9 – Динамика содержания металлов в пробах воды в феврале 2018 г.

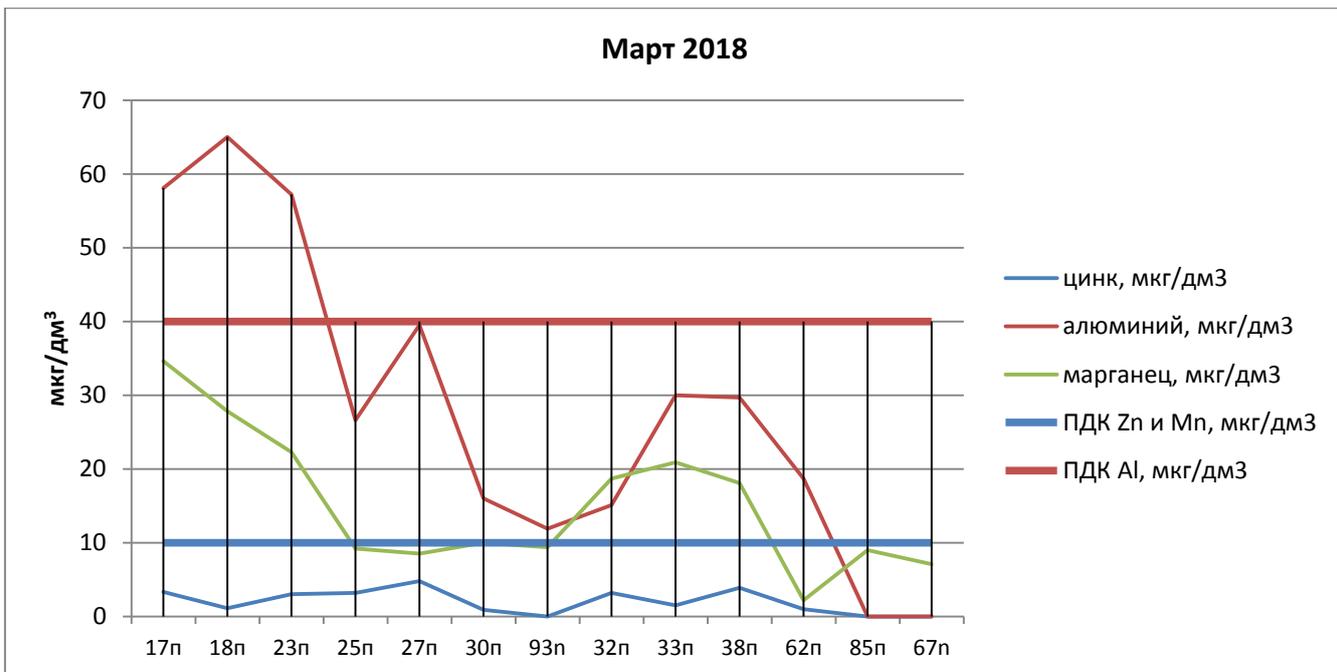


Рисунок 10 – Динамика содержания металлов в пробах воды в марте 2018 г.

