

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Кафедра химии и химической экологии

Кузовлева Римма Дмитриевна

Институт естественных наук и биомедицины 5 курс 31 группа

050101.65 ХИМИЯ СДОП. СПЕЦИАЛЬНОСТЬЮ БИОЛОГИЯ

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Содержание селена в водных объектах Евроарктического региона

Утверждена приказом № 392 от 9 февраля 2015 г.

Руководитель работы	_____	/В.П. Евдокимова/
Нормоконтроль	_____	/Н.С. Прилуцкая/
Рецензент	_____	/И.А. Паламарчук/
Зав. кафедрой	_____	/Э.В. Швакова/
	(подпись)	(дата)

Постановление Государственной аттестационной комиссии от «___» июня 2015 г.

Признать, что студентка **Кузовлева Римма Дмитриевна** выполнила и защитила выпускную квалификационную работу с оценкой _____

Председатель ГАК _____ Секретарь ГАК _____

Архангельск

2015

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова»

Институт естественных наук и технологии

Кафедра химии и химической экологии

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ ВЫПУСКНОЙ
КВАЛИФИКАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Студентке 5 курса Кузовлева Римма Дмитриевна
050101.65 ХИМИЯ С ДОП. СПЕЦИАЛЬНОСТЬЮ БИОЛОГИЯ

Тема ВКР: **Содержание селена в водных объектах Евроарктического региона**

Утверждено протоколом
заседания кафедры № _____ от « _____ » _____ 20 ____ г.

Срок сдачи выпускником законченной работы « _____ » _____ 20 ____ г.

Исходные данные к работе _____

Основные разделы работы _____

Перечень подлежащих разработке вопросов _____

Перечень обязательных приложений к работе _____

Перечень графического материала _____

База проведения исследований и внедрения результатов поиска _____

Консультанты по работе

по разделу _____

должность, инициалы, фамилия

по разделу _____

должность, инициалы, фамилия

по разделу _____

должность, инициалы, фамилия

Дата выдачи задания « ____ » _____ 20__ г.

Руководитель ВКР _____ /Евдокимова В.П./

подпись

Задание принял к исполнению « ____ » _____ 20__ г.

Подпись студента _____ /Кузовлева Р.Д./

РЕФЕРАТ

Кузовлева Р.Д. Выпускная квалификационная работа на тему «Содержание селена в водных объектах Евроарктического региона». Научный руководитель – кандидат химических наук, доцент Евдокимова В.П.

Выпускная квалификационная работа. Пояснительная записка объемом 108 страниц, содержит 15 рисунков, 27 таблиц, 53 литературных источника, 6 приложений.

Ключевые слова: Евроарктический регион, озера, реки, Белое и Баренцево моря, селен, нормирование содержания селена в водных объектах, оценка уровня содержания селена.

Цель работы – определение содержания селена в водных объектах Евроарктического региона.

Выполнен обзор литературы. Определено содержание селена в озерах, реках, а так же в Белом и Баренцевом морях. Проведен сравнительный анализ полученных данных. Разработана шкала нормирования содержания селена в водных объектах Евроарктического региона.

На территории Евроарктического региона наблюдаются, разнообразное содержание селена: поверхностные материковые воды характеризуются низким уровнем, а морская океаническая вода характеризуется средним уровнем содержания селена. В отдельных пробах обнаружено превышение ПДК селена.

« » 20 г.

Подпись _____

ОГЛАВЛЕНИЕ

Обозначения, обозначения и сокращения	6
Введение.....	7
1 Обзор литературы.....	9
1.1 Химико–аналитическая характеристика селена.....	9
1.1.1 Характеристика элемента селена.....	9
1.1.2 Важнейшие соединения селена.....	9
1.1.3 Методы количественного определения селена.....	13
1.2 Селен в природных объектах.....	16
1.2.1 Содержание селена в земной коре.....	16
1.2.2 Содержание селена в гидросфере.....	17
1.2.3 Содержание и биологическая роль селена в организме человека и животных.....	20
1.3 Источники и транспорт селена в окружающей среде.....	23
2 Объекты и методы исследования.....	26
2.1 Характеристика объектов исследования.....	26
2.2 Пробоотбор и пробоподготовка.....	28
2.3. Методика флуориметрического определения.....	39
2.4. Методика построения океанологического разреза.....	33
3 Экспериментальная часть.....	34
3.1 Цели и задачи эксперимента.....	34
3.2 Проверка калибровочного графика.....	34
3.3 Экологическое нормирование содержания селена в водных объектах.....	35
3.3.1 Нормирование содержание селена в пресных материковых водах.....	35
3.3.2 Нормирование содержание селена в морских океанических водах.....	36
3.4 Результаты химического эксперимента и их обсуждение.....	37
3.4.1 Результаты исследования содержания селена в поверхностных водах Архангельской области.....	37

3.4.2 Результаты исследования содержания селена в поверхностных водах Белого и Баренцева морей.....	40
3.4.3 Результаты исследования содержания селена на океанологическом разрезе «мыс Инцы – река Пулоньга».....	44
3.4.4 Результаты исследования содержания селена на океанологическом разрезе «Кольский меридиан».....	47
Заключение.....	52
Список использованных источников.....	55
Приложение А ГОСТ 17.1.3.08-82. Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод.....	60
Приложение Б ГОСТ 17.1.5.05-85. Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков	68
Приложение В ГОСТ 17.1.5.04-81. Приборы и устройства для отбора первичной обработки и хранения проб природных вод.....	72
Приложение Г ГОСТ 19413-89. Метод определения массовой концентрации селена.....	78
Приложение Д Результаты исследования содержания селена в водных объектах Евроарктического региона.....	85
Приложение Е Статистическая обработка результатов исследования содержания селена в водных объектах Евроарктического региона.....	90

ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящем текстовом документе применяются следующие определения, обозначения и сокращения:

Лаборатория биогеохимических исследований ИЕНиТ – лаборатория института естественных наук и технологии (Северный (Арктический) университет имени М.В. Ломоносова);

НИС «Профессор Молчанов» – научно-исследовательское судно «Профессор Молчанов»;

ПДК – предельно допустимая концентрация.

ВВЕДЕНИЕ

Евроарктический регион в настоящее время находится под возрастающим техногенным воздействием, как локальных индустриальных центров за счет выбросов металлургических и теплоэнергетических производств, так и меняющихся путей переноса загрязняющих веществ воздушными массами, потоками воды и осадочного материала арктических рек. Это актуально для арктических и приарктических территорий в силу их специфических особенностей: крайняя уязвимость окружающей природной среды; малая устойчивость экосистем, которые легко разрушаются; медленное восстановление природных экосистем; короткие пищевые цепи. Природа Арктики чрезвычайно уязвима к действию загрязняющих веществ, что может в перспективе привести к необратимому экологическому кризису [6].

Научные знания о биологических свойствах микроэлемента селена претерпевают парадоксальную эволюцию. Селен, как известно, является важным технологическим и биологическим элементом, используется как в производстве (полупроводниковые технологии, производство удобрений), так и в медицине. В технологических и природных объектах (почва, вода, атмосфера, живые организмы) селен существует в различных химических формах. Селен, благодаря своим физико-химическим и биологическим свойствам легко мигрирует в природе. Роль селена, неоднозначна: с одной стороны необходим, так как является мощным иммуностимулятором, антиоксидантом, антиканцерогенным агентом, а с другой стороны некоторые соединения селена являются сильнодействующими ядовитыми веществами (селенит натрия, селенат натрия).

Считают, что селен, может быть критерием качества окружающей среды. Одной из важных особенностей является то, что существует узкая граница между полезным и токсичным содержанием его, как в окружающих объектах, так и в организме человека. Это приводит к необходимости изучения содержания селена и различных его форм в окружающих объектах, для установления районов с определенным содержанием селена [37]. Поэтому проблема оценки экологического состояния окружающей среды Арктики и защиты ее от загрязнений и других

негативных воздействий становится приоритетной, по крайней мере, для тех стран, которые относятся к числу арктических.

Цель работы - определение содержания селена в водных объектах Евроарктического региона.

Задачи:

- 1) сбор и систематизация литературных данных по содержанию селена в водных и других объектах окружающей среды;
- 2) рассмотрение, выбор и отработка метода количественного определения селена;
- 3) участие в отборе проб, пробоподготовке и определении содержания селена в водных объектах Евроарктического региона;
- 4) оценка уровня содержания селена в исследуемых водных объектах.

1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Химико–аналитическая характеристика селена

1.1.1 Характеристика элемента селена

Селен-химический элемент VI А группы периодической системы Д. И. Менделеева. Впервые селен, обнаружен Берцелиусом в 1817 г. в отходах сернокислотного производства. Новое вещество имело свойства, сходные со свойствами теллура, и названо селеном (греческое название Луны), так как он встречается вместе с теллуrom, открытым ранее и названным в честь Земли.

В таблице 1 представлены основные характеристики этого элемента.

Таблица 1 - Характеристики элемента селена [48]

Физико-химические параметры	Se
Содержание в земной коре, мас. доли, %	$6 \cdot 10^{-5}$
Электронная конфигурация	$3d^{10}4s^24p^4$
Атомный радиус, нм	0,116
Ионный радиус, нм	0,198
Энергия ионизация, эВ	9,75
Важнейшие изотопы, их содержание, %	^{74}Se (0,87), ^{76}Se (9,01), ^{77}Se (7,58), ^{78}Se (23,52), ^{80}Se (49,82), ^{82}Se (9,19)

Природный селен представляет собой смесь шести устойчивых изотопов. Селен один из 19 жизненно необходимых для человека и животных элементов.

1.1.2 Важнейшие соединения селена

Селен – халькоген, неметалл. Для элементного селена, характерна способность, изменять свое строение в зависимости от внешних условий. Это свойство является причиной существования большого числа аллотропных модификаций этого элемента. Основные аллотропные модификации селена можно

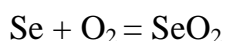
свести к трем формам, обладающим различной внутренней структурой: гексагональный, красный моноклинный и аморфный [39].

Селен в темноте очень слабо проводит электрический ток. На свету электропроводность его возрастает примерно в 1000 раз, в темноте снова понижается до первоначальной величины. На этом свойстве основано его применение в качестве фотосопротивлений. На электропроводность и фоточувствительность селена сильно влияют примеси других элементов, особенно сурьмы и теллура [35].

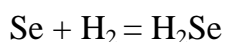
Химические свойства селена и его соединений:

По химическому поведению селен, как и сера, является типичным неметаллом. Элементный селен химически очень активен. Он горит в кислороде и на воздухе голубым пламенем с образованием диоксида селена.

Вообще, с кислородом селен образует соединения состава SeO , SeO_2 , SeO_3 и предположительно Se_2O_3 и Se_3O_4 . Но наиболее устойчивым является SeO_2 [27]:



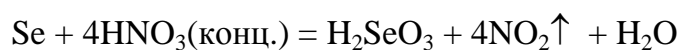
Селен взаимодействует с фтором, хлором и бромом, образуя галогениды. При температуре 350-400°C селен взаимодействует с водородом, образуя селеноводород [39]:



Селен энергично взаимодействует со многими металлами [31]:



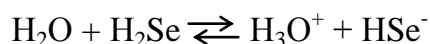
Селен энергично взаимодействует с серой, однако при этом образуется не химические соединения, а растворы или, при их затвердевании, смешанные кристаллы [39]. С разбавленными кислотами - окислителями селен не реагирует, в то время как концентрированная азотная кислота медленно окисляет селен до селенистой кислоты [30]:



Селенистую кислоту можно получить и медленным окислением серого селена при температуре 160 °С. При кипячении водными растворами щелочей селен подобно сере и теллуру диспропорционирует в соответствии с реакцией:



При действии на селениды металлов водой или разбавленными кислотами получают селеноводород, который обладает характерным неприятным запахом и является более токсичным соединением, чем его серный аналог H_2S . Селеноводород является эндотермическим соединением, поэтому уже при незначительном нагревании разлагается на простые вещества. В водных растворах вследствие устанавливающегося равновесия:



Селеноводород представляет собой кислоту [11].

К важнейшим соединениям селена относятся: H_2Se – селеноводород, Na_2Se – селенид натрия, H_2SeO_3 – селенистая кислота, Na_2SeO_3 – селенит натрия, H_2SeO_4 – селеновая кислота, Na_2SeO_4 – селенат натрия.

Оксиды селена растворяются в воде, при этом образуется селенистая H_2SeO_3 и селеновая H_2SeO_4 кислоты.

Селенистая кислота - слабая двухосновная кислота. Образует два ряда солей: кислые (гидроселениты) и нейтральные (селениты). Все селениты бесцветны. Водные растворы селенитов вследствие гидролиза имеют щелочную среду. Сильные окислители переводят селенистую кислоту в производные селена в степени окисления +6:



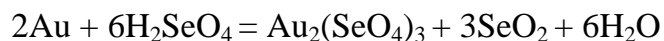
Селеновая кислота – сильная, существует в форме *мета*-кислоты. По силе селеновая кислота близка к серной. Селеновая кислота – медленно действующая, но сильный окислитель. По окислительной активности она превосходит серную кислоту:



Поэтому селеновая кислота в отличие от серной кислоты окисляет соляную кислоту до хлора:



В селеновой кислоте растворимо металлическое золото, которое не растворимо в горячей серной кислоте:



Ее соли – селенаты во многих отношениях аналогичны сульфатам (своей растворимостью и кристаллическими формами). Они также образуют двойные соли, подобные квасцам. При нагревании менее устойчивы, чем сульфаты. Селенаты довольно легко отщепляют кислород и вспыхивают при нагревании на угле, при этом выделяется свободный селен [39, 48].

В живых организмах селенаты и сульфаты антагонисты.

Для селена характерно также образование селеноорганических соединений, содержащих связь, селен – углерод; в их числе различают следующие основные классы:

- 1) селенолы (аналоги спиртов);
- 2) селеноальдегиды и селенокетоны;
- 3) моно- и диселенокарбоновые кислоты;
- 4) селенсодержащие аминокислоты;

- 5) гетероциклические соединения селена;
- 6) алкилселениды;
- 7) диалкилселениды [20].

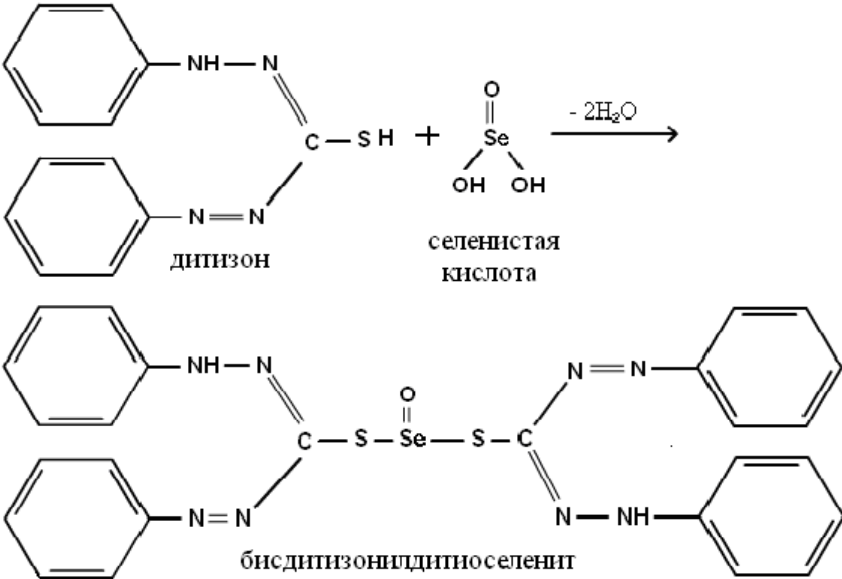
1.1.3 Методы количественного определения селена

Селен относится к группе рассеянных элементов, он очень широко распространен в природе, в различных объектах окружающей среды, причем в очень низких концентрациях. Определение селена можно провести с помощью различных методов представленных в таблице 2.

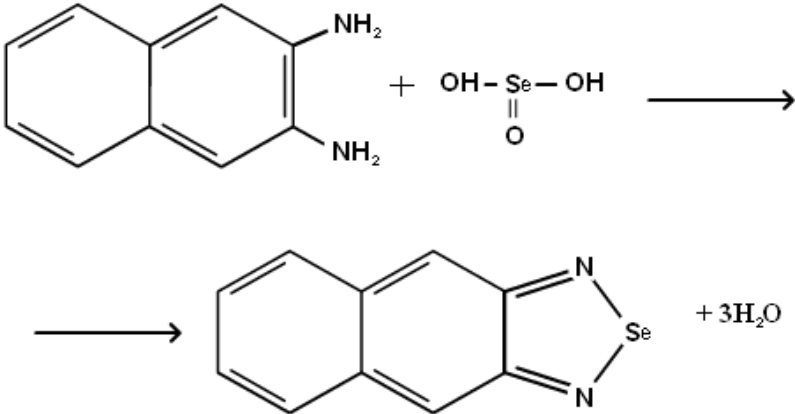
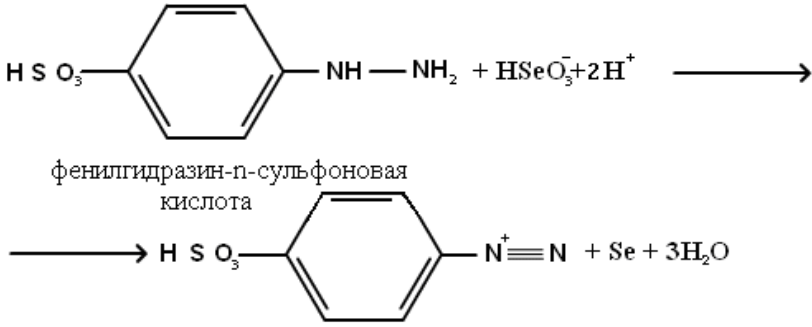
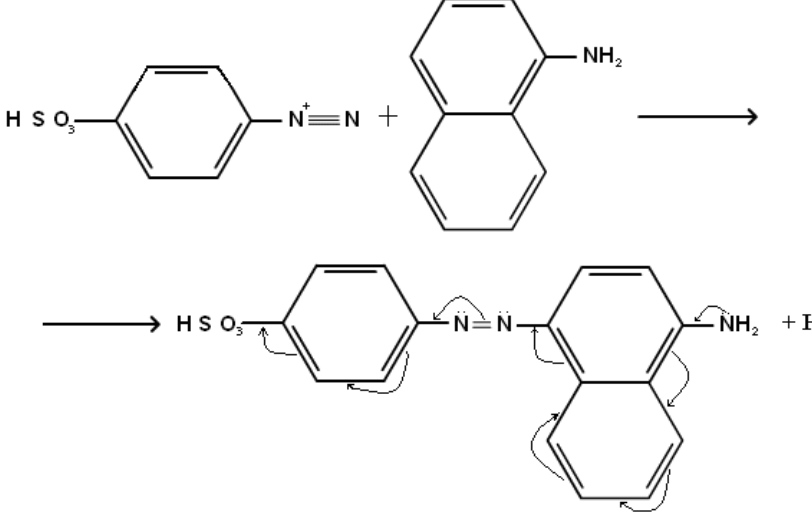
Таблица 2 - Методы определения селена

Метод	Сущность метода, уравнения реакций
1. Объемные методы	<p>1) Тиосульфатный метод: $H_2SeO_3 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4O_6 + Na_2S_4SeO_6 + 4NaCl + 3H_2O$ $2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$ [35]</p> <p>2) Титрование раствором перманганата калия : $5H_2SeO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H_2SeO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$ $2KMnO_4 + 10FeSO_4 + 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$ [30]</p> <p>3) Йодометрическое титрование: $SeO_3^{2-} + 4I^- + 6H^+ \leftrightarrow Se + 2I_2 + 3H_2O$ [35]</p> <p>4) Комплексонометрическое титрование: Образование осадка $PbSeO_4$ и оттитровывание избытка Pb^{2+} комплексоном III [30]: $Pb^{2+} + Na_2[H_2ЭДТА] = Na_2[PbЭДТА] + 2H^+$</p>
2. Весовой метод	<p>Восстанавливают селен до элементного состояния соляной кислотой и взвешивают после высушивания при 105 °С. Применяют восстановители: SO_2, KI, $C_6H_8O_6$ [9], H_3PO_2, $SnCl_2$ [20], $TiCl_3$, $CrCl_3$, Zn, Mg, Fe, Cu [8], $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ [35]. $H_2SeO_3 + 4HCl$ (конц.) = $Se \downarrow + 2Cl_2 + 3H_2O$</p>
3. Электрохимические методы	<p>1) Электрогравиметрический: Основан на внутреннем электролизе с использованием пары электродов $Cu-Pt$, основанный на совместном восстановлении H_2SeO_3 и Cu^{2+} металлической медью до Cu_2Se. Это соединение является удобной весовой формой, устойчиво при нагревании до 130°С и негигроскопично [8].</p> <p>2) Полярографический: Восстановление Se^{+4} сначала до элементного состояния, затем до селенида. Условия реакции: 1М хлорид аммония, pH = 8–9,5 в присутствии желатина [19]: $SeO_3^{2-} + 6e + 3H_2O \leftrightarrow Se^{2-} + 6OH^-$ [9].</p>

Продолжение таблицы 2

4. Термический метод	<p>Способность соединений селена при термическом разложении выделять селен в газовую фазу в виде диоксида селена [31]: $H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$ (выше 70 °C)</p>
5. Фотометрические методы	<p>1) Колориметрический метод Земмеля: Восстановление селена до элементарного состояния $SnCl_2$ в солянокислой среде и измерение оптической плотности полученных коллоидных растворов при 390 нм: $SeO_3^{2-} + 2SnCl_2 + 6HCl = 2Cl^- + 2SnCl_4 + Se + 3H_2O$ [35]</p> <p>2) Определение селена с гидразином: Золи селена, полученные при восстановлении гидразином, поглощают свет в очень широком диапазоне длин волн. Максимум поглощения лежит при 250–260 нм. $H_2SeO_3 + N_2H_4 \cdot H_2O = Se_{(золь)} + N_2 \uparrow + 4H_2O$</p> <p>3) Метод, основанный на реакции с дитизоном. Селен реагирует с дитизоном в сернокисломисолянокислом растворе. Дитизонаты экстрагируются CCl_4 из 6-7 NH_4Cl и 11-12 NH_2SO_4 [35]:</p> <div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">дитизон</p> <p style="text-align: center;">селенистая кислота</p> <p style="text-align: center;">бисдитизионидитиноселенит</p> </div> <p>4) Люминесцентный метод. Определения селена (IV) в стеклообразных замороженных растворах в 7,5 – 8 N HCl и HBr при 77 K. Полосы люминесценции селена в HCl и HBr лежат в области 550 нм, полосы возбуждения – при 330 и 352 нм. Чувствительность метода $(4 - 8) \cdot 10^{-8}$ г/мл в среде HCl и $1,22 \cdot 10^{-9}$ г/мл в среде HBr. Этим методом определяют селен в присутствии Tl, Pb, Bi и Sb [21].</p> <p>5) Методы, основанные на образовании пиаселенолов – соединений селена с о-диаминами: о-фенилендиамином (pH = 1,5-2,5 [31]) и его производными, 3,3'-диаминобензидином (ДАБ) (pH = 2-3 [35]); 1,2-, 1,8- и 2,3-диаминонафталином (ДАН) [25] (pH = 1-2 [33]).</p> <p>а) с о-фенилендиамином образуется бесцветное кристаллическое соединение, экстрагируемое толуолом [35] или хлороформом [33].</p> <p>б) с ДАБ образуется окрашенный в желтый цвет комплекс – 3,4-диаминофенилпиаселенол [20]. Это соединение экстрагируется толуолом при pH = 6, бензолом, ксилолом, изобутиловым и изоамиловым спиртом [35].</p> <p>в) с ДАН образуется комплекс 4,5-бензопиаселенола [20], экстрагируемый циклогексанолом [33], толуолом, циклогексаном, n-гексаном, декалином. Под действием УФ - облучения соединение флуоресцирует. Из всех известных в настоящее время органических реагентов на селен из серии о-диаминов ДАН является наиболее чувствительным и селективным [35]:</p>

Продолжение таблицы 2

	 <p>б) Метод, основанный на окислении органических соединений Se^{+4}: Селенистая кислота окисляет арилгидразины до диазониевых солей, которые могут реагировать с ароматическими аминами, давая интенсивно окрашенные азосоединения [35]:</p> <p>1.</p>  <p>фенилгидразин-п-сульфоновая кислота</p> <p>2.</p> 
<p>6. Атомная адсорбция</p>	<p>Определение селена, возможно, по линиям 196,1; 204,0 и 206,3 нм. В пламени смеси водород-воздух найдена следующая чувствительность определения селена: 1; 10; 69, 110 мкг/мл по линиям 196,1; 204,0; 206,3 и 207,5 нм, а в пламени ацетилен-воздух чувствительность в 1,6 раза выше. Селен в водных растворах можно при условии идентичности солевого состава и физических свойств анализируемых и стандартных растворов [35].</p>

На основании данных, указанных в литературе, можно отметить, что селен, относится к малораспространенным химическим элементам. Поэтому при определении селена чувствительность метода должна быть 0,01 мкг/г [20].