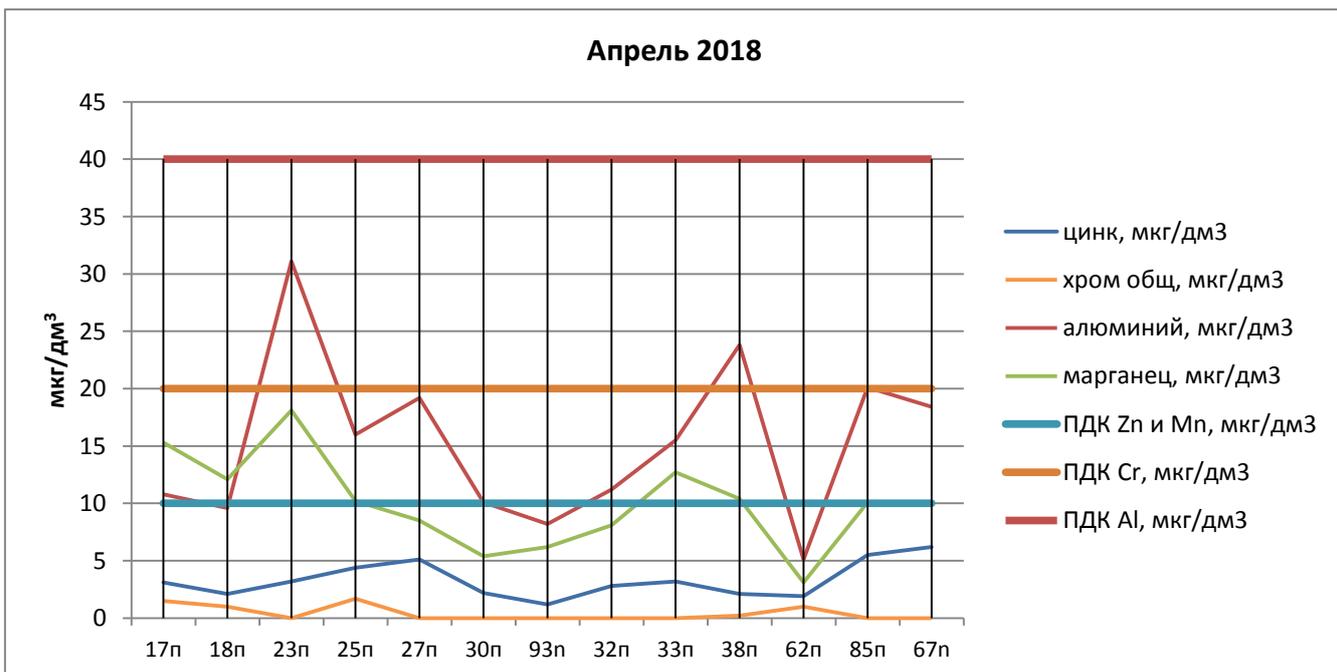


Рисунок 11 – Динамика содержания металлов в пробах воды в апреле 2018 г.

В целом, увеличения среднегодовых значений содержания ионов металлов наблюдаются в створах, расположенных ниже населённых пунктов, такое увеличение содержания металлов носит, прежде всего, антропогенный характер.

Однако, не стоит забывать о причинах объективного характера и о природных факторах. Так, например, поступление ионов металлов в природные поверхностные воды связано с их переносом и вымыванием из грунта русла водного объекта и его берегов [18].

3.2 Патентные исследования

Патентные исследования проводились в соответствии с ГОСТ Р. 15.011-96 «Система разработки и постановки продукции на производство. Патентные исследования».

Оценка патентов по теме проводимой научно-исследовательской работы осуществлялась на основе поиска патентных и других открытых документов, описывающих решения, максимально полно удовлетворяющие задаче исследования. Поиск патентной информации проводился по данным Федерального государственного бюджетного учреждения «Федеральный институт промышленной собственности» (www.fips.ru), а также по информации Бюро по патентам и товарным знакам США (USPTO, www.uspto.gov) и Европейского патентного бюро (EPO, ep.espacenet.com). Патентный поиск проводился с 1 апреля 2018 г. по 16 мая 2018 г.

Из-за особенностей конструктивного исполнения и требований к изделию проведён тщательный анализ нормативной документации, для выявления наилучшего варианта применяемого в его составе материала и технологии изготовления.

RU2006 142 608A

Заявка: 2006142608/15, 21.02.2007

СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД И
УСТРОЙСТВО ДЛЯ ЕГО ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Формула изобретения

1. Способ очистки природных и сточных вод, включающий в себя фильтрование загрязненной жидкости через неоднородный дисперсный фильтрующий материал, помещенный в знакопостоянное электрическое поле и состоящий из двух или нескольких компонентов, по крайней мере один из которых обладает электропроводностью, отличающейся тем, что в фильтрующую загрузку вводят металлические электропроводящие включения в виде опилок с гидравлической крупностью, равной гидравлической крупности частиц фильтрующей загрузки.

2. Устройство для очистки природных и сточных вод, состоящее из цилиндрического корпуса с расположенными в нем полукольцевыми нерастворимыми электродами, подключенными к источнику постоянного электрического тока, поддерживающего слоя и фильтрующей загрузки в межэлектродном пространстве, водосборной воронки, трубопроводов видов исходной, технической, промывной и очищенной воды, отличающееся тем, что дополнительно оборудовано водосборной воронкой для приема и удаления промывной воды, эжектором и емкостью видов для металлических включений, вводимых в фильтрующую загрузку.

RU96 113 550A

Заявка: 96113550/25, 05.07.1996

СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД

Формула изобретения

Способ очистки природных вод, заключающийся в фильтровании природной воды на угольном фильтре, очистке отфильтрованной воды от тонких взвесей на патронном фильтре с диаметром пор 5 мкм, двухстадийном обратноосмотическом обессоливании воды, отличающийся тем, что в воду перед стадией обратного осмоса вводят добавки веществ, ионы которых обладают отрицательными гидратационными постоянными (например, иодид или хлорид аммония), в количестве 0,4-1,2 ммоль/дм³.

RU2трос 262 374C1

Заявка: 2004108009/15, 18.03.2004

ФИЛЬТР ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД С НИСХОДЯЩИМ НАПРАВЛЕНИЕМ ЛИБО ПОТОКА ЖИДКОСТИ

Реферат:

Изобретение относится к фильтрам для очистки природных и сточных вод, в частности может быть использовано для очистки сточных вод с автомоек в системе локальных очистных установок и поверхностного стока с АЗС. Фильтр содержит корпус, трубопровод распределительной системы исходной воды на фильтрование, трубопроводы отвода очищенной воды, подачи и отвода промывной воды, верхнюю разделительную защитную сетку из железа или алюминия, разделительную междуслойную сетку из меди, первый слой зернистой фильтрующей загрузки, состоящий из смеси электроположительных и электроотрицательных частиц, второй слой из антрацитовой фильтрующей загрузки крупностью видов 1-2,2 мм высотой 1-3 высоты первого слоя, дренажную загрузку, расположенную на опорной решетке, а также воздушный клапан 15. В качестве электроположительных частиц применяют графит, кокс или углеродсодержащие отходы. Технический результат: расширение функциональных возможностей фильтра путем доочистки сточных вод, дождевых или талых вод без применения специальных химических реагентов.

RU169 691U1

Заявка: 2015119253, 21.05.2015

Устройство для очистки воды

Реферат:

Полезная модель относится к области фильтрования, в частности к патронным жидкостным фильтрам, предназначенным для очистки от взвешенных частиц природных вод и сточных вод и может быть применена в коммунально-бытовом, садово-парковом хозяйствах, системах автосервиса и т.п.

Техническим результатом полезной модели является упрощение конструкции устройства и создание возможности мобильного его применения.

Технический результат достигается в устройстве для очистки воды, содержащем патронный фильтр, в корпусе которого видов под углом друг к другу в два ряда закреплены фильтрующие патроны с направлением фильтрации изнутри наружу, а направлением промывки - снаружи во внутрь, патрубки подачи очищаемой воды к входам фильтрующих патронов, патрубков отвода фильтрата потребителю, патрубки сброса грязи в дренаж при промывке каждого патрона, при этом патрубки сброса грязи в дренаж снабжены запорными клапанами, и прибор, регулирующий очередность срабатывания запорных клапанов устройства, причем в состав устройства входит гидроаккумулятор, соединенный с внутренним пространством корпуса патронного фильтра через патрубок отвода фильтрата потребителю, снабженный запорным клапаном, при этом прибор, регулирующий очередность срабатывания запорных клапанов устройства, выполнен в виде таймера.

RU2 630 121C1

Заявка: 2016111996, 31.03.2016

УСТРОЙСТВО МИКРОФИЛЬТРАЦИОННОЕ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ МЕХАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Реферат:

Изобретение относится к устройствам, предназначенным для очистки водопроводной питьевой воды в быту и в местах массового скопления людей (школы, больницы, детские сады и т.д.). Устройство включает фильтр, трубопроводную арматуру, систему контрольно-измерительных приборов и аппаратуры, фильтр выполнен в виде двух секций, причем первая из последовательно соединенных секций содержит два вертикально установленных фильтрующих элемента патронного типа, изготовленных из пористого полиэтилена, с размерами микропор 10 мкм, а вторая имеет такую

же конструкцию и два аналогичных фильтрующих элемента с размерами микропор 1,0 мкм, при этом регенерация фильтра осуществляется путем последовательной продувки секций противотоком сжатого воздуха без разборки устройства. Устройство снабжено автоматизированной системой управления и контроля. Техническим результатом изобретения является улучшение качества очистки воды и увеличение скорости фильтрования.

На современном этапе развития техники можно выделить основное направление в развитии изобретений для фильтрации проб природных вод. Оно заключается в узкой направленности их применения, а так же в их сложном устройстве.