Проанализировав точность методов, возможности лаборатории, для проведения количественного определения селена был выбран метод флуориметрического определения содержания селена с 2,3-диаминонафталином.

1.2 Селен в природных объектах

1.2.1 Содержание селена в земной коре

Распределение селена в природе неравномерно. В таблице 3 приведены различные значения кларка селена в земной коре.

Таблица 3 - Содержание селена в земной коре

Кларк селена, %	Источник	Год издания
$6 \cdot 10^{-5}$	Кудрявцев А.А. [30]	1961
$5 \cdot 10^{-6}$	Назаренко И.И. [35]	1971
$1 \cdot 10^{-5}$	Некрасов Б.В. [36]	1973
$5 \cdot 10^{-6}$	Дм. Эмсли [50]	1993

Как видно из таблицы 3 показатели неодинаковы. Причиной этого может быть использование различных методов определения содержания селена в земной коре и подходы к оценке содержания.

Селен, распространен повсеместно, но стоит учитывать его неравномерное распределение по земной поверхности, что приводит к существованию регионов с пониженной и повышенной концентрацией селена в окружающей среде [11].

Селен в земной коре находится как в рассеянной форме, в основном фиксируясь в сульфидных минералах, так и в виде своих собственных минералов.

Для селена, характерен изоморфизм с серой, а также теллуrom и мышьяком, что обусловлено близостью химических и кристаллохимических свойств этих элементов.

Наличие или отсутствие серы в значительной степени определяет рассеяние или концентрирование селена в природных процессах. В магматических породах селен всегда изоморфно замещает серу в сульфидных минералах. Встречаются

сульфиды с очень высоким содержанием селена. Значительные количества селена (до 5,18%) наблюдаются в вулканической сере.

Содержание селена в магматических породах редко превышает 0,05 мг/кг. В осадочных породах он связан с глинистой фракцией, и поэтому меньше селена в песчаниках и известняках. Содержание селена в главных типах горных пород представлено в таблице 4.

Таблица 4 - Селен в главных типах горных пород [37]

Типы горных пород	Селен, мг/кг
Магматические породы	
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,02 – 0,05
Основные (базальт, габбро)	0,01 – 0,05
Средние (диориты, сиениты)	0,02 – 0,05
Кислые (граниты, гнейсы)	0,01 – 0,05
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	0,02 – 0,05
Осадочные породы	
Глинистые осадки	0,40 – 0,60
Сланцы	0,60
Песчаники	0,05 – 0,08
Известняки, доломиты	0,03 – 0,10

1.2.2 Содержание селена в гидросфере

Селен присутствует в природных водах в нескольких химических формах, характеризующихся различной степенью окисления элемента: Se (+6) (селенаты), Se (+4) (селениты), Se (0) (элементарный селен в коллоидной форме) и Se (-2) (неорганические селениды и органические соединения селена). Доминирующей формой селена являются его органические соединения.

Содержание Se (+4) – наиболее предпочитаемая микроводорослями форма – составляет не более 10% от общего селена. Соотношение Se (+4)/Se (+6) практически всегда в пользу Se (+6), как из-за его меньшего выноса фитопланктоном, так и вследствие спонтанного химического окисления Se (+4) в Se (+6) в хорошо окисгенированных водах.

В природных водах концентрация селена очень мала и варьирует от 0,1-0,2 до 2 - 3мкг/л [42]. Малые концентрации селена в природных водах обусловлены сильной адсорбцией его ионов (селенитов) глинистыми минералами и особенно

гидроксидами железа. Высокие концентрации селена в поверхностных и подземных водах обычно встречаются на территории где воды для орошения проходят через почву с высоким содержанием селена или в озерах, получающих конденсируемую охлажденную воду от каменноугольных электростанций [32].

В таблице 5 представлены данные определения содержания селена в водных объектах.

Таблица 5 - Содержание селена в водах Мира

Водный объект	Se, мкг/л	Источник
Волга	0,05-3,1	[46]
Байкал	0,05-0,06	[46]
Речные воды Тувы	0,2-5,1	[22]
	0,4-1,5	[16]
Крупные реки Горного Алтая	0,08-0,59	[32]
Поверхностные воды Забайкалья	0,04-0,16	[10]
Речные воды Оренбургского региона	0,02 - 0,4	[45]
Поверхностные воды Санкт-Петербурга	1,5-3,2	[16]
Воды Томска	3 - 50	[41]
Речные воды Москвы	0,2-0,9	[16]
Воды рек Ахтубы, Бузана	0,05-1,60	[29]
Воды Карелии - озера - реки	0,3-2,5	[46]
	0,3-4,2	[46]
Воды Молдовы	1-8,5	[23]
Река Колорадо	0,5-30	[20]
Грунтовые воды Индии	45-341	[10]
Воды Швеции	0,10-0,15	[46]
Подземные воды Финляндии	0,01-2,72	[10]
Подземные воды Норвегии	0,01-4,82	[10]
Воды Белоруссии -озера - реки	0,35-0,85	[46]
	0,40-0,85	[46]

Из таблицы 5 следует, что содержание селена в поверхностных водах не одинаково, значения концентрации в целом варьирует от 0,01 до 8,5 мкг/л. Невероятно большим значением концентрации селена отличаются поверхностные воды Томска и грунтовые воды Индии.

Воды рек, родников и скважин являются основными источниками пресной воды, которая затем, претерпевая множество трансформаций, становится питьевой водой.

ПДК селена в хозяйственно – питьевой и культурно – бытовой воде составляет 10 мкг/л [38].

В составе морской воды выделяют консервативные (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) и неконсервативные (растворенные O_2 и CO_2 , NO_3^- , PO_4^{3-} и рассеянные элементы, в том числе соединения селена) компоненты.

Для селена, характерен биогенный тип распределения в океане, он характеризуется резким уменьшением концентрации элемента в поверхностных водах. В поверхностных слоях океана, которые просвечиваются солнечным светом, развивается фитопланктон, участвующие в фотосинтезе. В процессе роста и жизнедеятельности фитопланктон потребляет рассеянные элементы, в том числе и селен, в связи, с чем поверхностный слой обеднен этим элементом [18].

Селениты и селенаты встречаются в больших концентрациях в глубинных слоях моря. Селениты имеют концентрацию в пределах 0,04-0,66 и селенаты 0,05-0,15 мкг/л. Селениты достаточно устойчивы в морской воде и его содержание составляют 35% от общего селена [28].

Средняя концентрация селена в морской и океанической воде составляет 0,2 мкг/л [18].

ПДК селена в морской воде составляет 2 мкг/л [38].

В целом вертикальные профили селена в открытых зонах различных океанов сходны. Содержание общего селена и его растворимых неорганических соединений увеличивается с глубиной примерно в 2-3 раза, а содержание органических соединений падает.

Имеются данные по исследованию содержания селенитов и селенатов в северной части Тихого океана, которые представлены на рисунке 1.

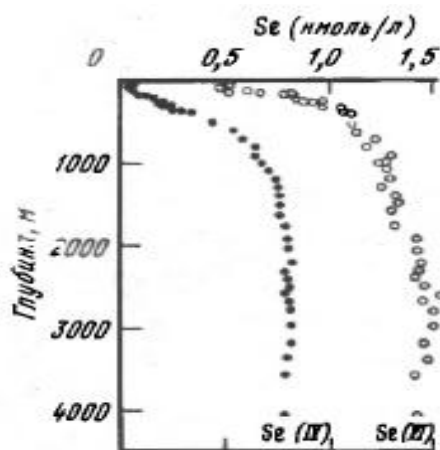


Рисунок 1 - Вертикальный профиль содержания селенитов и селената летом в северной части Тихого океана [18]

Как видно из рисунка 1 минимальные концентрации приурочены к поверхностному слою океана. С увеличением глубины концентрация селенитов и селенатов возрастает. Так же видно, что концентрация селенатов в Тихом океане выше, чем селенитов, хотя более устойчивой формой являются селениты.

1.2.3 Содержание и биологическая роль селена в организме человека и животных

Селен представляет собой физиологически важный микроэлемент, незаменимый в питании человека и животных. В малых дозах селен является жизненно необходимым микроэлементом, и исследования последних десятилетий окончательно доказали незаменимость его для млекопитающих, птиц и человека, поскольку при дефиците селена нормальное течение обменных процессов невозможно.

В естественных условиях Se поступает в организм человека и животных, главным образом, в виде селенсодержащих аминокислот - селенометионина (Se-Met) и селеноцистеина (Se-Cys). Сейчас недостаток селена, как правило, восполняется внесением в различные минеральные и минерально-витаминные добавки неорганических соединений селена: селенита и селената натрия. Вместе с тем, широко применяемые селенит натрия и селенат натрия, весьма токсичны для организма [40].

Моллюски являются концентраторами многих микроэлементов, в том числе и селена. В таблице 6 представлены данные по содержанию селена в организмах морских животных [26].

Таблица 6 - Содержание селена в организме морских животных

Вид	Содержание, мг/кг
Тихоокеанская мидия	0,81-1,39
Устрица гигантская	0,5-1,8
Мидия Грея	0,3-2,3
Приморский гребешок	0,2-1,25

Наибольшая концентрация селена отмечается в печени, наименьшая в гонадах. Повышенное содержание в печени и жабрах, можно объяснить тем, что эти органы включены в путь поступления и выведения этого микроэлемента из организма моллюсков.

Распределение селена в различных органах и тканях зависит от химической природы микроэлемента и его дозы. С повышением уровня селена в рационе животных возрастает и его концентрация в тканях. Распределение селена в организме животных: 50-52% приходится на мышечную ткань, 14-15%- кожа, шерсть, роговые образования, 10%- скелет, 8%- печень, 15-18% на остальные ткани [20].

С пониманием роли селена, в последние годы ученые высказывают необходимость введения этого микроэлемента в состав ветеринарных препаратов [34].

Уровень селена в организме зависит от комфортности природно-климатических условий, региона проживания. В организме северян, например, описано формирование “полярного адаптивного метаболического типа”, представляющего собой особый вариант гормонально-метаболических взаимоотношений [15].

В организме человека всегда присутствует селен. Выявлено значительное аккумуляирование селена поджелудочной железой (24 – 26 мкг %). В организме мужчин содержание селена несколько больше, чем у женщин.

Для человека оптимальной суточной нормой потребления селена считают 50-200 мкг, для животных 100-200 мкг/кг сухого вещества корма [20].

Максимально допустимым уровнем потребления признана величина 200 мкг/сут [43, 52].

В России до сих пор нет общего мнения специалистов относительно единого оптимального уровня потребления селена.

Биологическая роль:

- является антиокислителем, защищая организм от действия активных радикалов, в том числе атомарного кислорода;
- положительно влияет на сосудисто-сердечную систему; способствует кровоснабжению сердца;
- стимулирует образование эритроцитов;
- способствует усвоению железа и йода;
- выстраивает силовые связки в нужных местах мышц;
- повышает иммунные свойства организма;
- борется с вредными веществами в печени;
- может замещать серу в различных органических соединениях;
- стимулирует синтез серусодержащих аминокислот из белков;
- селен наряду с кобальтом и магнием противодействуют нарушению хромосомного аппарата;
- селен активируют окислительно-восстановительные фермент митохондрий и микросом, глутатионпероксидазу, обмен цистеина, синтез АТФ;
- селен, необходим для формирования фермента глутатионпероксидазы;
- выводит из организма такие тяжелые металлы как ртуть, марганец, свинец, кадмий [7,17,53].

Токсическая доза: 5 мг.

Снижение уровня селена в крови менее 0,4 мкмоль/л способствует повышению риска развития инфаркта миокарда в 7 раз и в 2 раза риск развития злокачественных опухолей [17].

Главным источником поступления селена в организм человека являются продукты питания.

В целом по России, по данным эпидемиологических исследований, проведенных сотрудниками Института питания РАМН, не менее чем у 80 % населения обеспеченность селеном ниже оптимальной [43].

1.3 Источники и транспорт селена в окружающей среде

Распределение и транспорт селена определяется естественными геофизическими и биологическими процессами в природе, а также антропогенными процессами, связанными с промышленной деятельностью человека. Антропогенные воздействия могут являться причиной некоторого перераспределения селена в окружающей среде [11].

Основные формы миграции селена в окружающей среде следующие:

- атмосфера – летучие соединения селена (алкил-селениды), пыль;
- океаническая кора – селениды металлов, элементный селен;
- почвы – селениды, связанные и подвижные селенаты и селениты;
- природные воды – феррооксиселенит и другие формы селена;
- растения и микроорганизмы – органические соединения селена, аналоги серосодержащих соединений, алкилселениды, селеносульфиды, селениты, селенаты [20].

Состояние окисления селена в биосфере определяется деятельностью организмов и условиями среды. Превращение $Se^0 \rightarrow Se^{+4} \rightarrow Se^{+6}$ осуществляют бактерии. Многие растения, грибы, бактерии и некоторые животные организмы трансформируют Se^{+4} и Se^{+6} до Se^{-2} . Переход Se^{-2} в Se^0 происходит под влиянием микроорганизмов почвы. С помощью природных вод все эти соединения мигрируют в окружающей среде [20]. Реки ежегодно переносят более $7 \cdot 10^6$ кг селена [42].

Основным источником селена в природе служат почвы и некоторые горные породы. В почвах он обычно находится в виде селенидов, селенитов и селенатов. Селен, обнаружен практически во всех материалах земной коры. При химическом выветривании горных пород селен легко окисляется, при этом степень окисления, как и растворимость, зависит от окислительно-восстановительного потенциала и pH среды. Селенит-ионы, образующиеся при окислительных процессах, достаточно стабильны и могут мигрировать до тех пор, пока не будут адсорбированы минеральными или органическими частицами [22].

Соединения селена обладают очень высокой способностью проникать в растения и накапливаться в них, особенно в условиях щелочных почв [51]. Поэтому существует обмен селена между организмами и атмосферой, а также между почвой и атмосферой. В процессе роста растения выделяют в среду летучие соединения селена: диметилселенид, селеноводород, селеноэфир и алкилдиселениды. Отмирая, растения отдают почве разнообразные формы селена. Под влиянием климатических факторов, а также в результате деятельности аэробных аутотрофных бактерий происходит дальнейшая трансформация соединений элемента. Освобожденный из растений селен, легко переходит в более глубокие слои почвы, где он частично восстанавливается до элементного селена и селенидов [5, 20].

Существенную роль в геохимическом цикле селена играют процессы биологического метилирования, в результате которых образуются метилпроизводные селена, которые также нередко улетучиваются из почв. Атмосферные выпадения являются источником поступления селена в почву, в таблице 7 представлены ПДК селена в воздухе. Расчеты, проведенные за последние годы, показывают, что на почвенный покров планеты выпадает с атмосферными осадками около 400 мкг Se/м²/год, а выделяется в атмосферу около 310 мкг Se/м²/год [19].

Таблица 7 - ПДК соединений селена в воздухе [22]

Соединение	Se (пары)	SeO ₂	SeOCl ₂	SeO ₃	SeO ₄ ²⁻	SeO ₃ ²⁻	Se ²⁻
ПДК, мг/м ³	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2

Антропогенные источники поступления селена в окружающую среду:

- 1) Промышленные предприятия.

В промышленности - это выплавка и очистка меди, свинца цинка, урана. В районах, где перерабатывают медносульфидные руды, концентрация селена в атмосферном воздухе составляет 0,15 - 6,5 мкг/м³, в пределах 0,5-10 км от предприятия по переработке руды.

Было отмечено, что сточные воды рудников и ряда предприятий цветной металлургии содержат селен в концентрациях 14-56 мкг/л. Селен может попадать в

воду и со станций очистки сточных вод. Неочищенные сточные воды содержат до 280 мкг/л селена.

2) Заводы по производству селена.

Одним из важнейших направлений его потребления являются полупроводниковые свойства, как самого селена, так и его многочисленных соединений (селенидов). В стекольном производстве селен используется для обесцвечивания стекла и изготовления цветного стекла. Селен добавляют в количествах до 1% в сплавы на основе железа или меди для повышения прочностных и пластических характеристик.

3) Сжигание топлива.

Значительные количества селена поступают в атмосферу техногенным путем при сжигании различных видов топлива, особенно угля. Из атмосферы селен вновь возвращается на земную поверхность с осадками, а также в виде твердых пылевых выпадений.

4) Применение селеносодержащих удобрений.

Еще одним вмешательством является внесение удобрений, основой которых являются селенит натрия и цеолит. Раньше применение удобрений, содержащих соединения селена было ограниченным и кратковременным. В настоящее же время соединения селена применяют в качестве кормовых добавок для профилактики селендефицитных заболеваний у сельскохозяйственных животных [11].

Таким образом, промышленные предприятия, природные геофизические и биологические процессы играют доминирующую роль в создании современного статуса селена в окружающей среде это необходимо принимать во внимание при оценке влияния человеческой деятельности на распространение селена в окружающей среде [42].

2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика объектов исследования

Содержание селена определялось как в поверхностных материковых водах на территории Архангельской области, так и в водах Белого и Баренцева морей.

Архангельская область расположена на крайнем севере Европейской части России. На севере омывается морями Северного Ледовитого Океана – Баренцевым и Карским, на западе - Белым. Область располагает многочисленными озерами и густой речной сетью.

В области около 2,5 тыс. озер, в основном мелкие (менее 0,5 км²). Только девять озер имеют площадь более 50 км² - Лача, Кожозеро, Кенозеро, Лекшмозеро, Урдюжское, Гольцовое. Основное количество озер находится в Озерном Прионежье, занимающем территорию между верхним и средним течением реки Онега и юго-западной границей Архангельской области. Большая часть местных озер имеет ледниковое происхождение, но встречаются и озера провального происхождения, впоследствии превращающиеся в болото. Около 6% территории области занимают болота, но они распределены не равномерно. Свое распространение они получили в северной части области и низменных побережьях Белого моря и бассейна Онеги.

Речная сеть развита очень хорошо и равномерно распределена по площади. Главными реками области являются: Северная Двина, Печора, Вага, Пинега, Мезень, Онега. Основное питание рек, обеспечивается, в основном талыми водами, поэтому весной они особенно сильно разливаются. Северная Двина, Онега и Мезень являются основными притоками Белого моря, внося в него основной объем речного стока. Печора и Северная Двина – крупнейшие судоходные реки Европейской части России.

Белое море является внутренним морем Северного Ледовитого океана, занимает пространство между 68°40' и 63°48' с. ш., и 32°00' и 44°30' в. д., представляет собой полузамкнутый водоем. Площадь поверхности Белого моря составляет 90 тыс. км², это 1/16 часть площади Баренцева моря. Максимальная глубина моря составляет 340 метров, средняя всего 67 метров.

Белое море соединено узким проливом с Баренцевым морем, имеется условная граница между этими морями, на севере по линии м. Святой Нос – м. Канин Нос [13, 49].

Баренцево море - окраинное море Северного Ледовитого океана, расположено за северным полярным кругом между северным берегом Европы, островами Новая Земля, Земля Франца-Иосифа и Шпицберген. На Западе граничит с бассейном Норвежского моря, на юге - с Белым морем, на востоке - с Карским морем, на севере - с Северным Ледовитым океаном.

Крупнейшей рекой баренцевоморского бассейна является Печора. Река Печора является одним из главных источников твердого стока и растворенных веществ. Другая половина бассейна приходится на реки Скандинавии и Кольского полуострова. Питание рек так же преимущественно снеговое или смешанное, с преобладанием первого [12, 43].

Автором данной работы было проанализировано 12 проб воды из озер и 16 проб речной воды. Вместе с тем в работе использовались данные полученные ранее в лаборатории биогеохимических исследований ИЕНиТ из 12 рек и 9 озер.

В июле 2013 года и в июне 2014 года были организованы и проведены научные экспедиции на борту НИС «Профессор Молчанов» по Белому и Баренцеву морям, в которых принял участие автор данной работы. Проведено комплексное исследование морской воды, удалось отобрать 70 проб воды Белого и 118 проб воды Баренцева морей для дальнейшего определения содержания селена. Пробы воды Белого моря были собраны в районах Двинского, Кандалакшского, Онежского заливах и недалеко от города Беломорск. Пробы воды Баренцева моря были отобраны в районах Земли Франца-Иосифа, Новой Земли, острова Колгуев, остров Вайгач, мыс Желания, мыс Канин Нос и недалеко от города Североморска. Впервые исследованы два океанологических разреза. В Белом море это разрез «мыс Инцы – река Пулоньга» в июле 2013 года и в июне 2014 года, представленный на рисунках 4, 5 и в Баренцевом море разрез «Кольский меридиан» в июне 2014 года представленный на рисунке 6.

Океанологический разрез представляет собой ряд океанологических станций расположенных последовательно по определенному направлению. Разрез «м. Инцы – р. Пулоньга» располагается с юго-востока на северо-запад в Горле Белого моря.

Общая протяженность разреза составляет 48 километров. Максимальная глубина составляет 84 метра на станции 9. Всего разрез состоит из 7 станций, расстояние между которыми варьирует от 4 до 13 километров.

Стандартный океанографический разрез «Кольский меридиан», расположен в центральной части Баренцева моря к северу от Кольского залива по 33°30' в.д. до 77° с.ш. Его общая протяженность составляет 720 километров. Отличается от предыдущего разреза большей протяженностью и варьированием глубины от 150 до 310 метров. В среднем глубина составляет 245 метров. Разрез состоит из 9 станций, расстояние между которыми от 55,3 до 166,6 километров.

2.2 Пробоотбор и пробоподготовка

Для отбора и хранения проб воды применяются стеклянные или пластмассовые бутылки, емкостью 0,5 л. Бутылки и крышки предварительно тщательно моют, затем ополаскивают анализируемой водой не менее 3 раз. Отбор проб материковых вод для определения селена производился в соответствии с ГОСТ 17.1.3.08-82, 17.1.5.05-85 представленные в приложениях А и Б. Отбор проб воды желательно проводить на глубине 0,5 м от поверхности. Оборудование для отбора соответствовало ГОСТ 17.1.5.04-81 представлено в приложении В.

Пробы морской воды отбирались на гидрологических станциях с различных глубин при помощи зондирующего комплекса SBE 32с, оснащенного двенадцатью батометрами объемом пять литров.

Если отобранная проба не была доставлена в течение 48 часов, ее консервировали с использованием концентрированной азотной кислотой 1,5 мл на 500 мл воды и хранили в холодильнике. Анализ проб проводился уже на суше в лаборатории биогеохимических исследований ИЕНиТ.