3.3 Предложение по оптимизации отбора проб воды

За период работы в комплексной лаборатории мониторинга среды Филиала Тольяттинской специализированной гидрометеорологической обсерватории (КЛМС Филиала Тольяттинской СГМО), в ходе освоения аналитического контроля внесено предложение по улучшению отбора и фильтрации проб воды для анализа на металлы с последующей транспортировкой в лабораторию СГМО.

Так как отбор проб воды и их обработка в лаборатории просходит через значительное время, затрачиваемое на транспортировку, то нельзя утверждать о достоверности и точности проводимых анализов.

Из-за неблагоприятных метеорологических условий и отсутствия передвижной химической лаборатории фильтрация и консервация проб воды, с помощью привычных фильтровальных установок, не всегда может соответствовать алгоритму, указанному в М 01-53-2013 «Измерение массовой концентрации металлов в пробах природных (поверхностных) вод».

Исходя из возникшей проблемы внесено предложение использовать переходник для ПВХ бутылей со сменным фильтром. Переходник изготовлен из фторопласта на токарном станке.

Процесс изготовления фторопластового переходника на токарном станке отображен на рисунке 12.



Рисунок 12 – Процесс изготовления фторопластового переходника на токарном станке

Трёхмерная модель переходника изображена на рисунке 13.

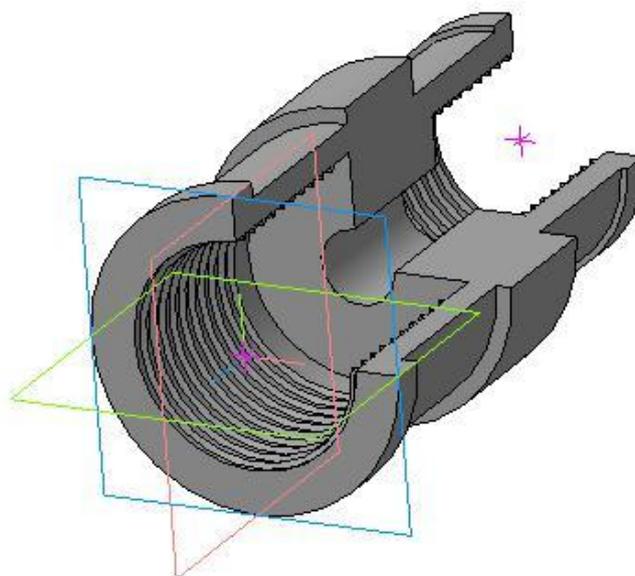


Рисунок 13 – Модель переходника в разрезе

Процесс фильтрации происходит автономно, за счёт искусственно создаваемого отрицательного давления в принимающей бутылке и не требует затрат времени от пробоотборщика.

Составные части и общий вид конструкции в сборе изображен на рисунке 14.



Рисунок 14 – Общий вид переходника (1 – переходник; 2 – основание для фильтра; 3 – подающая бутылка; 4 – принимающая бутылка)

Предложенная конструкция и изготовленная модель переходника была опробована в полевых условиях отбора проб воды и одобрена для дальнейшего использования в работе КЛМС Филиала СГМО г.о. Тольятти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В завершении можно сделать основные выводы:

1. Изучены направления работы КЛМС Филиала СГМО г.о. Тольятти;
2. Освоен аналитический контроль Куйбышевского и Саратовского водохранилищ и методы анализа природных вод, освоен внутрилабораторный контроль Тольяттинской СГМО, а так же отбор проб воды;
3. Освоена методика определения металлов в воде методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы (ААС с ЭТА) и выполнен набор данных по содержанию металлов;
4. Внесено предложение по оптимизации отбора проб Куйбышевского и Саратовского водохранилища.

В результате проделанной работы были изучены и освоены физико-химические методы анализа загрязнения поверхностных вод, они позволяют оперативно и корректно определять показатели качества природных вод.

Произведены отборы проб воды на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах. Выполнены анализы на содержание металлов в пробах воды методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией пробы (ААС с ЭТА).

Установлено, что за период исследования наблюдались превышения ПДК по цинку, в г.г. Тетюши, Тольятти (на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах), Самара, Сызрань, Хвалынский, Балаково.

Превышения ПДК по алюминию в г.г. Чистополь, Тетюши, Тольятти (на Куйбышевском водохранилище).

Превышения ПДК по марганцу в г.г. Чистополь, Тетюши, Ульяновск, Тольятти (на Куйбышевском и Саратовском водохранилищах), Хвалынский, Балаково.

Единичное превышение ПДК по меди выявлено в г. Чистополь.

Максимальные значения содержания металлов в пробах воды:

- Марганец – Куйбышевское водохранилище – г. Чистополь (17п) – 34,6 мкг/дм³, превышение ПДК в 3,5 раза.

- Цинк – Саратовское водохранилище – г. Самара (49п) – 22,1 мкг/дм³, превышение ПДК в 2,2 раза.

- Алюминий – Куйбышевское водохранилище – г. Тетюши (23п) – 70,4 мкг/дм³, превышение ПДК в 1,4 раза.

Наиболее неблагоприятные в экологическом отношении в период половодья водные объекты:

- Куйбышевское водохранилище – г. Зеленодольск, г. Чистополь, с. Лаишево, с. Заовражные Каратаи, г. Ульяновск, г. Тольятти.

- Саратовское водохранилище – г. Тольятти, пгт. Зольное, г. Самара.

Таким образом, были зафиксированы регулярные превышения ПДК, установленных для водоемов рыбохозяйственного назначения, по соединениям марганца и цинка, а также единичные случаи по соединениям алюминия. Существенно ниже ПДК были уровни содержания остальных соединений металлов, они соответствовали среднеголетним фоновым значениям.

Основные пункты мониторинга, в которых были зафиксированы превышения ПДК показаны на рисунках 15 – 20.

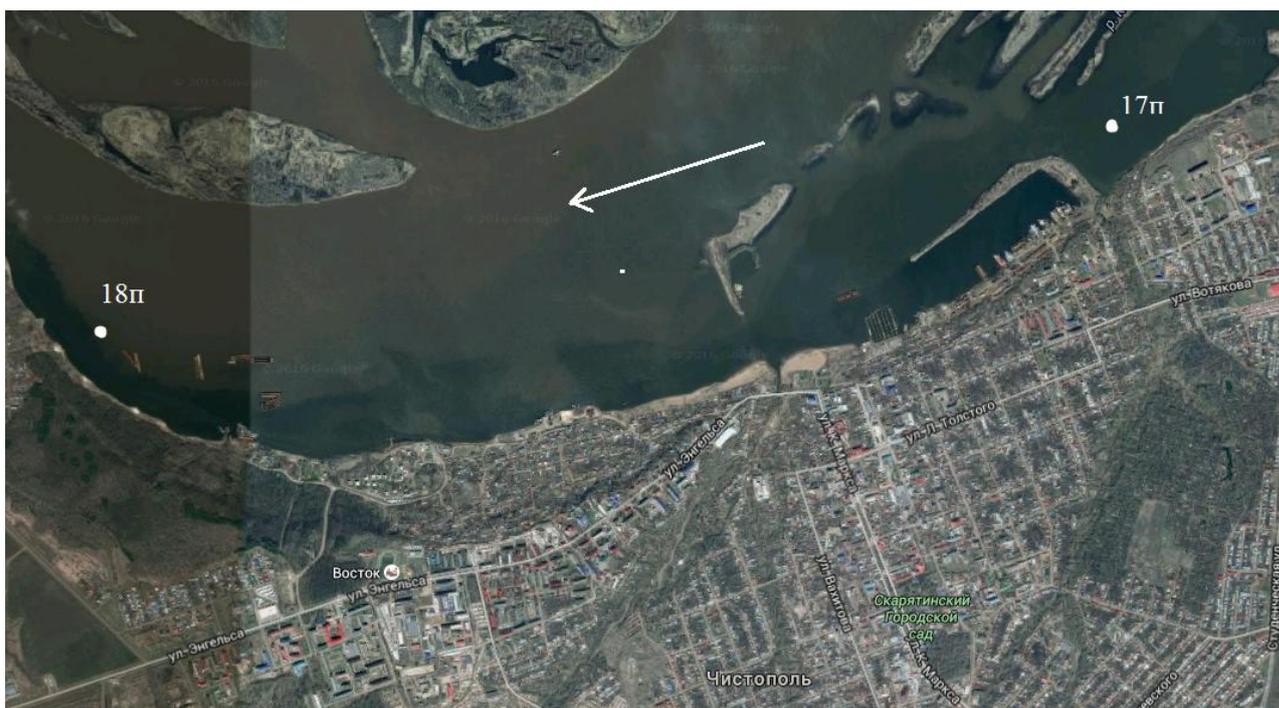


Рисунок 15 - г. Чистополь (17п, 18п)