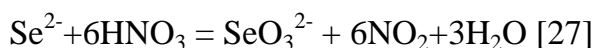
В качестве метода пробоподготовки был выбран метод мокрого сжигания образцов смесью концентрированных HNO_3 и HClO_4 (3:1) или (4:1), позволяющих быстро разрушить биологические материалы, органические вещества, ткани. Эта смесь является лучшей для разложения.

2.3 Методика флуориметрического определения

Метод определения селена включает в себя три основных стадии:

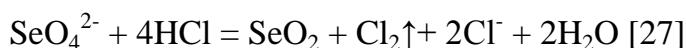
1) Мокрое сжигание проб окислительной смесью концентрированной азотной и хлорной кислот при высокой температуре:

Селениды и селен из органических соединений переводят в селенит-ион смесью азотной и хлорной кислот:



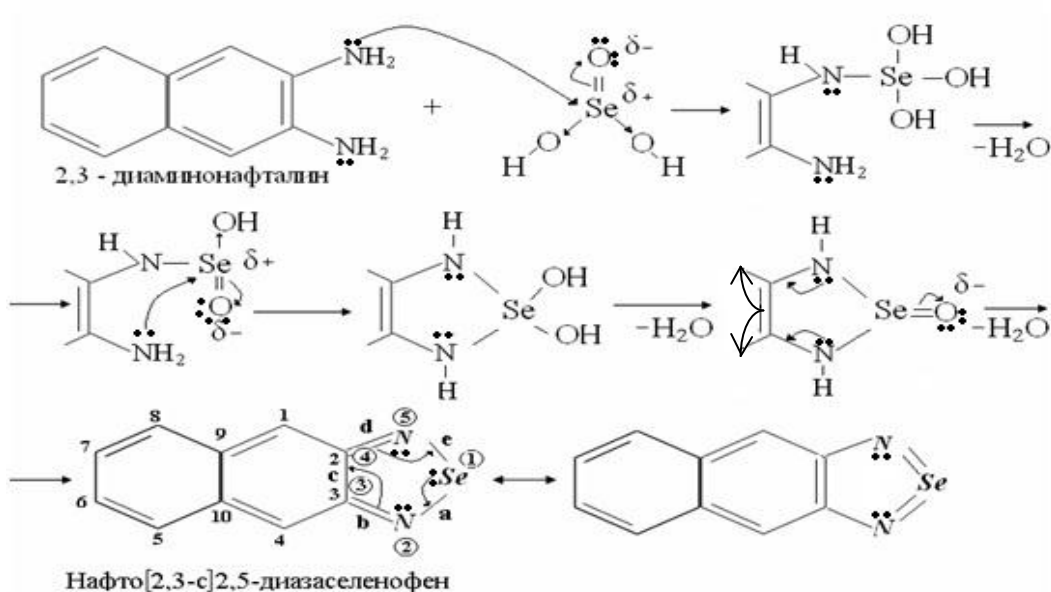
2) Восстановление Se(VI) в Se(IV) соляной кислотой при нагревании:

Селенаты восстанавливаются нагреванием с концентрированной соляной кислотой:



3) Конденсация селенистой кислоты с ДАН, в результате которой образуется, 5-пиазселенол, интенсивность флуоресценции которого пропорциональна концентрации селена в образце:

Реакцию между 2,3-диаминонафталином и селенистой кислотой в кислой среде можно представить уравнением:



Это соединение (селено-диазоловый комплекс) при ультрафиолетовом облучении обладает желто-красной флуоресценцией, интенсивность которой измеряется флуориметром.

Максимальная скорость реакции наблюдается при рН от 1 до 2 [11].

Методика анализа водных образцов, согласно ГОСТ 19413-89, представленный в приложении Г.

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 100 – 150 мл отбирают 10 – 100 мл анализируемой воды, в зависимости от содержания селена прибавляют 2 – 3 мл концентрированной азотной кислоты, 3 мл хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения слабых белых паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают дистиллированной водой и вновь нагревают до слабых паров хлорной кислоты. Обработку пробы дистиллированной водой проводят до полного удаления азотной кислоты. К раствору приливают 1 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем приливают 20 мл дистиллированной воды, смывая стенки стакана. Раствор охлаждают и устанавливают величину рН~1 по индикаторной универсальной бумаге, прибавляя по каплям раствор аммиака с массовой долей 10%.

К подготовленной пробе приливают 2,0 мл раствора трилона Б с массовой долей 2%, оставляют раствор на 5 мин, затем добавляют 2,0 мл свежеприготовленного раствора 2,3-диаминонафталина с массовой долей 0,1%. Раствор перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 мл, приливают 5 – 10 мл гексана (в зависимости от размера кювет прибора, измеряющего флуоресценцию). Комплекс селена экстрагируют в течение 1 мин и дают отстояться до разделения фаз. Водную фазу отбрасывают, а органическую фазу фильтруют через сухой фильтр «белая лента» диаметром 5 – 7 см в пробирку с притертой пробкой, в которой и хранят до перенесения в кюветы флуориметра.

Флуориметрирование проводят не позже чем через 1-2 ч. Флуоресценция комплекса селена, устойчива при хранении в холодильнике. Измерение флуоресценции можно проводить на следующий день.

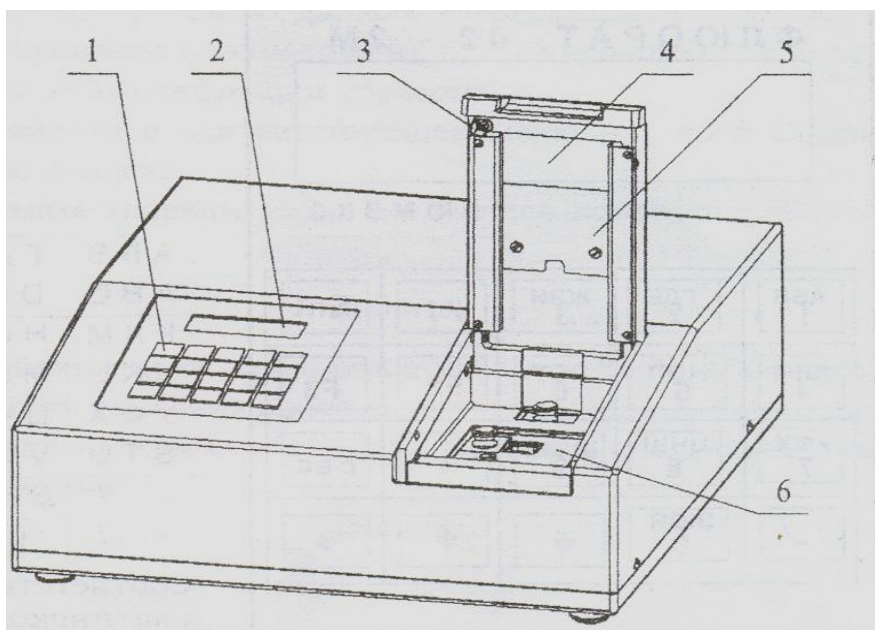
Массовую концентрацию селена в воде мкг/л, вычисляют по формуле (1):

$$X = \frac{C_{\text{ГРАДУИР}}}{V_{\text{АНАЛИЗ}}} \cdot 1000, \quad (1)$$

где $C_{\text{градуир}}$ – концентрация селена, найденная по калибровочному графику, мкг/проба;

$V_{\text{анализ}}$ – объем воды взятой для анализа, мл.

Эксперимент проводился на анализаторе жидкости типа «Флюорат-02» модификации «Флюорат -02 - 2М», общий вид анализатора представлен на рисунке 2.

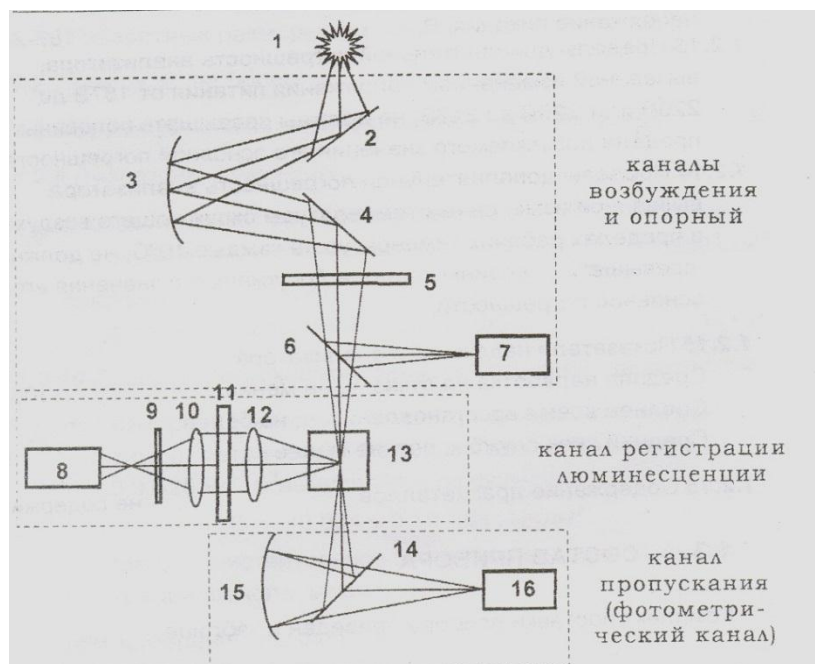


- 1 - клавиатура; 2 - жидкокристаллический дисплей;
- 3 - флажок, замыкающий датчик крышки;
- 4 - крышка кюветного отделения;
- 5 - сдвижная заслонка; 6 - кюветное отделение.

Рисунок 2 - Общий вид анализатора «Флюорат-02»

Принцип работы анализатора иллюстрируется оптической схемой представленной на рисунке 3. Оптическая схема анализатора может быть условно разбита на три канала: опорный (возбуждения); регистрации люминесценции и пропускания (фотометрический). В опорном, канале излучения ксеноновой лампы (1), работающей в импульсном режиме, проходит через систему зеркал (для

прямых (2,4) и одно сферическое(3)), светофильтр (5), выделяющий спектральную область возбуждения, отражается от светоделительной пластины (6) и попадает на приемник излучения (7) опорного канала. Электрический сигнал от этого приемника называется сигналом сравнения и служит для учета нестабильности работы лампы от импульса к импульсу, а также для запуска импульсной электронной схемы регистрации и обработки сигналов



- 1 - источник света; 2,3,4 — система зеркал канала возбуждения;
 5 - светофильтр канала возбуждения; 6 - светоделительная
 пластина опорного канала; 7 - фотоприемник опорного канала;
 8 - фотоприемник канала регистрации; 9 - шторка электромеханическая;
 10,12 - фокусирующие линзы канала регистрации;
 11 - светофильтр канала регистрации; 13 - кювета; 14 - светоделительная
 пластина канала пропускания; 15 – фокусирующее
 зеркало канала пропускания; 16 - фотоприемник канала пропускания.

Рисунок 3 - Оптическая схема анализатора «Флюорат-02»

В канале пропускания, излучение ксеноновой лампы (1), проходит через систему зеркал (2–4), светофильтр канала возбуждения (5), светоделительную пластину (6), кварцевую кювету с образцом (13) и, отражаясь от светоделительной пластины (14) и зеркала (15), попадает на приемник излучения канала пропускания.

Электрический сигнал от этого приемника зависит от оптической плотности образца и называется сигналом пропускания.

Под действием излучения ксеноновой лампы в кювете с образцом происходит возбуждение люминесценции растворенных веществ. В канале регистрации излучения люминесцирующих компонентов пробы из кварцевой кюветы (13) проходит через собирающую линзу (12), светофильтр (11), выделяющий спектральную области регистрации, фокусирующую линзу (10) и попадает на приемник излучения канала регистрации люминесценции (ФЭУ) (8), перед которым находится электромеханическая шторка (9), предохраняющая ФЭУ от засветки.

Достоинства «Флюората-02-2М»: высокая чувствительность и селективность определения содержания селена.

2.4 Методика построения океанологического разреза

Для построения графиков распределения содержания селена на океанологических разрезах использовалась программа Golden Software Surfer 11.

Основные форматы представления данных: карты изолиний, трёхмерное изображение поверхности, каркасное представление, теневые карты рельефа. В данной работе использовалась карта изолиний для построения содержания селена в пробах воды океанологического разреза.

Для работы в программе Golden Software Surfer 11, необходимо знание английского языка, так как программа имеет только английский интерфейс [44].

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1 Цели и задачи эксперимента

Основной целью эксперимента является определение содержание селена в водных объектах Евроактического региона.

Задачи эксперимента:

- 1) отработка методики флуориметрического определения;
- 2) проверка калибровочного графика;
- 3) пробоотбор и пробоподготовка водных образцов;
- 4) проведение анализа исследуемых образцов;
- 5) обсуждение результатов.

3.2 Проверка калибровочного графика

Согласно выбранной методике, рабочий раствор селена для построения калибровочного графика готовили путем растворения металлического селена в азотной кислоте с дальнейшим упариванием раствора до влажных солей. Построение нового калибровочного графика не проводилось. Использовался ранее полученный, калибровочный график, данные для которого представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Данные для построения калибровочного графика

Содержание селена, мкг/проба	J
0,00	0,0040
0,02	0,0198
0,05	0,0256
0,10	0,0412
0,30	0,0965
0,50	0,1479
1,00	0,2937

Вместе с тем, каждый раз перед работой проводился контроль точности измерения согласно ГОСТ 19413 – 89. Относительная погрешность рассчитывалась по формуле (2):

$$D (\%) = \frac{C_T - C_{сп}}{C_T} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где D – ошибка измерения, %;

C_T – заданная концентрация селена, мкг/проба;

$C_{пр}$ – измеренная концентрация селена, мкг/проба.

Результаты измерений и расчетов последней проверки представлены в таблице 9.

Таблица 9 – проверка правильности построения калибровочного графика

Заданная концентрация селена: $C_{Se\ теор.}$, мкг/проба	Измеренная концентрация селена: $C_{Se\ практич.}$, мкг/проба	$D_{отн}$, %	
		допустимая по ГОСТу	практическая
0,02	0,021	20	5
0,4	0,407	20	1,75
1,00	0,991	10	0,9

Исходя из данных таблицы 9, можно сделать вывод, что в диапазоне как высоких, так и низких концентраций получились допустимые погрешности, соответствующие требованиям ГОСТа.






3.3 Экологическое нормирование содержания селена в водных объектах

3.3.1 Нормирование содержание селена в пресных материковых водах

Для оценки уровней содержания селена в поверхностных водах Архангельской области, нами предложена шкала нормирования, представленная в таблице 10. В реках и озерах Европейской части России содержание селена колеблется в пределах от 0,2 до 0,5 мкг/л, что соответствует очень низкому уровню содержанию селена [27]. Установлено, что в природных водах, используемых для хозяйственно-питьевого водоснабжения, содержание селена должно составлять в пределах от 1,5 мкг/л до 3,3 мкг/л, что соответствует оптимуму или среднему уровню содержания селена в пробах воды [65]. Диапазон содержания селена в воде от 0,5 мкг/л до 1,5 мкг/л соответствует низкому уровню содержания селена. ПДК селена в хозяйственно – питьевой воде составляет 10 мкг/л, соответственно диапазон концентраций от 3,3 мкг/л до 10 мкг/л соответствует высокому уровню содержания селена в пробах воды. Пробы воды, в

которых концентрация селена, равна или превышает ПДК, определены, как загрязнение.





Таблица 10 - Шкала нормирования содержания селена в пресных материковых водах

Уровни содержания и загрязнения		C_{Se} , мкг/л	Условное обозначение
уровень	очень низкий	0,2-0,5	
	низкий	0,5-1,5	
	средний	1,5–3,3	
	высокий	3,3–10	
загрязнение		≥ 10	

3.3.2. Нормирование содержание селена в морских океанических водах

Для оценки уровней содержания селена в морской воде, нами предложена шкала нормирования, представленная в таблице 11. По литературным данным медианное или среднее содержанием селена в морской воде составляет 0,2 мкг/л. Пробы воды концентрация селена, в которых меньше среднего, соответствуют низкому содержанию селена в пробах. Пробы с содержанием селена выше 0,2 мкг/л до 1 мкг/л отвечают среднему уровню. ПДК селена в морской воде составляет 2 мкг/л, что является границей между высоким уровнем содержания и загрязнением селеном проб морской воды. Содержание селена от 1 мкг/л до 2 мкг/л отвечает высокому уровню, а вот выше 2 мкг/л соответствует превышению ПДК и отвечает загрязнению.

Таблица 11 - Шкала нормирования содержания селена в морских океанических водах

Уровни содержания и загрязнения		C_{Se} , мкг/л	Условное обозначение
уровень	низкий	$\leq 0,2$	
	средний	0,2 - 1	
	высокий	1 - 2	
загрязнение		≥ 2	

3.4 Результаты химического эксперимента и их обсуждение

3.4.1 Результаты исследования содержания селена в поверхностных водах Архангельской области

В Архангельской области находится более 72 тыс. рек и 2,5 тыс. озер. В настоящее время имеются данные о содержании селена в водах 27 рек и 21 озер из 13 районов Архангельской области. Расположение точек отбора проб поверхностных вод на территории Архангельской области представлено на рисунке 4.



Рисунок 4 - Расположение точек отбора проб поверхностных вод на территории Архангельской области

Результаты химического эксперимента представлены в таблице Д.1 приложения Д. Статистическая обработка данных исследования содержания селена в водах рек и озер Архангельской области, представлена в таблице Е.1 приложения Е.

Содержание селена в озерах на исследуемой территории колеблется от $0,42 \pm 0,04$ до $1,75 \pm 0,01$ мкг/л. Сравним полученные данные с литературными,

можно отметить, что содержание селена в озерах Архангельской области и Карелии примерно одинаково. В Молдове содержание селена в 2-4 раза больше, чем в озерах нашей области, что может быть связано с высоким содержанием селена в почве Молдовы. Воды Белоруссии отличаются намного меньшим содержанием селена в пробах воды, по сравнению с Архангельской областью.

Озера, находящиеся в одном районе имеют близкие концентрации селена в воде. Озера Кенозерского национального парка Каргопольского района и Соловецких островов имеют более низкие концентрации селена в воде по сравнению с другими пробами, так как они находятся на охраняемой территории.

Пробы воды, взятые в сельской местности, отличаются более низким содержанием селена, чем в пробах, отобранных в городской черте. Так, например в Коношском и Приморском районах, где главные отрасли - это железнодорожный транспорт и лесозаготовка, концентрация селена в озерах сразу же возрастает почти в 3 раза, по сравнению с Каргопольским районом и в 2 раза по сравнению с Холмогорским районом.

На содержание селена в пробах воды так же оказывает влияние близко проходящие автомобильные дороги. Например, в Холмогорском районе содержание селена в озерах так же находится на практически одном уровне, но выбивается из общего ряда озеро Плоское. Озеро располагается совсем близко от автомобильной трассы, так же недалеко находится санаторий Беломорье, а это говорит о наличии антропогенной нагрузки на данную территорию и озеро.

Для оценки экологического состояния проб воды озер, использовалась шкала экологического нормирования содержания селена в пресных материковых водах, предложенная автором данной работы. Результаты представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Оценка уровней содержания и загрязнения речной воды

Объект исследования	Уровни содержания и загрязнения, % проб				
	очень низкий 0,2-0,5 мкг/л	низкий 0,5-1,5 мкг/л	средний 1,5 – 3,3 мкг/л	высокий 3,3 – 10 мкг/л	загрязнение ≥10мкг/л
Пробы воды озер	14,29	57,14	28,57	-	-

Проиллюстрировать таблицу можно с помощью рисунка 5.

Оценивая уровень содержания селена в пробах воды озер, можно отметить, что в целом содержание селена в пробах соответствует от очень низкого до среднего уровня содержания селена. Большинство проб соответствуют низкому уровню содержания селена в пробах. Высокого уровня содержания и превышение ПДК не наблюдается ни в одной пробе.

Содержание селена в реках Архангельской области колеблется от $0,67 \pm 0,04$ до $10,03 \pm 0,09$ мкг/л. Содержание селена в реках Архангельской области, Карелии и в Туве примерно одинаково. В Молдове содержание селена в реках отличается чуть больше, концентрацией, чем в реках Архангельской области. Однако содержание селена в реках Архангельской области гораздо больше, чем на территории Белоруссии.

Сравнивая полученные результаты можно сделать вывод, что на содержание селена в речной воде влияют два фактора:

- расположение на территории Архангельской области;
- наличие техногенного воздействия.

Сочетание этих двух факторов привело к тому, что на территории области преобладают речные воды с низким содержанием селена.

Река Брусовица имеет высокий уровень содержания селена в пробе, а река Кехта Приморского района даже превышает гигиенические нормы. Эти реки протекают на территории Приморского района, в котором хорошо развита инфраструктура, большое количество предприятий, густая сеть автомобильных дорог и аэропорт Талаги. Все это могло послужить причиной такой высокой концентрации селена в реках Кехта и Брусовица.

На юге и юго-востоке Архангельской области преобладает среднее содержание селена в речных водах. Эти территории с довольно высоким уровнем развития промышленного производства (г. Котлас, г. Коноша).

Наиболее низким содержанием селена в пробах воды, отличаются воды рек, протекающие на охраняемой территории.

Для оценки экологического состояния проб воды рек, использовалась шкала экологического нормирования содержания селена в пресных материковых водах, предложенная автором данной работы. Результаты представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Оценка уровней содержания и загрязнения речной воды

Объект исследования	Уровни содержания и загрязнения, % проб				
	очень низкий 0,2-0,5 мкг/л	низкий 0,5-1,5 мкг/л	средний 1,5 – 3,3 мкг/л	высокий 3,3 – 10 мкг/л	загрязнение ≥10мкг/л
Пробы воды рек	-	50	39,29	7,14	3,57

Проиллюстрировать таблицу можно с помощью рисунка 5.

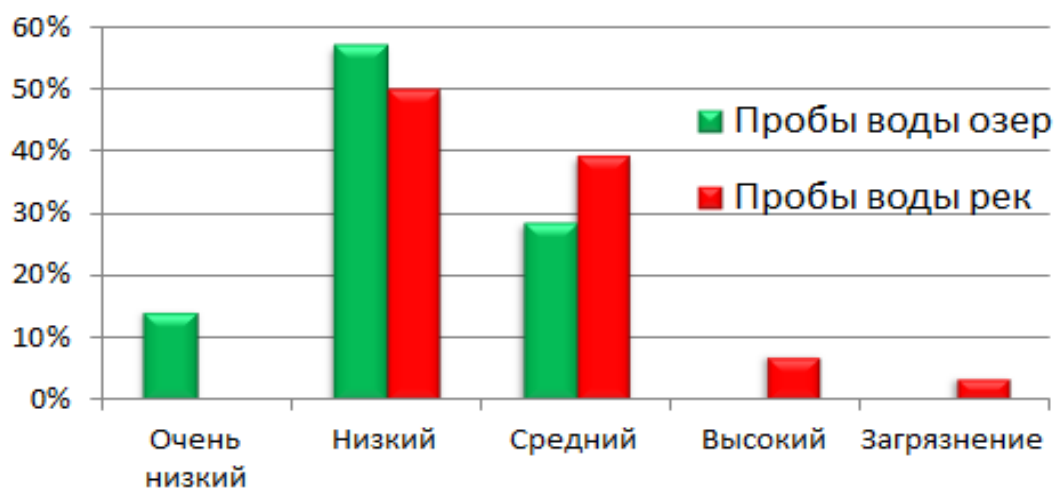


Рисунок 5 - Частотное распределение уровней содержания и загрязнения селеном в пресных материковых водах Архангельской области

Оценивая содержание селена в реках Архангельской области, выявлено, что рек с очень низким содержанием селена, не наблюдается совсем. Преобладающее большинство проб относится к низкому и среднему уровню содержанию селена в пробах воды рек. Для рек в целом характерен низкий уровень содержания селена на территории Архангельской области.