Рисунок 16 – г. Тетюши (23п)

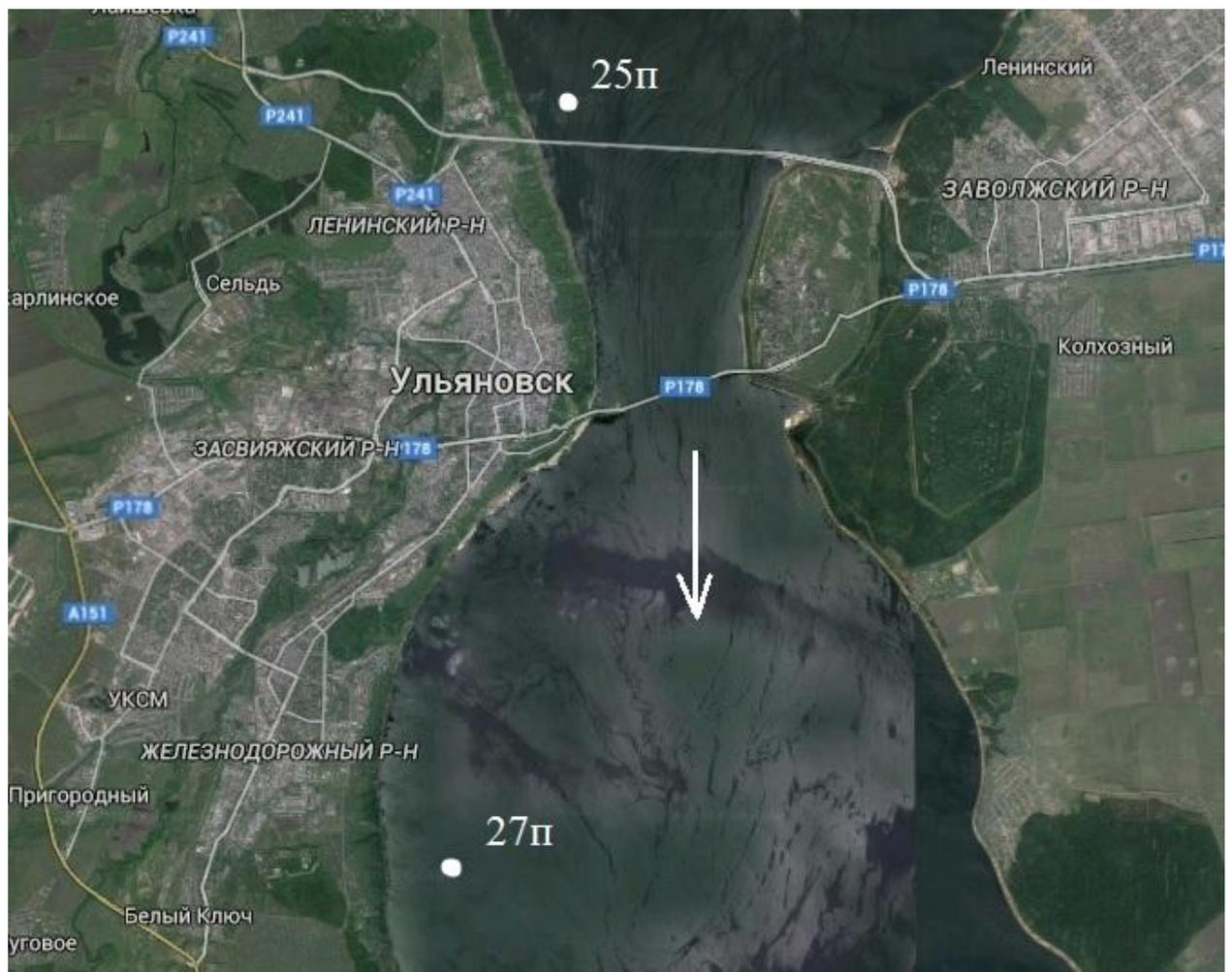


Рисунок 17 – г. Ульяновск (25п, 27п)



Рисунок 18 – г. Сызрань (62п)