Реки отличаются большим содержанием селена в пробах воды, по сравнению с озерами, что может быть связано с особенностями питания рек и озер. В целом, большинство проб воды рек и озер 53,06% Архангельской области соответствуют низкому уровню содержания селена, что представлено на рисунке 4 (он выше).

3.4.2 Результаты исследования содержания селена в поверхностных водах Белого и Баренцева морей

Расположение точек отбора проб в Белом море, представлено на рисунке 6.

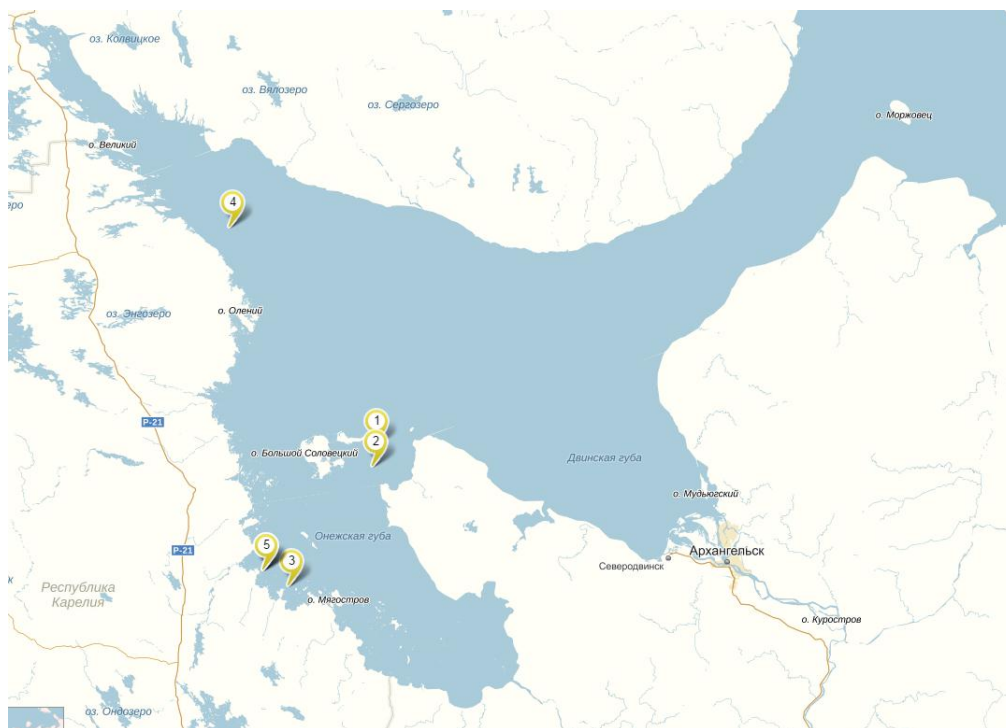


Рисунок 6 - Расположение точек отбора проб в Белом море

Результаты химического эксперимента представлены в таблице Д.2 Приложения Д. Статистическая обработка данных исследования содержание селена в поверхностных водах Белого моря в таблице Е.2 приложения Е.

Содержание селена в поверхностных водах прибрежной территории Белого моря отличается незначительно, и колеблется в пределах от $0,33 \pm 0,06$ до $0,68 \pm 0,04$ мкг/л. Только точка 5 обладает наибольшей концентрацией селена, по сравнению со всеми пробами воды. Причиной этого может быть близость города Беломорска и Беломорского - Балтийского канала.

Для оценки экологического состояния проб морской воды, использовалась шкала экологического нормирования содержания селена в морских океанических водах, предложенная автором данной работы. Результаты представлены в таблице 14.

Таблица 14 - Оценка уровней содержания и загрязнения поверхностных вод Белого моря

Объект исследования	Уровни содержания и загрязнения, % проб			
	низкий $\leq 0,2$ мкг/л	средний 0,2 – 1 мкг/л	высокий 1 – 2 мкг/л	загрязнение ≥ 2 мкг/л
Пробы воды Белого моря	-	100	-	-

Проиллюстрировать таблицу можно с помощью рисунка 8.

Все пробы воды 100% Белого моря характеризуются средним содержания селена. Но пяти проб воды, явно недостаточно чтобы дать точную оценку распределения и содержания селена в водах Белого моря.

Местоположение точек отбора проб в Баренцевом море, представлено на рисунке 7.

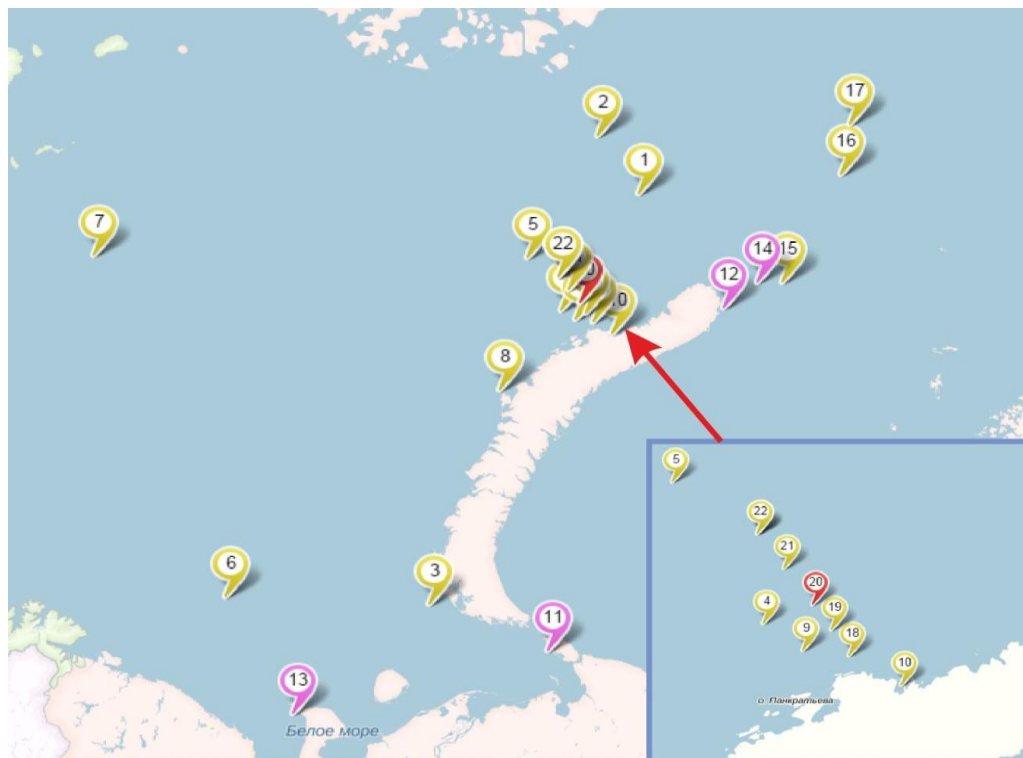


Рисунок 7 - Местоположение точек отбора проб в Баренцевом море

Результаты химического эксперимента представлены в таблице Д.2 приложения Д. Статистическая обработка данных исследования содержание селена в поверхностных водах Баренцево моря в таблице Е.2 приложения Е.

Содержание селена в поверхностных водах Баренцева моря колеблется от $0,31 \pm 0,04$ до $2,73 \pm 0,06$ мкг/л.

Для оценки экологического состояния проб морской воды, использовалась шкала экологического нормирования содержания селена в морских океанических водах, предложенная автором данной работы. Результаты представлены в таблице 15.

Таблица 15 - оценка уровней содержания и загрязнения поверхностных вод Баренцева моря

Объект исследования	Уровни содержания и загрязнения, % проб			
	низкий $\leq 0,2$ мкг/л	средний 0,2 – 1 мкг/л	высокий 1 – 2 мкг/л	загрязнение ≥ 2 мкг/л
Пробы воды Баренцева моря	-	77,27	18,18	4,55

Проиллюстрировать таблицу можно с помощью рисунка 8.

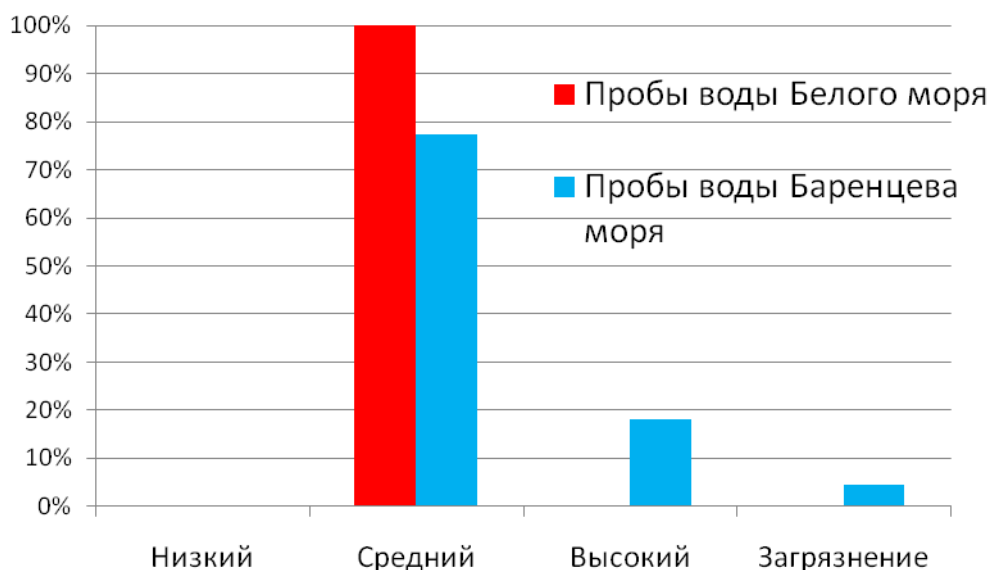


Рисунок 8 - Частотное распределение уровней содержания и загрязнения селеном в поверхностных морских водах Евроарктического региона

Большинство проб воды Баренцева моря характеризуется средним уровнем содержания селена в них. Появляются пробы воды с высоким уровнем содержания и даже загрязненные селеном. Видимых причин для объяснения загрязнения нет, так как из 9 отобранных проб воды отобранных в данном районе, восемь проб воды отвечает среднему уровню содержанию селена и лишь одна выбивается из общего ряда.

Сравнивая распределение уровней содержания селена в Белом и Баренцевом морях, мы наблюдаем, преобладание среднего уровня содержания селена. Низкого уровня содержания не наблюдалось ни в одной из проб морской воды. В Баренцевом море наблюдается разнообразие в частотном распределении уровней содержания селена в пробах воды. На данном этапе еще мало данных для оценки селенового статуса поверхностных вод Евроарктического региона.

3.4.3 Результаты исследования содержания селена на океанологическом разрезе «мыс Инцы – река Пулоньга»

Расположение разреза «м. Инцы – р. Пулоньга» в Белом море представлено на рисунке 9.

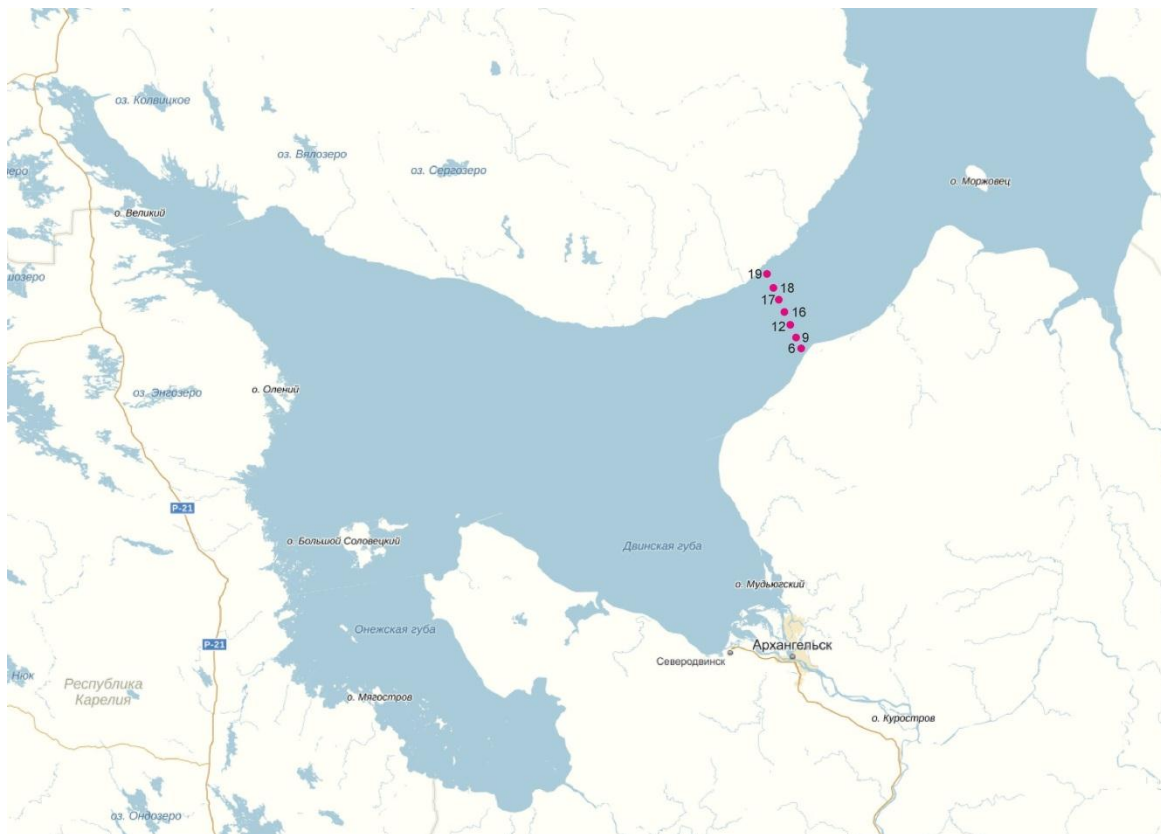


Рисунок 9 - Расположение разреза «м. Инцы – р. Пулоньга»

Результаты химического эксперимента представлены в таблице Д.3 приложения Д. Статистическая обработка данных результатов исследования на океанологическом разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга» в таблицах Е.3 и Е.4 приложения Е.

Содержание селена в разные годы в исследуемых пробах отличалось незначительно и составило: в июле 2013года $0,28 \pm 0,06$ до $2,65 \pm 0,07$ мкг/л, в июне 2014 года $0,31 \pm 0,03$ до $2,01 \pm 0,02$ мкг/л. Распределения содержания селена на данных разрезах представлено на рисунках 10 и 11.

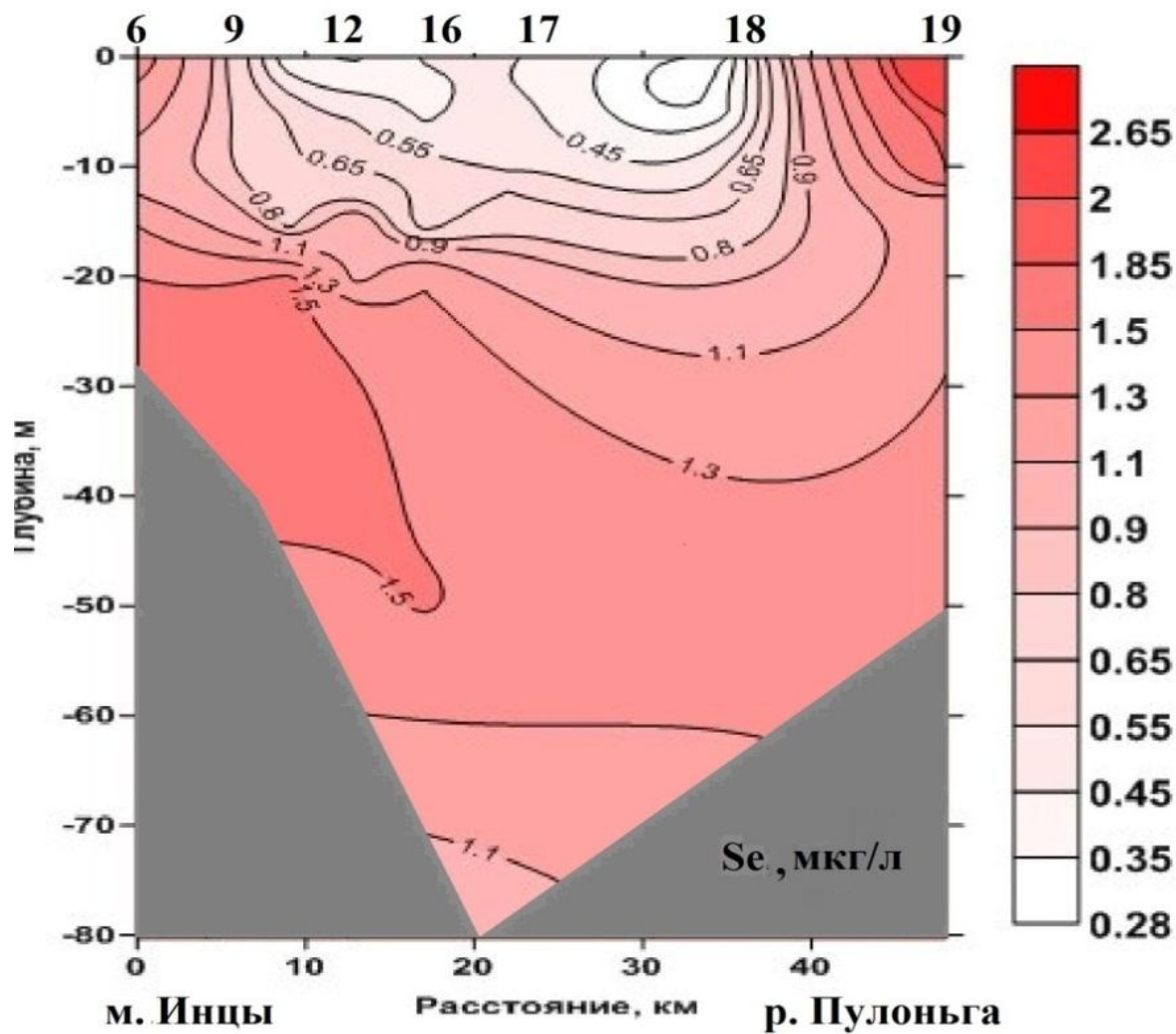


Рисунок 10 - Распределение содержания селена на разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга» июль 2013 год

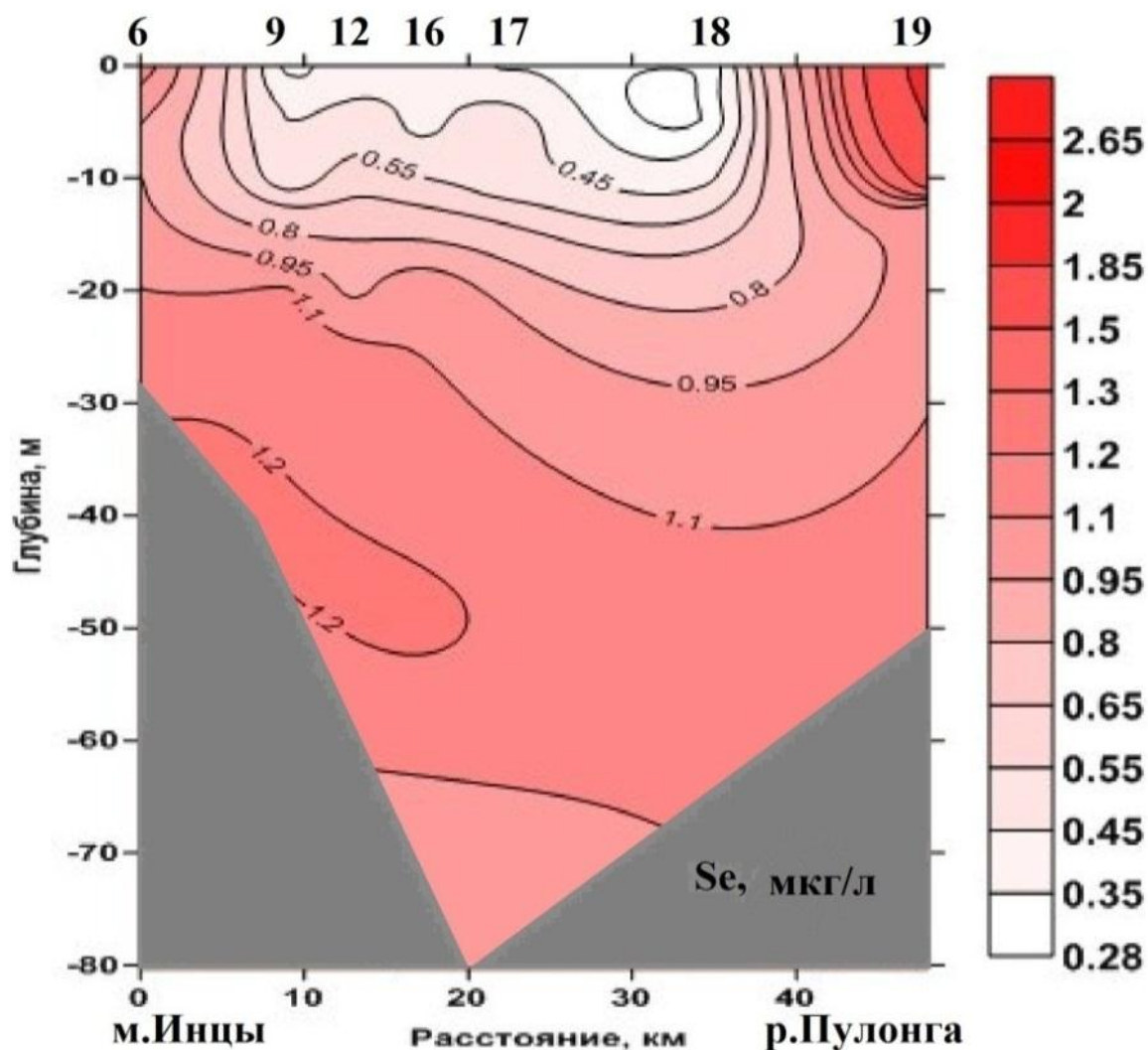


Рисунок 11 - Распределение содержания селена на разрезе
«м. Инцы – р. Пулонга» июнь 2014 год

На Океанологическом разрезе «м. Инцы – р. Пулонга» для содержания селена в водах отмечены следующие особенности:

- незначительная межсезонная изменчивость;
- в центральной части разреза происходит увеличение концентрации с увеличением глубины;

Причины данной особенности следующие: главный фактор - наличие сильного течения в Горле Белого моря, активная деятельность фитопланктона, адсорбцией селенат-иона и селенит-иона, на оксидах железа и марганца.

- более высокий уровень в прибрежных районах.

Причиной этого может являться материковый сток, реки являются источником твердого стока и растворенных в них веществ.

Для оценки экологического состояния проб морской воды, на океанологическом разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга» использовалась шкала экологического нормирования содержания селена в морских океанических водах, предложенная автором данной работы. Результаты представлены в таблице 16.

Таблица 16 - Оценка уровней содержания и загрязнения водных объектов селеном на океанологическом разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга»

Объект исследования	Уровни содержания и загрязнения, % проб			
	низкий ≤ 0,2 мкг/л	средний 0,2 – 1 мкг/л	высокий 1 – 2 мкг/л	загрязнение ≥ 2 мкг/л
Июль, 2013г.	-	60	37,14	2,86
Июнь, 2014г.	-	70	26,67	3,33

Проиллюстрировать таблицу можно с помощью рисунка 12.

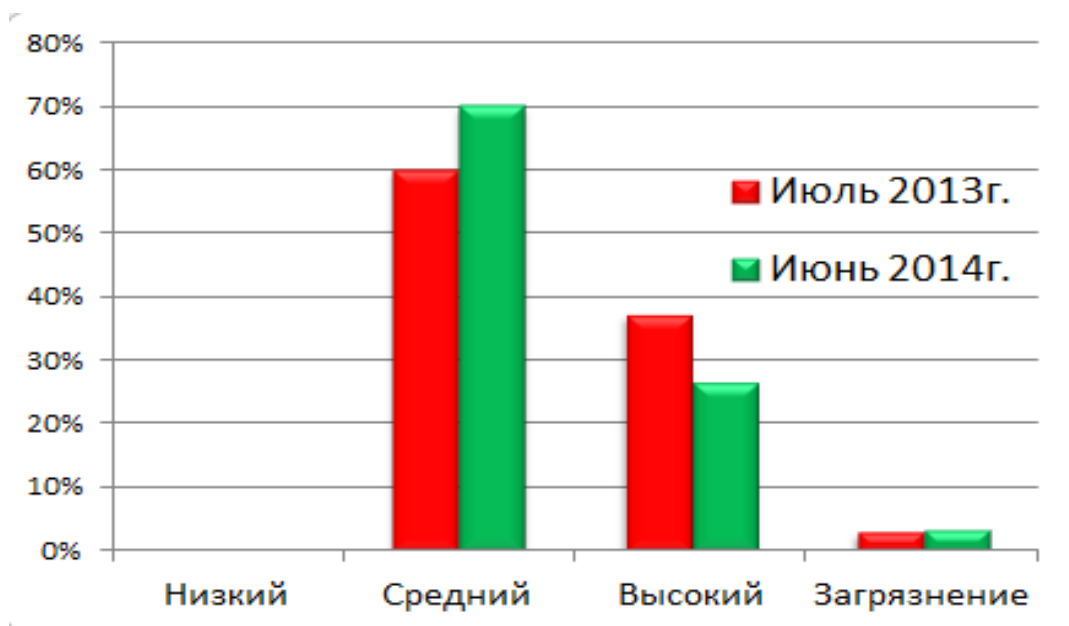


Рисунок 12 - Частотное распределение уровней содержания и загрязнения селеном на океанологическом разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга» Евроарктического региона

Содержание селена в водах на разрезе «мыс Инцы – река Пулоньга» характеризуется от среднего до высокого уровня. Преобладающем уровнем содержания селена на разрезе является средний (60-70%). Низкого уровня содержания селена не наблюдалось ни в одной из пробы воды. Прибрежные

районы характеризуются высоким уровнем содержания селена. В районе станции 19 наблюдается даже загрязнение, так как это место впадение реки Пулоньги.

3.4.4 Результаты исследования содержания селена на океанологическом разрезе «Кольский меридиан»

Расположение океанологического разреза «Кольский меридиан» представлено на рисунке 13.

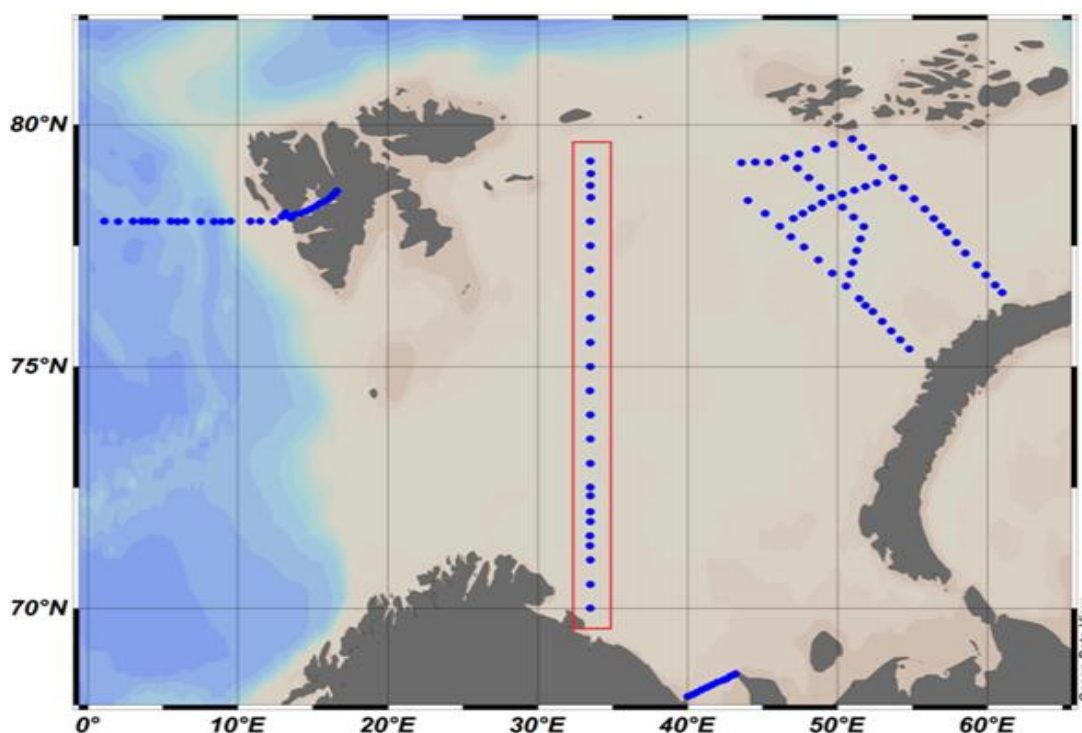


Рисунок 13 - Расположение океанологического разреза «Кольский меридиан»

Результаты химического эксперимента представлены в таблице Д.4 приложения Д. Статистическая обработка данных исследования содержание селена на океанологическом разрезе «Кольский меридиан» в таблице Е.5 приложения Е.

Содержание селена в исследуемых пробах колеблется от $0,23 \pm 0,04$ до $1,83 \pm 0,06$ мкг/л. Распределение содержание селена на данном разрезе представлено на рисунке 14.

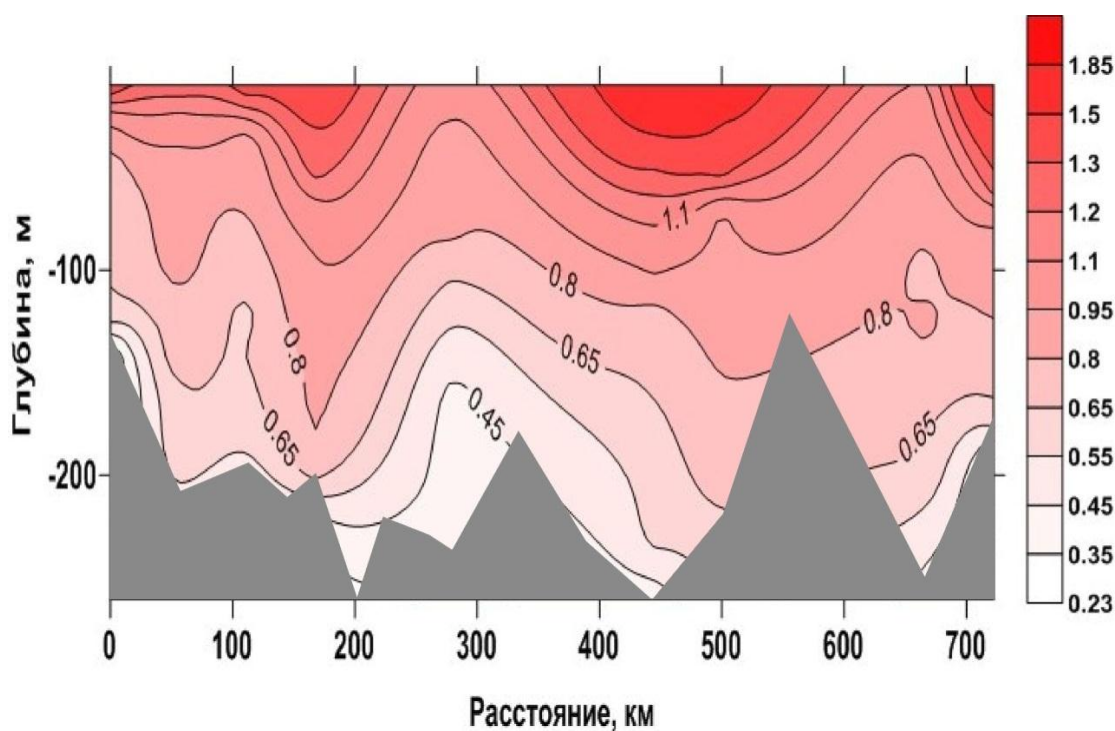


Рисунок 14 - Распределение содержания селена на разрезе «Кольский меридиан» июнь 2014 год

На Океанологическом разрезе «Кольский меридиан» для содержания селена в водах отмечены следующие особенности:

- снижение концентрации с увеличением глубины;

Адсорбцией селенат-иона и селенит-иона, на оксидах железа и марганца, составляющие океаническую кору.

- более высокие уровни характерны для верхней части разреза.

Температура, при которой отбирались пробы морской воды, на разрезе «Кольский меридиан» была значительно ниже, чем на разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга». Следовательно, при более низкой температуре, фитопланктон еще не начал свою активную деятельность и потребление селена и других элементов из морской воды, не происходит в полной мере.

Для оценки экологического состояния проб морской воды, на океанологическом разрезе «Кольский меридиан» использовалась шкала экологического нормирования содержания селена в морских океанических водах, предложенная автором данной работы. Результаты представлены в таблице 17.

Таблица 17 - Оценка уровней содержания и загрязнения водных объектов селеном на океанологическом разрезе «Кольский меридиан»

Объект исследования	Уровни содержания и загрязнения, % проб			
	низкий ≤ 0,2 мкг/л	средний 0,2 – 1 мкг/л	высокий 1 – 2 мкг/л	Загрязнение ≥ 2 мкг/л
Июнь, 2014г.	-	76,04	23,96	-

Проиллюстрировать таблицу можно с помощью рисунка 15.

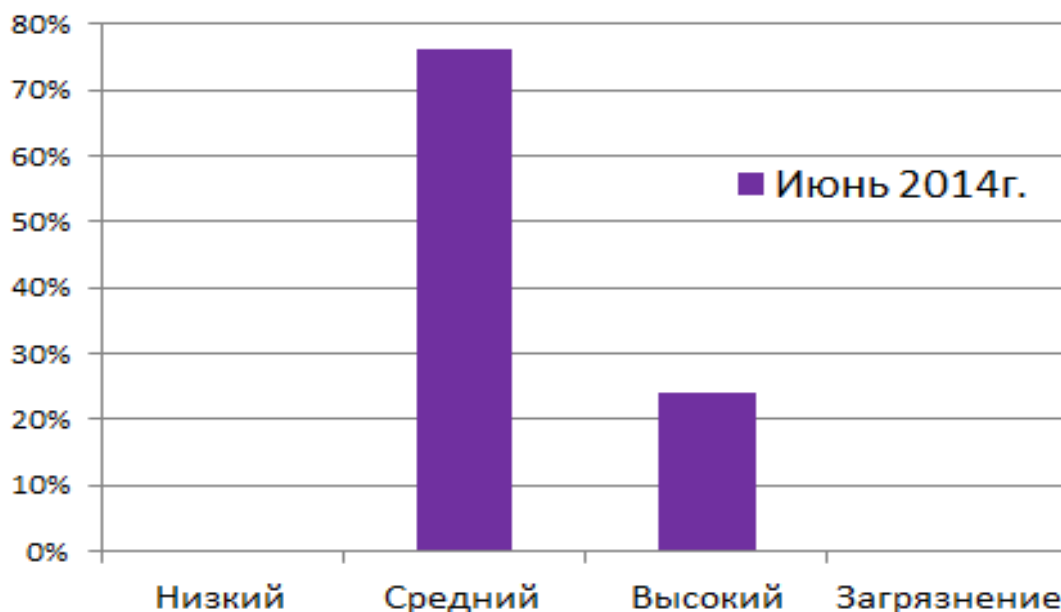


Рисунок 15 - Частотное распределение уровней содержания и загрязнения селеном на океанологическом разрезе «Кольский меридиан» Евроарктического региона

Оценивая содержание селена на разрезе «Кольский меридиан» наблюдается отсутствие низкого уровня и загрязнения проб морской воды селеном. Большинство проб воды (76,04%) характеризуются средним уровнем содержания селена. 23,6% проб воды соответствуют высокому уровню содержания селена и характерны для верхней части разреза.

Сравнивая разрезы «мыс Инцы – река Пулоньга» и «Кольский меридиан», можно заметить, что в целом наблюдается обратная картина распределения содержания селена. Отмечается, снижение концентрации селена в целом на разрезе «Кольский меридиан» по сравнению с предыдущим разрезом. Влиять может совокупность следующих факторов: данный разрез находится далеко от береговой линии, отличается большей глубоководностью, более северным расположением, суровыми климатическими условиями, низкими температурами воды и воздуха,

следовательно, и деятельность фитопланктона снижается. Среди перечисленных факторов на наш взгляд ведущая роль принадлежит действию фитопланктона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе выполнения данной работы было проанализировано 53 литературных источников. На основании этого была получена информация об элементе селене, его свойствам, нахождении и распространении в природе, метода обнаружения данного элемента, функциях и роли данного элемента в организме человека и животных, и установлено что в настоящее время селен, является неотъемлемой частью нашей жизни. Несмотря на то, что он является жизненно важным элементом, его содержание, а так же распределение в водных объектах Евроарктического региона не до конца изучено.

Из перечня методик была выбрана и отработана методика флуориметрического определения селена с применением 2,3 - диаминонафталина.

В ходе подготовки к эксперименту, был осуществлен отбор проб воды в разных районах Архангельской области. Кроме того в ходе комплексной научной экспедиции на НИС «Профессор Молчанов» были отобраны пробы воды Белого и Баренцева морей.

Всего анализу было подвергнуто: 21 проба озерной воды из 7 районов; 27 проб речной воды из 13 районов Архангельской области; 70 проб воды Белого и 118 проб воды Баренцева морей.

Обобщенные результаты анализа водных объектов представлены в таблице.

Таблица 18 - Результаты анализа водных объектов Евроарктичного региона

Водный объект	Содержание селена, мкг/л
Реки в черте города	2,59±0,04-10,03±0,09
Реки сельской местности	0,67±0,04-1,79±0,04
Озера	0,42±0,04-1,75±0,01
Белое море	0,28±0,06-2,65±0,07
Баренцево море	0,23±0,04-1,83±0,06

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы:

1) В водных объектах Евроарктического региона наблюдается разнообразие в содержании селена;

2) Озера и реки характеризуются низким, средним и высоким уровнем содержания селена, с преобладанием низкого уровня;

На уровень содержания селена в речной и озерной воде влияют два основных факторов:

- расположение на территории Архангельской области;
- наличие техногенного воздействия.

3) В целом поверхностные воды Белого моря характеризуются средним уровнем содержания селена;

4) Воды Баренцева моря отличаются большим разнообразием уровней содержания селена: от среднего до загрязнения;

5) Океанологический разрез «м. Инцы – р. Пулоньга» характеризуется средним уровнем содержания селена;

Можно выделить следующие особенности для содержания селена в воде на данном разрезе: отмечается незначительная межсезонная изменчивость; в целом на разрезе с увеличением глубины происходит рост концентрации селена; прибрежные районы характеризуются высоким уровнем содержания.

б) Океанологический разрез «Кольский меридиан» характеризуется средним и высоким уровнем содержания селена с преобладанием среднего уровня.

Отмечены следующие особенности для содержания селена в воде: снижение концентрации с увеличением глубины; высокий уровень характерен для верхней части разреза.

Обобщая результаты эксперимента, и сравнивая их с литературными данными, можно сделать вывод, что материковые воды характеризуются низким уровнем, морские и океанические воды характеризуются средним уровнем содержания селена и лишь в отдельных пробах обнаружено превышение ПДК селена.

По материалам исследования были написаны публикации:

- Бахматова Ю.А., Кузовлева Р.Д. Содержание селена в водных объектах Архангельской области / Труды международного форума по проблемам науки, техники и образования – М.: 2012 – 105с.
- Бахматова Ю.А., Кузовлева Р.Д. Содержание и характер распределения селена в поверхностных водах на территории Архангельской области – М.: 2014 – 37с.

- Бахматова Ю.А., Кузовлева Р.Д. Селен в поверхностных водах Белого и Баренцева морей – Архангельск: 2014 – 179с.

Основные положения выпускной квалификационной работы докладывались и обсуждались на конференциях:

- Всероссийская конференция с международным участием «Комплексные научные исследования и сотрудничества в Арктике: взаимодействие вузов с академическими и отраслевыми научными организациями» 26-27 февраля 2015г.

- Научно-практическая конференция Института естественных наук и технологий в рамках «Ломоносовских научных чтений студентов, аспирантов и молодых ученых - 2015» 21-28 апреля 2015г.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. ГОСТ 17.1.3.08-82 Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества морских вод. – Введен 01.01.83. – М.: Изд-во стандартов, 1983. – 161 с.
2. ГОСТ 17.1.5.05-85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков. – Введен 25.03.85. - М.: Изд-во стандартов, 1985. – 15 с.
3. ГОСТ 17.1.5.04-81 Приборы и устройства для отбора первичной обработки и хранения проб природных вод. – Введен 01.01.84. - М.: Изд-во стандартов, 1984. – 1 с.
4. ГОСТ 19413-89 Метод определения массовой концентрации селена. – Введен 01.07.90. - М.: Изд-во стандартов, 1989. – 1 с.
5. Авцын, А.П. Микроэлементозы человека: Этиология, классификация, органопатология / А.П. Авцын, А.А.Жаворонков, М.А. Риш, А.С. Строчкова. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
6. Агбалян, Е.В. Состояние окружающей среды в Арктике / Успехи современного естествознания, 2011. - №4. - С. 74-76.
7. Барабой, В.А. Биологические функции, метаболизм и механизмы действия селена // Успехи современной биологии. – 2004. – №2.- С. 157-158.
8. Бусев, А.Н. Руководство по аналитической химии редких элементов / А.Н.Бусев, В.Г. Гипцова.– М.: Наука, 1978.- 432 с.
9. Бэгнолл, К. Химия селена, теллура и полония. – М.:Химия, 1971.– 216 с.
10. Вампиров, В.В. Биологическая роль селена и селеновый статус водных объектов Карелии / В.В. Вампиров, Г.С. Бородулина, Е.А. Чаженгина // Материалы V Всероссийского симпозиума с международным участием.– Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. - С. 251-254.
11. Вапиров, В. В. Селен. Некоторые аспекты химии, экологии и участия развития патологии. (Обзор) / В. В. Вапиров, М. Э. Шубина, Н. В. Вапирова, В. И. Беличенко, И. В. Шубин.- Петрозаводский государственный университет, 2000. - С. 3-7.
12. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР том 1 выпуск 1- 1990. - С. 198

13. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР, 1991.- т. 2. вып. 1. - С. 7.
14. Гмошинский, И.В. Селен в питании: краткий обзор [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://ns.ion.ru/VMAZO4.html> (дата обращения 02.09.2014).
15. Горбачев, А.Л., Обеспеченность селеном жителей магаданской области / А.Л. Горбачев, А.П. Бульбан //Вестник, 2010.- №14. - С. 78-82.
16. Горбунов, А.В. Роль питьевой воды в обеспечении организма человека микроэлементами / А.В. Горбунов, С.М. Ляпунов, О.И. Окина, И.Ф. Серёгина // Экология человека, 2012.- № 2.- С. 3-7.
17. Гудков, А.Б. Гигиеническое значение минеральных веществ. Микроэлементозы / А.Б. Гудков, А.А. Небученных, А.С. Сырычев. Архангельск: Изд-во СГМУ, 2010. - С. 9-23.
18. Драйвер, Дж. Геохимия природных вод – перевод с английского, под редакцией С.И. Смирнова. - М.: Мир, 1985. - С. 269-359.
19. Ермаков, В.В. Биогеохимия селена и его значение в профилактике эндемических заболеваний человека / Электронный научно-информационный журнал. – 2004. № 1.- С. 334.
20. Ермаков, В.В. Биологическое значение селена / В. В. Ермаков, В. В. Ковальский. – М.: Наука, 1974. – 300 с.
21. Ильин, В.Б. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области/ В.Б.Ильин , А.И.Сысо.– Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 229 с.
22. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях /А. Кабата-Пендиас., Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989.- 440 с.
23. Капитальчук, М.В. Селен в природных водах и биогеохимической цепи «почва-растение» региона украинской лесостепной и степной почвенных провинций Республики Молдова: автореф. дис. канд. биол. Наук; Кишинев, 2008. – 22 с.
24. Капитальчук, М.В. Аккумуляция и миграция селена в компонентах биогеохимической цепи «почва – растения - человек» в условиях Молдавии / М.В. Капитальчук, И.П. Капитальчук, Н.А. Голубкина // Поволжский экологический журнал, 2011.- № 3.- С. 323-335.

25. Ковальский, В.В. Микроэлементов в почве СССР / В.В. Ковальский, Г.А.Андрианова. - Изд-во Наука, 1970.- С. 12-50.
26. Ковековдова, Л.Т. Мышьяк и селен в промысловых гидробионтах прибрежных акваторий Приморья / Л.Т. Ковековдова, Н.В.Иваненко, М.В. Симоконь, В.В. Щеглов // Известия ТИНРО, 2001.- 3-8 с.
27. Конова, Н.И. Дискретность рассеивания селена в биогеохимических пищевых цепях/ Н.И.Конова, В.В.Ермаков, Т.В. Савкина // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине, тез. Докл. XI Всесоюзной конференции.- Самарканд, 1990. – С. 46-47.
28. Корж, В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы.- М.: Наука, 1991. – 119 с.
29. Кочеткова, Н.В. Определение содержание селена в депонирующих средах на территории Астраханской области [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.rusnauka.com/11_NPE_2012/Chimia/7_107768.doc.html (дата обращения 15.11.2014).
30. Кудрявцев, А. А. Химия и технология селена и теллура. – М.: Высшая Школа, 1961. – 285 с.
31. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: уч. Пос. для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Андреева Л.Л. – М.: Химия, 2000. – 480 с.
32. Майманова, Т.М. Селен в основных компонентах ландшафтов Горного Алтая: дис. канд. биол. наук. – Барнаул, 2003.-104 с.
33. Морачевский, Ю.В. Основы аналитической химии редких элементов / Ю.В. Морачевский, И.А. Церковницкая. – Л.: Изд-во Ленинград, 1980. – 206 с.
34. Надаринская, М.А. Селен в рационах коров при зимнестойловом содержании//Молочное и мясное скотоводство, 2002. №7.- С. 26-27.
35. Назаренко, И.И. Аналитическая химия селена и теллура / И.И.Назаренко, А.Н.Ермаков. – М.: Наука, 1971.- 252 с.
36. Некрасов, Б.В. Основы общей химии.- М.:Химия, 1973.-Т.1.- 351 с.
37. Паршукова, О.И. Селен и его функции у жителей Европейского Севера: автореф. дис. канд. биол. наук; Сыткыквар, 2008. – 14 с.
38. Перечень рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия

- (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение – М.:ВНИРО, 1999.- 304 с.
39. Реми, Г. Курс неорганической химии. – М.:Изд-во иностранной литературы, 1963. –Т.1.- С. 795-806.
40. Родионова, Т.Н. Фармакодинамика селеноорганических препаратов и их применение в животноводстве: автореф. дис. канд. биол. наук; Краснодар, 2004.- С. 23-24.
41. Сафронова, О.В. Гигиеническое обоснование профилактики селеновой недостаточности у детей г. Томска: автореф. дис. канд. мед. наук; Омск, 2007.- С. 9-20.
42. Селен. Гигиенические критерии состояния окружающей среды 58. Всемирная организация здравоохранения. Женева.: Изд-во Медицина, 1989. – 270 с.
43. Семенов, В.Г. Соотношение между адвективной и турбулентной составляющими переноса тепла в атмосфере. Метеорология и гидрология, 1959.- № 10.- С. 3-7.
44. Силкин, К.Ю. Геоинформационная система Golden Software Surfer 11 Учебно-методическое пособие для вузов.- Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2008.- С. 19-61.
45. Скальный, А.В. Экологическая оценка содержания селена в экосистеме (почва, вода, продукты питания, человек) с целью улучшения качества продуктов питания, производимых на территории Оренбургского региона [Электронный ресурс]. – Режим доступа:// <http://www.osu.ru/doc/2899> (дата обращения 13.02.2015).
46. Торшин, С.П. Селен в депонирующих средах нечерноземной зоны Европейской части и агрохимический метод коррекции дефицита селена/ С.П. Торшин, Т.М. Удельнова, Н.И. Конова // Экология, 1990. – №4. – С. 253-258.
47. Тутельян, В.А. Селен в организме человека. Метаболизм. Антиоксидантные свойства. Роль в канцерогенезе / В.А.Тутельян, В.А.Княжев, С.А. Хотимченко, Н.А.Голубкина, Н.Е.Кушлинский, Я.А.Соколов.– М.: Изд-во РАМН, 2002.- С. 201.

48. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия.- М.: Высшая школа, 1997. – С. 435-444.
49. Филатова, Н.Н. Белое море и его водосбор под влиянием климатических и антропогенных факторов / Н.Н. Филатова, .А.Ю.Тержевика, 2007. - С. 13-19.
50. Эмсли, Дж. Элементы.- М.: Мир, 1993.- С.172-173.
51. Янчев, В.К. Экологические проблемы появления техногенного селена в природных водах в районах развития теплоэнергетики / В.К. Янчев, С.П. Сулейманов, И.К. Решетов, Т.И. Углова // Институт геологических наук НАН Украины, г. Киев Харьковский национальный университет, 2001.- С. 303-307.
52. Golubkina, N.A. The Human Selenium Status in 27 regions of Russia/ N.A. Golubkina, G.V. Alfthan // Trace elements med.Biol.-1999. - P.15-20.
53. Rosenfeld, I., Beart O.A. Selenium.Geobotany, biochemistry, toxicity and nutrition/ I. Rosenfeld, O.A. Beart.-New York: Acad.Press,1964. - P.371.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

(справочное)

Группа Т58

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Охрана природы. Гидросфера

ПРАВИЛА КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА
МОРСКИХ ВОД

ГОСТ
17.1.3.08—82

Nature protection. Hydrosphere.
Procedures for quality control of marine waters

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 19 марта 1982 г. № 1116 дата введения установлена

01.01.83

Настоящий стандарт устанавливает правила контроля качества воды морей и устьевых взморья рек, включая их замыкающие створы (далее — морских вод), по физическим, химическим и гидробиологическим показателям, осуществляемого Общегосударственной службой наблюдений и контроля за загрязненностью объектов природной среды (ОГСНК).

Стандарт не распространяется на контроль качества морских вод, используемых для конкретных целей водопользования по ГОСТ 17.1.1.03—86, и на экспедиционные обследования. Качество морских вод, используемых для рекреационных целей, контролируют по ГОСТ 17.1.5.02—80.

Термины, используемые в настоящем стандарте, и пояснения к ним — по ГОСТ 17.1.1.01—77, ГОСТ 18458—84, ГОСТ 19179—73, ГОСТ 19185—73, ГОСТ 27065—86 и приложению 1.

1. НАЗНАЧЕНИЕ И РАСПОЛОЖЕНИЕ ПУНКТОВ КОНТРОЛЯ

1.1. Пункты контроля ОГСНК подразделяют на I, II и III категории. Категорию выбирают с учетом расположения и мощности источников загрязнения, состава, концентрации и форм загрязняющих веществ, физико-географических и региональных особенностей. Границы контролируемых районов определяют для каждого моря и устьевых взморья отдельно с учетом гидрометеорологического режима, распространения загрязняющих веществ и физико-географических особенностей.

1.2. Пункты контроля категории I предназначены для контроля качества морских вод в прибрежных районах, имеющих важное народно-хозяйственное значение. Пункты должны быть расположены в районах: водопользования населения; в местах нереста, нагула и сезонных скоплений рыб и других морских организмов; в портах и припортовых акваториях; местах сброса городских сточных вод и сточных вод промышленных и сельскохозяйственных комплексов; разведки, добычи, разработки, транспортировки полезных ископаемых; на устьевом взморье больших рек.

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

Переиздание

161

С. 2 ГОСТ 17.1.3.08—82

1.3. Пункты контроля категории II предназначены для контроля качества морских вод в прибрежных районах и в районах открытого моря, для исследования сезонной и годовой изменчивости загрязненности морских вод. Пункты должны быть расположены в районах, где поступление загрязняющих веществ происходит за счет миграционных процессов.

1.4. Пункты контроля категории III предназначены для контроля качества морских вод в районах открытого моря, для исследования годовой изменчивости загрязненности морских вод и для расчета баланса химических веществ. Пункты должны быть расположены в районах, где концентрации загрязняющих веществ обычно наиболее низкие.

2. ПРОГРАММЫ И ПЕРИОДИЧНОСТЬ ПРОВЕДЕНИЯ КОНТРОЛЯ

2.1. На пунктах контроля наблюдения проводят по полной и сокращенной программам, указанным в приложениях 2 и 3.

2.2. Горизонты наблюдений и перечень показателей, контролируемых на пунктах, расположенных в море, приведены в приложении 4, табл. 1.

2.3. Для пунктов контроля, расположенных на устьевом взморье на замыкающем створе, количество вертикалей в зависимости от ширины реки (рукава) и горизонты наблюдений в зависимости от глубины реки (рукава) приведены в приложении 4, табл. 2 и 3.

2.4. Периодичность проведения и программы контроля приведены в следующей таблице.

Периодичность проведения контроля	Программа контроля для категорий		
	I	II	III
Два раза в месяц (I и III декады)	Сокращенная программа	Не проводится	
Один раз в месяц (II декада)	Полная программа	Не проводится	
5—6 раз в год в зависимости от гидрометеорологических условий	Не проводится	Полная программа	Не проводится
2—4 раза в год в зависимости от гидрометеорологических условий	Не проводится		Полная программа

2.5. При появлении новых источников загрязнения, изменении мощности, состава и форм старых, изменении вида водопользования и других сложившихся условий категория пункта контроля и перечень контролируемых показателей могут быть изменены в установленном порядке.

2.6. Обеспечение заинтересованных организаций систематической информацией по указанным показателям качества морских вод и о возможности их изменения под влиянием хозяйственной деятельности и гидрометеорологических условий проводят в установленном порядке.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1
Справочное

**ТЕРМИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В НАСТОЯЩЕМ СТАНДАРТЕ,
И ПОЯСНЕНИЯ К НИМ**

Термин	Пояснение
Качество воды	По ГОСТ 17.1.1.01—77
Пункт контроля качества морских вод	Место на акватории моря, в котором проводят комплекс работ для получения данных о качестве воды, предназначенных для последующего обобщения во времени и пространстве и предоставления обобщенной систематической информации заинтересованным организациям
Нормы качества воды	По ГОСТ 17.1.1.01—77
Загрязнение природных вод	По ГОСТ 27065—86
Природные воды	По ГОСТ 19179—73
Загрязненность природных вод	Содержание в воде загрязняющих веществ, вызывающих нарушение (превышение) установленных норм качества воды
Загрязняющее воду вещество	По ГОСТ 17.1.1.01—77
Зона загрязненности	Часть водного объекта, в которой нарушены нормы качества воды хотя бы по одному показателю

ПРИЛОЖЕНИЕ 2
Обязательное

**ПРОГРАММЫ КОНТРОЛЯ ДЛЯ ПУНКТОВ ОГСНК
БЕЗ ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ**

- I. Сокращенная программа:
 нефтяные углеводороды, мг/дм³ (мг/л)
 растворенный кислород, мг/дм³ (мг/л) и % насыщения
 водородный показатель (рН), ед. рН
 визуальные наблюдения за состоянием поверхности морского водного объекта.
- II. Полная программа:
 сокращенная программа
 хлорированные углеводороды, в том числе пестициды, мкг/дм³ (мкг/л)
 тяжелые металлы (ртуть, свинец, кадмий, медь), мкг/дм³ (мкг/л)
 фенолы, мкг/дм³ (мкг/л)
 синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), мкг/дм³ (мкг/л)
 дополнительные ингредиенты, специфичные для данного района

С. 4 ГОСТ 17.1.3.08—82

нитритный азот, мкг/дм^3 (мкг/л)
кремний, мкг/дм^3 (мкг/л)
соленость воды, ‰
температура воды и воздуха, °С
скорость и направление ветра, м/с
прозрачность воды, м
цветность воды, ед. цветности
волнение (визуально), балл.

П р и м е ч а н и е. При визуальных наблюдениях отмечают явления, необычные для данного района моря (наличие плавающих примесей, пленок, масляных пятен, включений и других примесей; развитие, скопление и отмирание водорослей; гибель рыбы и других животных; массовый выброс моллюсков (мидий) на берег; появление повышенной мутности, необычной окраски, пены и т. д.).

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Рекомендуемое

ПРОГРАММЫ КОНТРОЛЯ ДЛЯ ПУНКТОВ ОГСНК ПО ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

I. Сокращенная программа:

фитопланктон:

общая численность клеток, кл/дм^3 (кл/л)

видовой состав, число и список видов

зоопланктон:

общая численность организмов, экз./м^3

видовой состав, число и список видов

микробные показатели:

общая численность микроорганизмов, кл/см^3 (кл/мл)

количество сапрофитных бактерий, кл/см^3 (кл/мл)

концентрация хлорофилла фитопланктона, мкг/дм^3 (мкг/л)

II. Полная программа:

сокращенная программа

зоопланктон:

общая биомасса, мг/м^3

численность основных групп и видов, экз./м^3

биомасса основных групп и видов, мг/м^3

фитопланктон:

общая биомасса, г/м^3

видовой состав, число и список видов

количество основных систематических групп, число групп

микробные показатели:

общая биомасса, мг/дм^3 (мг/л)

количественное распределение индикаторных групп морской микрофлоры (сапрофитные, нефтеокисляющие, ксилорокисляющие, фенолоокисляющие, липолитические бактерии), кл/см^3 (кл/мл)

интенсивность фотосинтеза фитопланктона (первичная продукция), $\text{мг С/м}^3\text{-сут}$ (мг С/л-сут)

ГОРИЗОНТЫ НАБЛЮДЕНИЙ И РАСПОЛОЖЕНИЕ ВЕРТИКАЛЕЙ

Таблица 1

Горизонты наблюдений в море

Горизонты, м	Контролируемые показатели			
	Нефтяные углеводороды, хлорированные углеводороды	СПАВ, фенолы	Тяжелые металлы	Остальные наблюдения из полной или сокращенной программы
0	Проводятся	Проводятся	Проводятся	Проводятся
5	Проводятся	Не проводятся	Не проводятся	Не проводятся
10	Проводятся	Проводятся	Проводятся	Проводятся
20	Проводятся	Не проводятся	Не проводятся	Проводятся
50	Не проводятся	Не проводятся	Не проводятся	Проводятся
100	Не проводятся	Не проводятся	Не проводятся	Проводятся
500	Не проводятся	Не проводятся	Проводятся	Проводятся
1000	Не проводятся	Не проводятся	Проводятся	Проводятся
У дна	Проводятся	Проводятся	Проводятся	Проводятся

Примечания:

1. Отбор проб зоопланктона проводят планктонной сетью (газ № 38) в слоях 0—10, 10—25, 25—50, 50—100, 100—200, 200—500 м.

2. Дополнительным горизонтом является слой скачка температуры, на котором проводятся все определения.

Таблица 2

Расположение вертикалей на устьевом взморье на замыкающем створе в зависимости от ширины реки (рукава)

Ширина реки в устье или рукава дельты, м	Количество вертикалей		
	1	3	5
Менее 100	Располагаются	—	—
100—1000	—	Располагаются	—
Более 1000	—	—	Располагаются

Примечание. Одну вертикаль располагают посередине русла, остальные — равномерно по его ширине.

**Горизонты наблюдений на устьевом взморье на замыкающем створе
в зависимости от глубины реки (рукава)**

Глубина реки в устье, м	Горизонты наблюдений			
	Поверхность	0,5 глубины	У дна	Через каждые 5 м
1—5	Проводятся	Не проводятся	Проводятся	Не проводятся
5—10	Проводятся	Проводятся	Проводятся	Не проводятся
Более 10	Проводятся	Не проводятся	Проводятся	Проводятся

Примечание. В случае, когда наблюдается ярко выраженный слой скачка плотности, отбирают дополнительную пробу на горизонте, расположенном непосредственно в слое скачка.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

(справочное)

Группа Т58

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

Охрана природы

ГИДРОСФЕРА

Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод,
льда и атмосферных осадков

ГОСТ
17.1.5.05—85

Nature protection. Hydrosphere. General requirements for surface and sea waters,
ice and atmospheric precipitation sampling

МКС 13.060.10
ОКСТУ 0017

Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 25 марта 1985 г. № 774 дата введения установлена

01.07.86

Настоящий стандарт распространяется на поверхностные и морские воды (далее — воды), лед водоемов и водотоков, морской и ледниковый лед и атмосферные осадки (дождь, снег, град). Стандарт устанавливает общие требования к отбору проб для определения их химического состава и физических свойств при проведении государственного контроля за качеством воды, льда и атмосферных осадков.

Стандарт не распространяется на отбор проб для определения экстремально высокого уровня загрязненности вод, льда и атмосферных осадков, возникшего в результате аварийных сбросов и выбросов загрязняющих веществ.

Термины, применяемые в настоящем стандарте, и пояснения к ним приведены в приложении 1. Стандарт соответствует ИСО 5667-1 и ИСО 5667-2 в части, касающейся программ и способов отбора проб и требований безопасности при отборе проб поверхностных и морских вод и атмосферных осадков.

1. ОТБОР ПРОБ ВОДЫ

1.1. Программа отбора проб должна быть составлена в соответствии с целью последующего определения химического состава и физических свойств воды и предусматривать:
перечень определяемых компонентов;
требования к месту отбора проб;
периодичность и частоту отбора проб, а также, при необходимости, статистическую обработку данных по отбору проб с целью выявления оптимальных величин периодичности и частоты отбора проб.

Место, периодичность и частоту отбора проб устанавливают в соответствии с требованиями ГОСТ 2761—84, ГОСТ 17.1.3.07—82*, ГОСТ 17.1.3.08—82 и ГОСТ 17.1.5.02—80.

Статистическую обработку данных по отбору проб выполняют, при необходимости, в соответствии с приложением 2.

1.2. Требования к приборам и устройствам для отбора, первичной обработки и хранения проб — по ГОСТ 17.1.5.04—81.

1.3. Способ отбора проб определяется типом воды (поверхностная, морская), глубиной пробоотбора, целями анализа и перечнем определяемых компонентов.

Сразу после отбора пробу переливают в устройства для хранения проб по ГОСТ 17.1.5.04—81, которые в зависимости от определяемого показателя должны быть предварительно обработаны соответ-

* Действует только на территории Российской Федерации.

Издание официальное

Переиздание.

15

ствующими химическими реактивами, вымыты водой и сполоснуты дистиллированной водой и водой из отбираемой пробы.

Отбирают точечную или объединенную пробу воды. Точечную пробу, характеризующую состав и свойства воды в данном месте водного объекта в данный момент времени, получают путем однократного отбора всего требуемого количества воды. Объединенную пробу воды получают, объединяя серию точечных проб, отобранных по пространственному или временному принципу. Объем точечной или объединенной пробы должен быть достаточным для последующего определения всех запланированных программой показателей химического состава и физических свойств воды.

1.4. Для определения точного учета отбираемых проб производят их регистрацию. Форма записи в соответствии с приложением 3.

1.5. При невозможности проанализировать отобранную пробу в установленные для соответствующего вида анализа сроки, обеспечивают ее хранение. В этом случае производят консервацию и (или) охлаждение пробы.

Транспортирование проб осуществляет в таре, обеспечивающей их сохранность.

2. ОТБОР ПРОБ (КЕРНОВ) МОРСКОГО И ЛЕДНИКОВОГО ЛЬДА И ЛЬДА ВОДОЕМОВ И ВОДОТОКОВ

2.1. Программу отбора проб (кернов, далее — проб) составляют, руководствуясь критериями при составлении проб воды в соответствии с п. 1.1 настоящего стандарта.

Способ отбора проб определяется типом льда (морской и ледниковый лед и лед водоемов и водотоков), целями анализа и перечнем определяемых компонентов.

2.2. Требования к устройствам для отбора проб льда должны отвечать нормам для подобных устройств, применяемых на метеорологических станциях и постах, утвержденным Госкомгидрометом.

Устройства, применяемые для отбора проб, должны удовлетворять следующим требованиям:

обеспечивать получение представительной пробы за одну операцию отбора; материал пробоотборников должен обладать повышенной коррозионной устойчивостью (особенно при отборе проб морского льда) и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время ее нахождения в камере пробоотборника;

приспособления, используемые для удаления поверхностного слоя льда пробы перед анализом и для протаивания пробы льда с целью получения талой воды, а также приспособления, применяемые для хранения и транспортирования пробы, должны исключать загрязнение получаемой талой воды;

комплекты оборудования должны быть компактными и иметь относительно малую массу.

2.3. Отбор проб морского льда, а также льда водоемов и водотоков для определения главных ионов производят на ровном участке поверхности льда, очищенном от поверхностного снежного покрова, ручным кольцевым буром.

После отбора измеряют длину полученной пробы льда. Пробу помещают в тройной полиэтиленовый мешок или цилиндрический контейнер с винтовой крышкой, изготовленный из полимерного материала (допускается применять металлический контейнер), контейнер (мешок) с керном маркируют и хранят при отрицательной температуре до начала анализа.

В случае необходимости определения химического состава различных форм льда, проба непосредственно на месте отбора должна быть разделена на образцы, соответствующие формам льда. Каждый образец упаковывают и маркируют отдельно.

Контейнеры и мешки для хранения проб льда перед использованием обрабатывают аммиачным раствором трилона Б и тщательно промывают дистиллированной водой.

Объем отбираемой пробы, необходимый для выполнения анализа, зависит от перечня определяемых компонентов и применяемых методов анализа.

2.4. Отбор проб морского льда, а также льда водоемов и водотоков для определения органических загрязняющих веществ выполняют кольцевым буром. Все пробоотборное оборудование и емкости для хранения проб льда непосредственно перед отбором обрабатывают соответствующими растворителями, используемыми для экстракции загрязняющих веществ во время последующего определения их химического состава.

Металлические скребки и кольцевой бур, применяемые для удаления со льда поверхностного снежного покрова и отбора проб льда, хранят в чистых полиэтиленовых мешках в условиях, не допускающих загрязнения их поверхности маслами, топливом.

Перед анализом поверхностный слой отобранного образца льда удаляют с помощью металлического резака.

Хранение и транспортирование отобранных проб осуществляют в ящиках и контейнерах из нержавеющей стали с герметически закрывающейся крышкой.

2.5. Отбор проб морского льда и льда водоемов и водотоков для определения неорганических загрязняющих веществ производят кольцевым буром. После отбора пробы льда помещают в контейнеры, изготовленные из полимерного материала с винтовой крышкой или в тройной полиэтиленовый мешок и хранят при отрицательной температуре до начала анализа. Удаление снежного покрова с поверхности льда в точке отбора производят совком из полимерного материала. Мешки и контейнеры для хранения проб, а также совок для удаления снежного покрова хранят в специальном ящике, изготовленном из полимерного материала, и перед отбором выдерживают в течение суток в растворе азотной кислоты и обязательно промывают водой до нейтральной реакции промывных вод.

Определение изменяющихся во времени компонентов в пробах, особенно главных ионов, производят непосредственно после отбора проб.

2.6. Отбор проб ледникового льда, получаемых бурением без заливки скважины жидкостью, производят непосредственно после выемки пробы из бурового снаряда в специальные контейнеры из полимерного материала. При этом из пробы выпиливают образец длиной в 1 м, который помещают в герметически завинчивающийся контейнер. Перед использованием поверхность контейнера обрабатывают аммиачным раствором трилона Б, затем обмывают тремя порциями дистиллированной воды общим объемом 2 л и высушивают.

2.7. Отбор проб ледникового льда, получаемых бурением с заливкой скважины жидкостью (глубинное бурение), производят с предварительной обмывкой поверхности образца пробы льда. Перед помещением в контейнер, образец устанавливают в штатив с поддоном и обмывают тремя порциями дистиллированной воды общим объемом 2 л. После этого образец помещают в контейнер.

2.8. Для обеспечения точного учета отбираемых проб в зависимости от вида льда проводят их регистрацию. Форма записи в соответствии с приложением 4.

2.9. Хранение и транспортирование проб льда осуществляют при минусовой температуре, исключая таяние проб. Для хранения и транспортирования отобранных и упакованных проб используют специальные контейнеры и транспортировочные ящики с откидной крышкой и внутренним покрытием из полимерного материала, обеспечивающие сохранность проб и предотвращающие их загрязнение.

3. ОТБОР ПРОБ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ

3.1. Программу отбора проб атмосферных осадков составляют, руководствуясь критериями при составлении программы отбора проб воды в соответствии с п. 1.1 настоящего стандарта.

3.2. Пробы отбирают на метеостанциях или специально оборудованных постах, которые являются представительными для данного района. В зависимости от цели анализа места отбора проб могут размещаться как в зоне влияния отдельных источников загрязнения или их групп, так и вне ее.

3.3. Периодичность отбора проб определяется целями исследований, степенью изменчивости концентраций определяемых компонентов, метеорологическими условиями.

3.4. Отбирают точечную или объединенную пробы атмосферных осадков. Точечную пробу атмосферных осадков отбирают при отдельном дожде или снегопаде (интервал времени при выпадении не более 1 ч). Объединенная проба атмосферных осадков отбирается за определенный период времени — месяц, декаду, неделю, сутки и характеризует среднее содержание определяемых компонентов за этот период времени.

3.5. Требования к устройствам для отбора, первичной обработки и хранения проб атмосферных осадков должны отвечать нормам для подобных устройств, применяемых на метеорологических станциях и постах, утвержденными Госкомгидрометом.

При ручном отборе используют устройства, устанавливаемые на период выпадения осадков.

При автоматическом отборе проб используют устройства, которые автоматически открывают крышку над сборной емкостью в начале выпадения осадков и закрывают ее после окончания их выпадения.

Для сборных емкостей и сосудов для хранения проб используют посуду из химически стойкого материала, например, полиэтиленовую из любого полиэтилена.

3.6. Отбор проб проводят только во время выпадения атмосферных осадков в специально обработанные сборные емкости на высоте 2 м, соответствующей стандартному осадкомеру Третьякова.

С. 4 ГОСТ 17.1.5.05—85

Пробы твердых осадков (снег, град) переводят в талую воду при комнатной температуре в сборных емкостях. Пленки, образующиеся на поверхности талой воды и на стенках сборной емкости, смывают талой водой в сосуды для хранения пробы.

3.7. Для обеспечения точного учета отбираемых проб производят их регистрацию. Форма записи при отборе точечных проб атмосферных осадков в соответствии с приложением 5.

Форма записи при отборе объединенных проб атмосферных осадков в соответствии с приложением 6.

3.8. Содержание изменяющихся во времени компонентов в пробах определяют непосредственно после выпадения осадков и отбора проб.