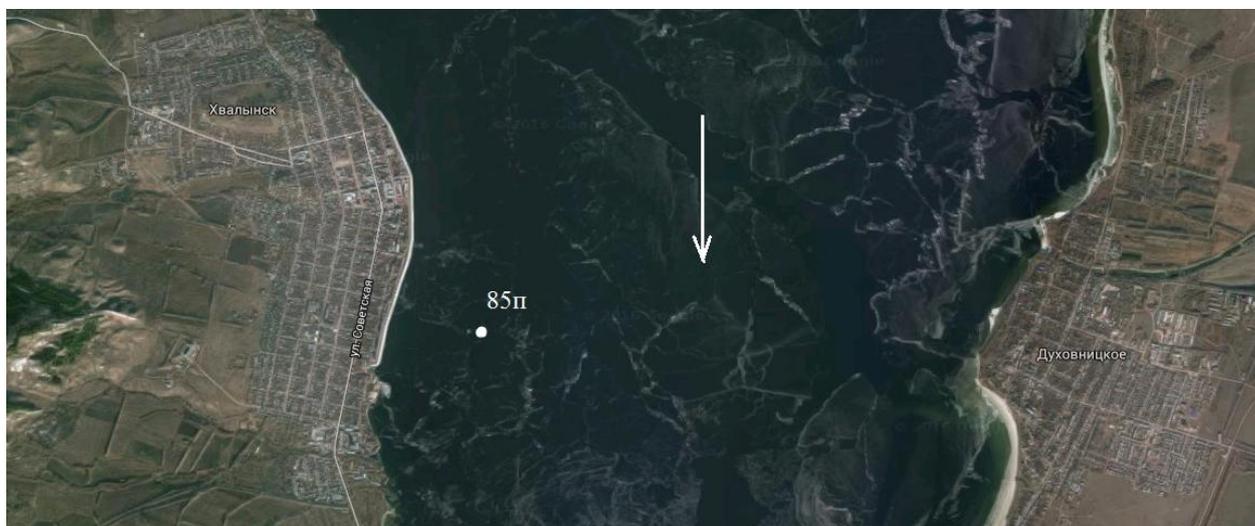


Рисунок 19 – г. Хвалынский (85п)



Рисунок 20 – г. Балаково (67п)

Увеличение содержания ионов металлов наблюдалось, в основном, в створах расположенных на уровне населённых пунктов и ниже по течению, что свидетельствует об антропогенном загрязнении.

В процессе работы было предложено оптимизировать отбор проб воды и их фильтрацию при выполнении анализа на содержание металлов. Был изготовлен переходник для ПВХ бутылей, с помощью которого производится фильтрация проб воды. Предложенная и изготовленная конструкция переходника была опробована в полевых условиях отбора проб воды и одобрена для дальнейшего использования в работе КЛМС Филиала СГМО г.о. Тольятти.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Таубе, П.Р. Практикум по химии воды: Учебн. Пособие [Текст] / П.Р. Таубе, А.Г. Баранова, - М. : 1971. – С. 128.
2. Резников, А.А. Методы анализа природных вод [Текст] / А.А. Резников, Е.П. Муликовская, И.Ю. Соколов, - М. : 1970. – С. 487.
3. Материалы научной конференции с международным участием «Современные проблемы гидрохимии и мониторинга качества поверхностных вод». Часть 1. [Текст] : – Ростов-на-Дону: 2015. – С. 341.
4. Вода России. Водохранилища [Текст] : ФГУП РосНИИВХ. - Екатеринбург: 2001. – С. 667-700.
5. Экологический мониторинг [Текст] : Под ред. Т.Я. Ашихминой, Учебно-методическое пособие. -М. : 2006. – С. 416.
6. Луцик, В.И. Физико - химические методы анализа: Учебн. Пособие [Текст] / В.И. Луцик, А.Е. Соболев, Ю.В. Чурсанов – Тверь: 2008. – С. 200-208.
7. Коваль, Ю.И. Физико-химические методы исследований: практикум [Текст] / Ю.И. Коваль, Новосиб. гос. аграр. ун-т, –Новосибирск: 2015. – С. 165.
8. Петрухина, О.М. Аналитическая химия. Физические и физико-химические методы анализа: Учебник для вузов [Текст] / О.М. Петрухина, – М. : 2001. – С. 314-496.
9. Миркин, Б.М. Экология России [Текст] / Б.М. Миркин, Л.Г. Наумова, -М. : 1995.сорт – С. 232.
10. Бабушкин, А.А. Методы спектрального анализа [Текст] / А.А. Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А. Королев, Л.В.Левшин, В.К. Прокофьев, А.Р. Стриганов, -М. : 1962. – С. 510.
11. Хожеева, З.И. Особенности накопления тяжелых металлов в воде, донных отложениях и биоте [Текст] / З.И. Хожеева, –Улан-Удэ: 2005. – С. 95-102.
12. Полуэктов, Н.С. Методы анализа по фотометрии пламени [Текст] / Н.С. Полуэктов, -М. : 1967. – С. 88.
13. Прайс, В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия [Текст] /

В. Прайс, - М. : 1976. – С. 71-117.