3.9. Транспортирование проб в лаборатории для проведения анализа проводят в оптимально короткие сроки после отбора проб. При этом применяют специальные ящики, обеспечивающие сохранность и чистоту проб.

4. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ОТБОРЕ ПРОБ

4.1. Требования безопасности при отборе проб воды

При проведении постоянных и частых отборов проб воды место их отбора должно обеспечивать безопасный отбор пробы в любое время года.

Лица, привлекаемые к отбору проб воды, обеспечиваются надувными спасательными жилетами, должны уметь грести, плавать, оказывать первую помощь при несчастных случаях, знать способы спасения на воде, периодически проходить инструктаж по технике безопасности.

Если при отборе проб воды на водных объектах применяют плавсредства, то их плавучие и ходовые качества должны соответствовать условиям водных объектов, на которых они используются.

4.2. Требования безопасности при отборе проб льда, а также проб воды со льда

При отборе проб на участках с неизученным ледовым режимом перед началом работ производят предварительное обследование прочности ледяного покрова. Отбор проб разрешают при толщине льда не менее 7 см.

При отборе проб с припая в прибрежных зонах морей с заметными приливно-отливными явлениями выход на работу на льду оформляют специальными разрешениями администрации, подготовленными с учетом краткосрочного прогноза погоды с целью предотвращения уноса людей на льду с припаем в море. При выдаче разрешения запрещают работу в одиночку и ограничивают проведение работ в темное время суток и при малой видимости (менее 500 м).

При отборе проб на гладком бесснежном льду соблюдают меры предосторожности для предотвращения падений и травм.

При использовании ледовых буров необходимо предотвращать нанесение травм о режущие кромки.

Для работ на льду должно быть обеспечено следующее оборудование: багор, лестница, доска, веревка.

При отборе проб морского льда в районах с возможной опасностью отрыва и уноса припайного льда должно быть предусмотрено дополнительное спасательное оборудование: надувная лодка, палатка, запас продуктов, теплой одежды, ракетница, радиобуй и другие сигнальные устройства.

4.3. Требования безопасности при отборе проб атмосферных осадков должны соответствовать правилам по технике безопасности при производстве работ на метеорологических станциях и постах, утвержденным Госкомгидрометом.

ТЕРМИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ В НАСТОЯЩЕМ СТАНДАРТЕ, И ПОЯСНЕНИЯ К НИМ

Термин	Пояснение
1. Главные ионы (в воде)	По ГОСТ 27065—85
2. Керн льда	Проба льда, отобранная специальными пробоотборниками
3. Образец пробы льда	Часть пробы льда
4. Атмосферные осадки	Осадки, выпадающие в виде дождя, росы, снега, града, изморози Примечание. Осадки подразделяются на жидкие и твердые

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ДАННЫХ ПО ОТБОРУ ПРОБ

1. Составление программ отбора проб

В программе отбора проб время и частоту отбора проб определяют после проведения тщательной предварительной работы, в ходе которой полученные данные статистически обрабатываются. Если в точке отбора проб качество воды не стабильно и подвержено случайным или систематическим изменениям, полученные значения статистических параметров, таких как среднееарифметическое значение, среднеквадратическое отклонение и максимумы, являются лишь оценками реальных параметров, от которых они как правило отличаются.

В случае, когда изменения носят чисто случайный характер, расхождения между этими оценками и реальными значениями могут быть вычислены статистическими методами, причем эти расхождения, как правило, уменьшаются с увеличением числа отобранных проб. После установления частоты отбора проб полученные данные должны периодически пересматриваться с целью внесения необходимых изменений.

В пп. 2—5 настоящего приложения приводится пример использования статистической обработки параметра (среднееарифметическое значение), исходя из предположения нормального распределения.

Использованная в настоящем приложении терминология соответствует ИСО 3534. Более подробно вычисление среднееарифметического значения в пределах доверительного интервала описано в ИСО 2602.

2. Доверительный интервал

На практике доверительный интервал L для среднееарифметического значения \bar{x} результатов определяют при данном доверительном уровне интервал, в котором располагается истинное (реальное) среднееарифметическое значение.

3. Доверительный уровень

Доверительный уровень есть вероятность, при которой реальное среднееарифметическое значение входит в вычисленный доверительный интервал L . Доверительный интервал на доверительном уровне 95 %-ного среднего значения \bar{x} некоторой концентрации, определенный из пробы, для которой получено n результатов, означает, что в 95 случаях из 100 интервал содержит реальное значение X .

В том случае, если отобрано большее число проб, частота случаев, при которых интервал будет включать X , приблизится к 95 %.

* Настоящее дополнение полностью соответствует разд. 16 ИСО 5667-1—80.

4. Определение доверительного интервала и числа проб

Для некоторого числа результатов n , оценки реального среднеарифметического значения X и среднеквадратическое отклонение σ составят соответственно x , среднеарифметическое, и s по формуле

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 \right]},$$

где x_i представляет отдельные значения.

Если n увеличивается (см. п. 1), то s мало отличается от истинного значения σ и доверительный интервал x , определенный по некоторому числу n результатов, есть интервал $x \pm K/n$, где K в соответствии с принятым доверительным уровнем дается в таблице.

Доверительный уровень, %	99	98	95	90	80	68	50
K	2,58	2,33	1,96	1,64	1,28	1,00	0,67

Для оценки среднеарифметического значения X при нормальном распределении с данным доверительным интервалом L на выбранном доверительном уровне необходимое число проб составляет $(2K\sigma L)^2$. Это верно только в том случае, если известно значение σ . Больше число проб необходимо в том случае, если известна только одна оценка x , несмотря на то, что разница по сравнению с числом проб, полученным при использовании значения K , невелика, если s базируется на относительно большом числе проб.

5. Случайные и систематические изменения качества воды

Случайные изменения, как правило, распределяются по закону нормального распределения или по закону логарифмического нормального распределения. Систематические изменения могут иметь либо одно направление, либо могут быть циклическими, либо соответствуют сочетанию обоих типов. Характер изменений может быть различным для различных параметров, определяемых для одной и той же воды. Если доминирующее изменение несет случайный характер, время отбора проб не имеет большого значения с точки зрения статистики. Если систематические изменения носят циклический характер, время отбора проб имеет важное значение как для определения всего цикла, так и для установления максимальных или минимальных концентраций.

Периоды отбора проб должны быть достаточно регулярны, если систематические изменения имеют одно и то же направление. В каждом из указанных случаев число проб определяется в большинстве случаев с помощью развернутых статистических методов. Если периодические систематические изменения не наблюдаются или имеют незначительный характер по сравнению со случайными колебаниями, достаточно отобрать такое число проб, чтобы допустимая неустойчивость среднеарифметического значения параметра соответствовала данному доверительному интервалу. Например, если распределение нормальное в соответствии с вышеизложенным, то доверительный интервал L среднеарифметического значения n результатов при данном доверительном уровне вычисляют по формуле

$$L = \frac{2K\sigma}{\sqrt{n}},$$

где σ — среднеквадратическое отклонение распределения.

Следовательно, если требуемый доверительный интервал составляет 10 % реального среднеарифметического значения при требуемом доверительном уровне 95 %, а среднеквадратическое отклонение составляет 20 % среднеарифметического значения, формула меняется

$$10 = \frac{2 \times 1,96 \times 20}{\sqrt{n}},$$

где $\sqrt{n} = 7,84$ и $n = 61$.

Это означает частоту отбора проб: 2 пробы в день за мес. или 1—2 пробы в неделю за 1 год.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

(справочное)

ГОСТ 17.1.5.04—81

МЕЖГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ

ОХРАНА ПРИРОДЫ.
ГИДРОСФЕРА

**ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОТБОРА,
ПЕРВИЧНОЙ ОБРАБОТКИ И ХРАНЕНИЯ
ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД**

ОБЩИЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ

Издание официальное

БЗ 2—2002

ИПК ИЗДАТЕЛЬСТВО СТАНДАРТОВ
Москва

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

Охрана природы.
Гидросфера

**ПРИБОРЫ И УСТРОЙСТВА ДЛЯ ОТБОРА, ПЕРВИЧНОЙ
ОБРАБОТКИ И ХРАНЕНИЯ ПРОБ ПРИРОДНЫХ ВОД****Общие технические условия**

Nature protection. Hydrosphere. Apparatus and mechanisms for selection,
initial treatment and storing samples of natural waters.

General technical conditions

МКС 07.060
13.060.10
ОКП 431 260

**ГОСТ
17.1.5.04—81****Дата введения 01.01.84**

Настоящий стандарт распространяется на все виды разрабатываемых и изготавливаемых приборов и устройств для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод для химического анализа.

Стандарт не распространяется на приборы и устройства:

для отбора проб дождевых стоков;

для отбора проб воды из трубопроводов;

для отбора и обработки проб природных вод на бактериологический и гидробиологический анализы.

1. ВИДЫ И НАЗНАЧЕНИЕ

1.1. Приборы и устройства для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод подразделяют следующим образом:

приборы для отбора проб воды;

устройства для первичной обработки проб воды;

устройства для хранения проб воды.

1.2. По назначению приборы для отбора проб воды подразделяют следующим образом:

приборы для отбора проб воды из водотоков, водоемов и морей;

приборы для отбора проб подземных вод из скважин, колодцев и других горных выработок;

приборы для отбора проб атмосферных осадков.

1.3. По режиму работы приборы для отбора проб воды подразделяют на автоматические, полуавтоматические и ручные.

2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

2.1. Приборы и устройства следует изготавливать в соответствии с требованиями настоящего стандарта и технических условий на конкретные приборы и устройства по рабочим чертежам, утвержденным в установленном порядке.

2.2. Требования к приборам для отбора проб природных вод

2.2.1. Приборы для отбора проб природных вод (пробоотборники) должны обеспечивать герметичность камеры с пробой. При отборе проб воды из поверхностного слоя (0,5 м) герметичность камеры не является обязательным условием.

2.2.2. Материал пробоотборников должен быть химически стойким и исключать возможность изменения состава отобранной пробы за время ее нахождения в камере пробоотборника.

Издание официальное**Перепечатка воспрещена**

★

© Издательство стандартов, 1982
© ИПК Издательство стандартов, 2003

С. 2 ГОСТ 17.1.5.04—81

2.2.3. Верхние пределы рабочих температур по ГОСТ 15150 следует выбирать из ряда: 1, 10, 20, 30, 40, 50, 85, 100, 155, 200, 315 и 400 °С.

2.2.4. Верхние пределы рабочих давлений следует выбирать из ряда: 0,5; 1; 5; 10; 50 и 150 МПа.

2.3. Требования к автоматическим пробоотборникам природных вод

2.3.1. Автоматические пробоотборники должны быть непрерывного или периодического действия.

2.3.2. Автоматические пробоотборники должны обеспечивать работу по заданной программе с автоматическим сливом неиспользованных проб или передачей их в устройства для хранения.

2.3.3. Автоматические пробоотборники должны быть снабжены устройством с температурой термостатирования 3—5 °С.

2.3.4. Автоматические пробоотборники периодического действия должны обеспечивать отбор проб с дискретностью 1, 2, 4, 6, 12 ч по командам автоматических станций контроля загрязнения поверхностных вод или прибора-сигнализатора.

2.3.5. Автоматические пробоотборники должны обеспечивать отбор проб вместимостью 0,5; 1; 3 дм³. Число отобранных проб — 24.

2.4. Требования к полуавтоматическим пробоотборникам природных вод

2.4.1. Полуавтоматические пробоотборники должны обеспечивать непрерывный или дискретный отбор проб по заданной программе.

2.4.2. В полуавтоматическом пробоотборнике должно быть предусмотрено сигнальное устройство (световое, звуковое) для предупреждения оператора о готовности к отбору пробы и окончании заданной программы.

2.5. Требования к устройствам для первичной обработки проб природных вод

2.5.1. Устройства для фильтрации проб природных вод должны обеспечивать фильтрацию одновременно нескольких проб (до 10) вместимостью не менее 0,1 дм³.

2.5.2. Производительность устройств при фильтрации природных вод под давлением от 0,02 до 0,06 МПа для бумажных фильтров должна быть не менее 5 дм³/ч, для мембранных — не менее 1,5 дм³/ч.

2.5.3. Устройства для экстрагирования химических веществ из воды должны позволять проводить одновременную обработку нескольких проб (до 6) вращательным или поступательным движением.

2.5.4. Устройства для экстрагирования должны обеспечивать герметичность используемых емкостей и надежное их крепление.

2.5.5. Конструкцией устройств для экстрагирования должно быть предусмотрено использование емкостей разной вместимости: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 30 и 50 дм³.

2.5.6. Для консервирования природных вод устройства для первичной обработки проб должны быть укомплектованы дозаторами вместимостью от 1 до 10 см³.

2.6. Требования к устройствам для хранения проб природных вод

2.6.1. Устройства для хранения проб природных вод должны обеспечивать неизменность состава и свойств воды от момента ее отбора до анализа.

2.6.2. Емкости для хранения проб природных вод должны быть герметичными и изготовлены из химически стойкого материала.

2.6.3. Вместимость емкости для хранения проб воды следует выбирать из ряда: 0,25; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 20; 30 и 50 дм³.

2.6.4. Для транспортирования емкости с пробами должны быть установлены в тару, обеспечивающую их сохранность в зимних и летних условиях.

2.7. Требования к приборам для отбора проб воды из водотоков, водоемов и морей

2.7.1. Вместимость приемной камеры пробоотборников следует выбирать из ряда: 0,5; 1; 2; 3; 4; 7; 10; 20; 30 и 50 дм³.

2.7.2. Пробоотборники должны обеспечивать взятие проб с глубин до 2; 5; 10; 50; 200; 1200 м и быть изготовлены в виде модификаций, позволяющих (в особо указанных случаях) производить одновременный отбор проб с разных горизонтов.

2.7.3. Пробоотборники следует изготавливать в виде модификаций, позволяющих измерять температуру воды одновременно с отбором пробы.

2.8. Требования к приборам для отбора проб подземных вод

2.8.1. Вместимость приемной камеры пробоотборников следует выбирать из ряда: 0,1; 0,3; 0,5; 1; 2; 3; 5 и 10 л. Допустимые отклонения вместимости не должны превышать 5 %.

2.8.2. Наружные диаметры пробоотборников следует выбирать из ряда: 19, 30, 36, 42, 48, 56 и 62 мм.

2.8.3. Наибольшая длина пробоотборника не должна превышать 3 м.

2.8.4. Пробоотборники с автоматическим управлением должны обеспечивать продолжительность работ не менее 5 ч.

2.8.5. Отклонение фактического времени срабатывания от заданного для механизмов управления, представляющих собой все виды реле, не должно превышать 10 %.

2.9. Требования к приборам для отбора проб атмосферных осадков

2.9.1. Приборы для отбора проб атмосферных осадков (осадкосборники) должны обеспечивать сбор и хранение жидких осадков с целью последующего химического анализа.

2.9.2. У осадкосборника должно быть устройство (ручное или автоматическое), позволяющее держать приемную поверхность открытой во время выпадения осадков и закрытой во время сухих периодов.

2.9.3. Площадь сечения приемных поверхностей осадкосборников должна быть такой, чтобы обеспечивать не менее 100 см³ пробы при заданной интенсивности осадков (устанавливают на стадии технического задания).

2.9.4. Осадкосборники следует изготавливать с устройством крепления датчиков для определения отдельных показателей и без них.

2.10. Требования к ручным пробоотборникам для поверхностных и подземных вод — по пп. 2.1 и 2.2.

2.11. Требования к конструкции приборов и устройств

2.11.1. Конструкцией приборов должно быть обеспечено удобство эксплуатации:

сборка и разборка для оперативной чистки (после каждого использования);
беспрепятственный спуск на заданную глубину и извлечение на поверхность;
перевод отобранной под давлением пробы в аппаратуру для исследования.

2.12. Требования надежности

2.12.1. Установленная безотказная наработка приборов и устройств должна составлять не менее 1000 ч.

2.12.2. Средний срок службы приборов и устройств должен быть не менее 8 лет.

2.12.3. Установленный срок службы должен быть не менее 3 лет.

2.12—2.12.3. (Измененная редакция, Изм. № 1).

2.13. Требования устойчивости к внешним воздействиям.

2.13.1. По устойчивости к внешним воздействиям приборы и устройства должны соответствовать исполнению У категориям 1.1 и 2 по ГОСТ 15150.

2.13.2. Приборы и устройства в упаковке для транспортирования должны выдерживать:

воздействие температуры от минус 50 до плюс 50 °С;

относительную влажность (95 ± 3) % при температуре 35 °С;

транспортную тряску с ускорением 30 м/с² при частоте ударов от 80 до 120 в минуту.

2.13.3. Приборы и устройства должны выдерживать вибрацию частотой 25 Гц с амплитудой 0,1 мм по ГОСТ 12997.

3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1. Специальные требования техники безопасности к приборам и устройствам для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод не предъявляют.

3.2. При работе с химическими реактивами в процессе консервирования и экстрагирования необходимо принять меры безопасности, предусмотренные для работы в химических лабораториях.

3.3. При работе с приборами для отбора проб природных вод необходимо принять меры безопасности в соответствии с инструкцией по проведению гидрометрических работ.

4. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

4.1. Приборы и устройства должны быть подвергнуты приемосдаточным, периодическим, типовым испытаниям и испытаниям на надежность.

4.2. Порядок проведения и объем приемосдаточных, периодических испытаний и испытаний на надежность должен быть установлен в технических условиях на конкретные приборы и устройства.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

4.3. Порядок проведения типовых испытаний — по ГОСТ 12997.

С. 4 ГОСТ 17.1.5.04—81

4.4. Порядок проведения испытаний на надежность — по ГОСТ 27.410.
(Измененная редакция, Изм. № 1).

5. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

5.1. Проверка приборов для отбора проб природных вод — по техническим условиям на конкретный прибор.

5.2. Производительность устройства для фильтрации (п. 2.5.2) проверяют в соответствии с техническими условиями на конкретный прибор.

5.3. Герметичность емкостей, используемых в устройстве для экстрагирования (п. 2.5.4), проверяют по техническим условиям на конкретное устройство.

5.4. Химическую стойкость емкостей для хранения проб природных вод (п. 2.6.2) проверяют по техническим условиям на конкретный прибор.

5.5. Проверка устройств в упаковке на влияние транспортной тряски и вибрации, воздействие повышенной (пониженной) температуры (2.13) — по ГОСТ 12997.

5.6. Испытания на надежность по п. 4.4 проводят в соответствии с требованиями ГОСТ 27.410. Установленный срок службы (ресурс) подтверждается результатами анализа подконтрольной эксплуатации не менее пяти изделий по РД 50—690—89.

(Измененная редакция, Изм. № 1).

6. МАРКИРОВКА, УПАКОВКА, ТРАНСПОРТИРОВАНИЕ И ХРАНЕНИЕ

6.1. Маркировка и упаковка приборов и устройств для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод должны соответствовать требованиям ГОСТ 12997.

6.2. Приборы и устройства следует транспортировать в закрытом транспорте любого типа, кроме воздушного.

6.3. Условия транспортирования и хранения приборов и устройств — 3 (Ж3) по ГОСТ 15150.

7. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

7.1. Изготовитель должен гарантировать соответствие приборов и устройств для отбора, первичной обработки и хранения проб природных вод требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий эксплуатации, транспортирования и хранения.

7.2. Гарантийный срок эксплуатации приборов и устройств — 18 мес со дня их ввода в эксплуатацию.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Государственным комитетом СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды
2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ ПОСТАНОВЛЕНИЕМ Государственного комитета СССР по стандартам от 30.12.81 № 5788
3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ
4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер пункта
ГОСТ 27.410—87	4.4, 5.6
ГОСТ 12997—84	2.13.3, 4.3, 5.5, 6.1
ГОСТ 15150—69	2.2.3, 2.13.1, 6.3
РД 50—690—89	5.6

5. Ограничение срока действия снято по протоколу № 3—93 Межгосударственного Совета по стандартизации, метрологии и сертификации (ИУС 5-6—93)
6. ИЗДАНИЕ (декабрь 2002 г.) с Изменением № 1, утвержденным в марте 1987 г. (ИУС 6—87)

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
СОЮЗА ССР

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ
СЕЛЕНА

ГОСТ 19413—89

Издание официальное

3/202



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО СТАНДАРТАМ
Москва

ВОДА ПИТЬЕВАЯ

Метод определения массовой
концентрации селенаDrinking water.
Method for determination of selenium
mass concentrationГОСТ
19413—89

ОКСТУ 9109

Срок действия с 01.07.90
до 01.07.95

Несоблюдение стандарта преследуется по закону

Настоящий стандарт распространяется на питьевую воду и устанавливает флуоресцентный метод определения массовой концентрации селена.

Метод основан на взаимодействии селенит-иона с реактивом 2,3-диаминонафталином (ДАН) в кислой среде с образованием соединения 4,5-бензопиазоселенола, экстрагируемого гексаном.

Это соединение при ультрафиолетовом облучении обладает желто-красной флуоресценцией, интенсивность которой измеряется флуориметром.

Гидроселенид-ион (H Se^-) и селен из органических соединений переводят в селенит-ион обработкой смесью азотной и хлорной кислот, а присутствующие в воде вместе с селенитами селенаты восстанавливают до селенитов нагреванием с концентрированной соляной кислотой.

Предел обнаружения селена с доверительной вероятностью $P=0,95$ составляет $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ при объеме пробы 100 см^3 , диапазон измерений без разбавления пробы составляет $0,1—5 \text{ мкг/дм}^3$.

1. МЕТОД ОТБОРА ПРОБ

Отбор проб проводится по ГОСТ 24481. Объем пробы воды для двух параллельных определений массовой концентрации селена должен быть не менее 300 см^3 . Пробу воды консервируют добавлением 3 см^3 концентрированной азотной кислоты плотностью $1,40 \text{ г/см}^3$ (в расчете на 1000 см^3 пробы).

Издание официальное

Перепечатка воспрещена

© Издательство стандартов, 1989

2. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Флуориметр любой марки с первичным светофильтром, выделяющим линию спектра 366 нм (светофильтры СЭС-10, УФС-2 и др.) и вторичным светофильтром, обеспечивающим пропускание максимума флуоресценции при длине волны 520 нм (светофильтры ЖС-17 и др.).

Баня песчаная или электроплитка по ГОСТ 14919.

Баня водяная.

Бумага индикаторная универсальная.

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104 2-го класса точности, наибольший предел взвешивания 20 и 200 г.

Воронки делительные по ГОСТ 25336 вместимостью 100 см³.

Воронки лабораторные по ГОСТ 25336.

Колбы мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 100 и 1000 см³ 2-го класса точности.

Пипетки мерные с делениями по ГОСТ 20292 вместимостью 2 и 10 см³ 2-го класса точности, исполнение 1, 2, 8.

Стаканы лабораторные термостойкие по ГОСТ 25336 вместимостью 100—150 см³.

Стекла часовые.

Цилиндры мерные по ГОСТ 1770 вместимостью 10 и 25 см³.

Фильтры беззольные «белая лента».

Карандаш восковой.

Кислота азотная по ГОСТ 4461 (плотность 1,40 г/см³), ч. д. а.

Кислота соляная по ГОСТ 3118 (плотность 1,19 г/см³), ч. д. а.

Кислота серная по ГОСТ 4204 (плотность 1,83 г/см³), ч. д. а.

Кислота хлорная по ТУ—6—09—2878, х. ч.

Аммиак водный по ГОСТ 3760, ч. д. а.

Гексан по ТУ—6—09—3375, ч.

2,3-диаминнафталин.

Селен металлический по ТУ 6—09—5358—87, ч.