14. Шустов, С.Б. Химические основы экологии [Текст] / С.Б. Шустов, Л.В. Шустова, Просвещение, - М. : 1995. – С. 240.

15. Измерение массовой концентрации металлов в пробах природных (поверхностных) вод [Текст]: М 01-53-2013: - СПб . : 2012.

16. Кирсанов, В.В. Инженерная экология [Текст] / В.В. Кирсанов, А.А. Смолко, - М . : 2015. – С. 57.

17. Ежегодник качества поверхностных вод и эффективности проведенных водоохраных мероприятий на территории деятельности ФГБУ "Приволжское УГМС" за 2017 г. [Текст]: - Самара: 2018. – С. 79.

18. Ежегодник качества поверхностных вод и эффективности проведенных водоохраных мероприятий на территории деятельности ФГБУ "Приволжское УГМС" за 2016 г. [Текст]: - Самара: 2017. – С. 110.

19. Массовая концентрация железа общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с 1,10-фенантролином [Текст]: РД 52.24.358-2006: Росгидромет, ФГБУ "ГХИ". - Ростов-на-Дону: 2011.

20. Массовая концентрация хлоридов в водах. Методика выполнения измерений аргентометрическим методом [Текст]: РД 52.24.407-2006: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Гидрометеоиздат, - Ростов-на-Дону: 2006.

21. Массовая концентрация сероводорода и сульфидов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с п,п-диметил-п-фенилендиамином [Текст]: РД 52.24.450-2010: Росгидромет. - Ростов-на-Дону: 2010.

22. Водородный показатель и удельная электрическая проводимость вод. Методика выполнения измерений электрометрическим методом [Текст]: РД 52.24.495-2005: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Гидрометеоиздат, - Ростов-на-Дону: трос 2005.

23. Температура, прозрачность и запах поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений [Текст]: РД 52.24.496-2005: ГУ "Гидрохимический

институт". Гидрометеиздат, - Ростов-на-Дону: 2005.

24. Цветность поверхностных вод суши. Методика выполнения измерений фотометрическим и визуальным методами [Текст]: РД 52.24.497-2005: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Гидрометеиздат, - Ростов-на-Дону: 2004.

25. Массовая концентрация хрома (VI) в водах. [Текст]: РД 52.24.446-2008: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Росгидромет, - Ростов-на-Дону: 2008.

26. Массовая концентрация хрома общего в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом с дифенилкарбазидом [Текст]: РД 52.24.522-2009: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Росгидромет, - Ростов-на-Дону: 2009

27. Методика измерений массовой концентрации сухого остатка в питьевых, поверхностных и сточных водах гравиметрическим методом [Текст]: ПНДФ 14.1:2:4.114-97: Федеральная служба по надзору в сфере природопользования. Гидрометеиздат, -М. : 2011.

28. Мур, Дж. Тяжелые металлы в природных водах [Текст] / Дж. Мур, С. Рамамурти, Мир, - М. : 1987. – С. 286.

29. Никаноров, А.М. вид Биомониторинг металлов в пресноводных экосистемах [Текст] / А.М. Никаноров, А.В. Жулидов, Гидрометеиздат, - СПб. : 1991. – С. 312.

30. Elzinga, Caryl L., et al. Monitoring Plant and Animal Populations. Malden, MA: Blackwell Science Inc., 2017.

31. Grey, Aleksandra. Ecological geochemical and geophysical study. EMAP., 2016.

32. Jonson, Patric. National Science Foundation. "The US Long Term Ecological Research Network.,2016.

33. Lasim, Carry. US Environmental Protection Agency. Environmental Monitoring and Assessment Program. EMAP., 2016.

34. Spellerberg, Ian F. Monitoring Ecological Change. Malden, MA: Blackwell Science Inc., 2015.