Соль динатриевая этилендиамина — *N, N, N', N'*-тетрауксусной кислоты 2-водная (трилон Б) по ГОСТ 10652, ч. д. а.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

3. ПОДГОТОВКА К АНАЛИЗУ

3.1. Приготовление раствора трилона Б с массовой долей 2%: 2 г трилона Б растворяют в 100 см³ дистиллированной воды и фильтруют через фильтр «белая лента».

3.2. Приготовление раствора аммиака с массовой долей 10%: 400 см³ водного аммиака (с массовой долей 25%) разбавляют водой до 1000 см³.

3.3. Приготовление соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³.

Готовят из фиксаля или из концентрированной соляной кислоты (8,3 см³ концентрированной соляной кислоты разбавляют до 1000 см³ дистиллированной водой).

3.4. Приготовление 2,3-диаминонафталина с массовой долей 0,1%.

0,100 г 2,3-диаминонафталина растворяют в 100 см³ соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³. Раствор подвергают очистке. Для этого 100 см³ раствора переносят в делительную воронку, приливают 15 см³ гексана и экстрагируют примеси в течение 1—2 мин. После расслаивания жидкостей гексан отделяют, а солянокислый раствор 2,3-диаминонафталина фильтруют через фильтр «белая лента». Раствор можно использовать в течение двух—трех дней и хранить в холодильнике в склянке из темного стекла.

3.5. Приготовление градуировочных растворов селена.

Навеску 0,100 г металлического селена, растертого в порошок, помещают в небольшой стаканчик, приливают 10 см³ концентрированной азотной кислоты, накрывают стаканчик часовым стеклом и нагревают на водяной бане до растворения. Затем смывают стекло и стенки стаканчика дистиллированной водой, раствор упаривают на водяной бане до влажных солей. Полученную селенистую кислоту растворяют в воде, раствор переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, прибавляют 10 см³ концентрированной соляной кислоты и раствор доводят до метки водой. Получают основной градуировочный раствор с массовой концентрацией селена 100 мкг/дм³. Раствор хранится в склянке с шлифованной пробкой. Срок хранения до года.

Для построения градуировочного графика готовят рабочий градуировочный раствор с массовой концентрацией селена 0,10 мкг/см³. С этой целью основной градуировочный раствор разбавляют в 1000 раз путем трехкратного ступенчатого разбавления каждый раз в 10 раз раствором соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента 0,1 моль/дм³. Рабочий градуировочный раствор готовят в день проведения анализа.

4. ПРОВЕДЕНИЕ АНАЛИЗА

В стакан из термостойкого стекла вместимостью 100—150 см³ отбирают 10—100 см³ анализируемой воды, в зависимости от содержания селена прибавляют 2—3 см³ концентрированной азотной кислоты, 3 см³ хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения слабых белых паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают дистиллированной водой и вновь нагревают до слабых паров хлорной кислоты. Обработку пробы дистиллированной водой проводят для полного удаления азотной кислоты. К раствору приливают 1 см³ концентрированной соляной

кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем приливают 20 см³ дистиллированной воды, смывая ею стенки стакана.

Раствор охлаждают и устанавливают величину рН ~ 1 по индикаторной универсальной бумаге, прибавляя по каплям раствор аммиака с массовой долей 10 %.

К подготовленной пробе приливают 2,0 см³ раствора трилона Б с массовой долей 2 %, оставляют раствор на 5 мин, затем добавляют 2,0 см³ свежеприготовленного раствора 2,3-диаминонафталина с массовой долей 0,1 %. Раствор перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см³, приливают 5 или 10 см³ гексана (в зависимости от размера кювет прибора, измеряющего флуоресценцию). Комплекс селена экстрагируют в течение 1 мин и дают отстояться до разделения фаз. Водную фазу отбрасывают, а органическую фазу фильтруют через сухой фильтр «белая лента» диаметром 5—7 см в пробирку с притертой пробкой, в которой и хранят до перенесения в кюветы флуориметра. Флуориметрирование проводят не позже чем через 1—2 ч. Флуоресценция комплекса селена устойчива при хранении в холодильнике. Измерение флуоресценции возможно проводить на следующий день.

5. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Для построения градуировочного графика в ряд стаканов вместимостью 100—150 см³ отбирают 0,0; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см³ рабочего градуировочного раствора, что соответствует 0,00; 0,02; 0,05; 0,10; 0,20; 0,30; 0,40; 0,50 мкг селена. В каждый стакан приливают 10—20 см³ дистиллированной воды, 2—3 см³ концентрированной азотной кислоты, 3 см³ хлорной кислоты и далее обрабатывают пробы, как описано в разд. 4. Строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс содержание селена в микрограммах, а по оси ординат — показания прибора. График должен иметь прямолинейный характер.

Следует иметь в виду, что «холостые пробы» могут обладать небольшой флуоресценцией, которая обусловлена степенью чистоты реактивов (гексан, трилон Б). Градуировочный график строят в день проведения анализа проб.

5.2. Массовую концентрацию селена (X), мкг/дм³, вычисляют по формуле

$$X = \frac{m}{V} \cdot 1000,$$

где m — масса селена в анализируемом объеме воды, найденная по градуировочному графику, мкг;

V — объем воды, используемый для анализа, см³.

За окончательный результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 30 %.

5.3. Нормы погрешности измерений при соблюдении требований настоящего стандарта соответствуют требованиям ГОСТ 27384.

5.4. Значение систематической составляющей погрешности измерений должно быть не более 1/3 нормы точности (см. п. 5.3).

5.5. Точность измерений контролируют путем анализа зашифрованных (в том числе стандартных проб), включаемых в каждую партию. Контрольные пробы должны составлять не менее 30 % при количестве анализируемых рядовых проб более 15 и 100 % при меньшем количестве проб в партии. Стопроцентный контроль проводят также при решении вопроса оценки качества воды с целью возможности ее применения для питьевого водоснабжения при содержании массовой концентрации селена на уровне ПДК=1 мкг/дм³ (ГОСТ 2874).

5.6. Расхождение между основным и контрольным результатами одной пробы (Δ_r) в процентах вычисляют по формуле

$$\Delta_r = \frac{2(c_1 - c_2)}{c_1 + c_2} \cdot 100,$$

где c_1 — результат основного измерения;

c_2 — результат контрольного измерения.

Результат считают удовлетворительным, если фактическое значение не превышает норму точности (см. п. 5.3).

5.7. Систематическую погрешность (Δ_s) контролируют по стандартным образцам (не реже двух раз в год, а также при смене оборудования и стандартных растворов) и вычисляют по формуле

$$\Delta_s = \frac{c - c_0}{c_0} \cdot 100,$$

при числе параллельных определений не менее 15,

где c — среднее значение измерений;

c_0 — аттестованное значение содержания селена.

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Во избежание взрыва попадание органических веществ, древесины и фильтра в раствор в момент выделения паров хлорной кислоты не допускается.

6.2. Все работы проводить в вытяжном шкафу.

6.3. Приборы должны быть заземлены.

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Министерством геологии СССР

2. ИСПОЛНИТЕЛИ

В. К. Кирюхин, канд. хим. наук (руководитель темы); И. Ю. Соколов, канд. хим. наук; З. Г. Гудзь; И. И. Назаренко, канд. хим. наук; И. В. Кислова; С. Ю. Литвиненко; Д. А. Кухаренко; Д. С. Якупова

3. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 14.03.89 № 468

4. Срок первой проверки — 1994 г.
Периодичность проверки — 5 лет

5. ВЗАМЕН ГОСТ 19413—81

6. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначение НТД, на который дана ссылка	Номер раздела, пункта
ГОСТ 1770—74	2
ГОСТ 2874—82	5,5
ГОСТ 3118—77	2
ГОСТ 3760—79	2
ГОСТ 4204—77	2
ГОСТ 4461—77	2
ГОСТ 6709—72	2
ГОСТ 10652—73	2
ГОСТ 14919—83	2
ГОСТ 20292—74	2
ГОСТ 24104—88	2
ГОСТ 24481—80	1
ГОСТ 25336—82	2
ГОСТ 27384—87	5,3
ТУ 6—09—2878—73	2
ТУ 6—09—3375—78	2
ТУ 6—09—5358—87	2

Редактор *Т. И. Василенко*

Технический редактор *Л. А. Никитина*

Корректор *В. И. Варенцова*

Сдано в наб. 31.03.89 Подп. в печ. 25.04.89 0,5 усл. п. л. 0,5 усл. кр.-отт. 0,42 уч.-изд. л.
Тираж 20 000 Цена 3 к.

Ордена «Знамя Почета» Издательство стандартов, 123840, Москва, ГСП, Новопресненский пер., 3
Тип. «Московский печатник», Москва, Лялин пер., 6. Зак. 385

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

(обязательное)

Результаты исследования содержание селена в водных объектах Евроарктического региона

Таблица Д.1 - Результаты исследования содержание селена в реках и озерах Архангельской области

Район, город	Название водного объекта	C _{Se} , мкг/л
Реки		
Архангельск	Северная Двина	3,48 ± 0,01
Вельский	Вель	0,83 ± 0,01
Вельский	Вага	0,93 ± 0,01
Каргопольский	Онега*	0,72±0,07
Красноборский	Ладонга*	1,68±0,04
	Лябла*	1,36±0,05
	Мокша*	1,58±0,04
	Сужега*	1,59±0,04
	Полой*	2,59±0,04
	Мошкура*	2,77±0,08
Лешуконский	Северная Двина*	2,73±0,06
	Мезень*	1,54±0,06
	Мезень* (с.Койнас)	1,31±0,04
Няндомский*	Няндомка	1,92 ± 0,01
Онежский*	Кодино	0,95 ± 0,01
Пинежский*	Пинега	1,75 ± 0,01
Приморский	Колозьма	1,03 ± 0,01
	Брусовица*	9,35±0,1
	Кехта*	10,03±0,09
Северодвинск	Параниха	1,27 ± 0,01
	Кудьма	1,33 ± 0,01
	Забориха	1,23 ± 0,01
Соломбальский*	Соломбалка (устье)	1,70 ± 0,01
Холмогорский	Тюленьга	1,48 ± 0,01
	Ваймуга*	1,25±0,04
	Куропалка*	1,37±0,09
	Пеновка*	1,79±0,04
Шенкурский	Вага*	0,67±0,04
Озера		
Каргопольский	Белое*	0,44±0,04
	Вильно*	0,57±0,06
	Масельгское*	0,46±0,09
	Саргозеро*	0,59±0,04
	Синее*	0,42±0,04
	Лекшмозеро	0,98 ± 0,01
Коношский	Верхнее*	1,69±0,04
	Нижнее*	1,75±0,1

Продолжение таблицы Д.1

Онежский*	Таломбозеро	0,67 ± 0,02
Пинежский*	Безымянное	1,80 ± 0,01
Приморский	Светлое	1,57 ± 0,01
	Коровье	0,82 ± 0,01
	Зеленое	1,65 ± 0,01
Северодвинск*	Театральное	1,22 ± 0,01
Соловецкий о.	Лесное*	0,76±0,06
	Святое*	0,8±0,07
Холмогорский	Плоское	1,73 ± 0,01
	Любское	0,73 ± 0,01
Холмогорский	Большое Михайловское*	0,98±0,04
	Золотое*	0,99±0,04
	о.Комуновод.Марилова*	0,8±0,00

Таблица Д.2 - Результаты исследования поверхностных вод морей

Название объекта	Географическое положение	C _{Se} , мкг/л
Белое море		
Двинской залив (точка 1)	65°12', 36°35'	0,33±0,06
Двинской залив (точка 2)	65°02', 36°34'	0,34±0,04
Онежский залив (точка 3)	64°42', 35°35'	0,35±0,04
Кандалакшский (точка 4)	66°18', 34°66'	0,4±0,09
Точка 5	64°50', 35°06'	0,68±0,04
Баренцево море		
Глубочайшая (точка 1)	78°30', 64°05'	0,48±0,04
ЗФИ (точка 2)	79°07', 61°58'	0,31±0,04
О. Колгуев(точка 3)	71°00', 51°48'	0,34±0,04
Русская гавань (точка 4)	76°57', 59°42'	0,53±0,09
Русская гавань (точка 5)	77°38', 57°40'	0,46±0,06
Североморск (точка 6)	71°17', 33°29'	0,32±0,04
Точка 7	77°42', 31°35'	0,71±0,04
Точка 8	75°24', 55°70'	0,41±0,04
Русская гавань (точка 9)	76°41', 60°29'	0,58±0,05
Русская гавань (точка 10)	76°11', 62°37'	0,9±0,04
Остров Вайгач (точка 11)	70°02', 60°24'	1,8±0,04
Мыс. Желания (точка 12)	76°56', 68°34'	1,17±0,05
Мыс. Канин Нос (точка 13)	68°39', 43°32'	1,08±0,1
Точка 14	77°00', 71°22'	1,02±0,07
Точка 15	77°00', 72°70'	0,88±0,07
Точка 16	78°57', 76°20'	0,93±0,05
Точка 17	79°22', 76°75'	0,65±0,05
Точка 18	76°38', 61°32'	0,9±0,06
Точка 19	76°53', 60°94'	0,7±0,05

*Примечание: данные полученные автором данной работы

Продолжение таблицы Д.2

Точка 20	76°68', 60°52'	2,73±0,11
Точка 21	76°89', 59°88'	0,52±0,07
Точка 22	77°09', 59°28'	0,78±0,07

Таблица Д.3 - Результаты исследования содержания селена на разрезе «м. Инцы – р. Пулоньга»

Июль 2013 года		Июнь 2014 года	
Горизонт, м	C _{Se} , мкг/л	Горизонт, м	C _{Se} , мкг/л
Станция 6		Станция 6	
0	1,43±0,04	0	1,2±0,01
5	1,16±0,05	5	0,93±0,08
10	0,98±0,02	10	0,96±0,09
15	1,3±0,06	-	-
20	1,51±0,03	20	1,1±0,05
Станция 9		Станция 9	
0	0,36±0,03	0	0,31±0,06
5	0,63±0,04	5	0,45±0,04
10	0,67±0,08	10	0,47±0,05
15	0,78±0,04	-	-
20	1,59±0,03	20	1,15±0,06
50	1,43±0,05	-	-
80	0,85±0,06	80	0,9±0,05
Станция 12		Станция 12	
0	0,34±0,01	0	0,41±0,04
5	0,54±0,06	5	0,55±0,04
10	0,65±0,06	10	0,62±0,1
15	1,02±0,04	-	-
20	1,05±0,06	20	0,91±0,03
Станция 16		Станция 16	
0	0,46±0,01	0	0,43±0,09
5	0,44±0,04	5	0,42±0,09
10	0,61±0,04	10	0,57±0,05
15	0,58±0,09	-	-
20	1,3±0,05	20	1,09±0,04
50	1,51±0,01	50	1,22±0,07
Станция 17		Станция 17	
0	0,46±0,07	0	0,34±0,08
5	0,5±0,04	5	0,55±0,05
10	0,54±0,07	10	0,48±0,07
13	0,65±0,09	12	0,57±0,06
Станция 18		Станция 18	
0	0,28±0,06	0	0,31±0,03
5	0,34±0,08	5	0,3±0,04
10	0,57±0,07	10	0,45±0,01
13	0,62±0,05	13	0,56±0,04
Станция 19		Станция 19	
0	2,65±0,07	0	2,01±0,02
5	1,99±0,04	5	1,86±0,09
10	1,85±0,06	10	1,62±0,08
12	1,29±0,03	12	1,07±0,07

Таблица Д.4 - Результаты исследования содержания селена на разрезе «Кольский меридиан»

№ станция	Горизонт, м	Cse, мкг/л
39	10	1,41±0,03
39	20	1,16±0,08
39	30	0,93±0,05
39	40	0,82±0,05
39	50	0,73±0,07
39	100	0,68±0,06
39	125	0,58±0,06
39	140	0,23±0,04
40	10	1,27±0,07
40	25	1,07±0,05
40	50	0,88±0,00
40	75	0,85±0,04
40	100	0,87±0,08
40	120	0,68±0,03
40	140	0,73±0,06
40	160	0,62±0,06
40	180	0,62±0,01
40	200	0,58±0,04
40	220	0,42±0,05
41	10	1,37±0,07
41	20	1,22±0,06
41	40	0,81±0,04
41	60	0,85±0,04
41	80	0,77±0,04
41	100	0,72±0,06
41	120	0,62±0,05
41	140	0,65±0,05
41	160	0,62±0,04
41	180	0,58±0,05
41	200	0,5±0,01
43	10	1,43±0,04
43	25	1,33±0,06
43	50	1,25±0,06
43	75	1,02±0,04
43	100	0,93±0,04
43	120	0,92±0,09
43	140	0,82±0,05
43	160	0,82±0,05
43	180	0,8±0,01
43	200	0,67±0,02
43	225	0,38±0,06
47	10	0,98±0,04
47	25	0,96±0,01
47	50	0,83±0,06
47	75	0,88±0,01
47	100	0,67±0,06
47	120	0,58±0,00
47	140	0,5±0,01
47	160	0,43±0,02
47	180	0,42±0,01
47	230	0,42±0,02
50	10	1,83±0,06
50	25	1,61±0,01
50	50	1,31±0,03

Продолжение таблицы Д.4

50	75	1,12±0,05
50	100	0,97±0,05
50	125	0,72±0,05
50	150	0,68±0,06
50	175	0,62±0,01
50	200	0,58±0,05
50	230	0,58±0,01
50	260	0,39±0,02
51	10	1,73±0,05
51	24	1,52±0,04
51	50	1,37±0,06
51	75	0,92±0,01
51	100	0,92±0,04
51	120	0,87±0,07
51	140	0,83±0,05
51	160	0,78±0,06
51	180	0,72±0,04
51	200	0,7±0,01
51	225	0,62±0,04
51	250	0,57±0,06
54	10	1,08±0,05
54	25	1,05±0,01
54	50	0,93±0,03
54	70	0,87±0,00
54	80	0,82±0,04
54	100	0,78±0,04
54	115	0,8±0,04
54	130	0,82±0,01
54	150	0,73±0,00
54	200	0,62±0,04
54	250	0,43±0,03
55	10	1,77±0,06
55	20	1,55±0,04
55	40	1,37±0,07
55	60	1,25±0,05
55	80	0,92±0,01
55	100	0,88±0,05
55	120	0,82±0,05
55	140	0,7±0,05
55	160	0,67±0,02
55	180	0,52±0,05
55	190	0,32±0,01

ПРИЛОЖЕНИЕ Е

(обязательное)

Статистическая обработка результатов исследования содержание селена в водных объектах Евроарктического региона

Таблица Е.1 - Статистическая обработка результатов исследования содержание селена в реках и озерах Архангельской области

Район	Название объекта	C_{Se} , мкг/кг	$C_{Se\text{ ср.}}$, мкг/л	S^2	S	S_x	Δx	a	d,%
Озера									
Каргопольский	Белое	0,43	0,44	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,44±0,04	0,10
		0,46							
		0,43							
Каргопольский	Вильно	0,58	0,57	0,0005	0,02	0,01	0,06	0,57±0,06	0,10
		0,58							
		0,54							
Каргопольский	Масельгское	0,43	0,46	0,0012	0,04	0,02	0,20	0,46±0,09	0,19
		0,46							
		0,5							
Каргопольский	Саргозеро	0,6	0,59	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,59±0,04	0,07
		0,6							
		0,57							
Каргопольский	Синее	0,4	0,42	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,42±0,04	0,10
		0,43							
		0,43							
Коношский	Верхнее	1,7	1,69	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,69±0,04	0,03
		1,7							
		1,67							
Коношский	Нижнее	1,77	1,75	0,0016	0,04	0,02	0,10	1,75±0,10	0,06
		1,7							
		1,77							

Продолжение таблицы Е.1

Соловецкий о.	Лесное	0,77	0,76	0,0005	0,02	0,01	0,06	0,76±0,06	0,08
		0,73							
		0,77							
Соловецкий о.	Святое	0,83	0,80	0,0009	0,03	0,02	0,07	0,8±0,07	0,09
		0,77							
		0,8							
Холмогорский	Большое Михайловское	1	0,98	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,98±0,04	0,04
		0,97							
		0,97							
Холмогорский	Золотое	1	0,99	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,99±0,04	0,04
		0,97							
		1							
Холмогорский	о. Комуново д. Марилова	0,8	0,80	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,8±0,00	0,00
		0,8							
		0,8							
Реки									
Каргопольский	Онега	0,75	0,72	0,0009	0,03	0,02	0,07	0,72±0,07	0,10
		0,69							
		0,72							
Красноборский	Ладонга	1,67	1,68	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,68±0,04	0,03
		1,67							
		1,7							
Красноборский	Лябла	1,38	1,36	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,36±0,05	0,04
		1,37							
		1,34							
Красноборский (3км от д.Пермогорие)	Мокша	1,6	1,58	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,58±0,04	0,04
		1,57							
		1,57							
Красноборский	Сужега	1,6	1,59	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,59±0,04	0,03
		1,57							
		1,6							
Красноборский	Полой	2,6	2,59	0,0003	0,02	0,01	0,04	2,59±0,04	0,02
		2,6							
		2,57							
Красноборский	Мошкура	2,8	2,77	0,0009	0,03	0,02	0,08	2,77±0,08	0,03
		2,78							
		2,74							
Красноборский	Северная Двина	2,7	2,73	0,0006	0,03	0,01	0,06	2,73±0,06	0,02
		2,75							
		2,73							

Продолжение таблицы Е.1

Лешуконский	Мезень	1,57	1,54	0,0005	0,02	0,01	0,06	1,54±0,06	0,04
		1,53							
		1,53							
Лешуконский (с. Койнас)	Мезень	1,33	1,31	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,31±0,04	0,03
		1,3							
		1,3							
Приморский	Брусовица	9,4	9,35	0,0016	0,04	0,02	0,1	9,35±0,1	0,01
		9,33							
		9,33							
Приморский	Кехта	10	10,03	0,0012	0,04	0,02	0,09	10,03±0,09	0,01
		10,07							
		10,03							
Холмогорский	Ваймуга	1,26	1,25	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,25±0,04	0,03
		1,23							
		1,26							
Холмогорский	Куропалка	1,4	1,37	0,0012	0,04	0,02	0,09	1,37±0,09	0,06
		1,37							
		1,33							
Холмогорский	Пеновка	1,77	1,79	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,79±0,04	0,02
		1,8							
		1,8							
Шенкурский	Вага	0,65	0,67	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,67±0,04	0,06
		0,68							
		0,67							

Таблица Е.2 - Статистическая обработка результатов исследования поверхностных вод Белого и Баренцева морей

Море	Название объекта	C_{Se} , мкг/кг	$C_{se\text{ ср.}}$, мкг/л	S^2	S	S_x	Δx	a	d,%
Белое	Двинской залив точка 1	0,3	0,33	0,0005	0,02	0,01	0,06	0,33±0,06	0,18
		0,34							
		0,34							
	Двинской залив точка 2	0,36	0,34	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,34±0,04	0,13
		0,33							
		0,33							
	Кандалакшский точка 4	0,4	0,40	0,0012	0,04	0,02	0,09	0,4±0,09	0,22
		0,36							
		0,43							
	Онежский залив точка 3	0,36	0,35	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,35±0,04	0,12
		0,36							
		0,33							

Продолжение таблицы Е.2

	точка 5	0,67	0,68	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,68±0,04	0,06
		0,7							
		0,67							
Баренцево	ЗФИ точка 2	0,33	0,31	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,31±0,04	0,14
		0,3							
		0,3							
	О. Колгуев точка 3	0,33	0,34	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,34±0,04	0,13
		0,36							
		0,33							
	Русская гавань точка 9	0,57	0,58	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,58±0,05	0,09
		0,56							
		0,6							
	Русская гавань точка 4	0,57	0,53	0,0012	0,04	0,02	0,09	0,53±0,09	0,16
		0,53							
		0,5							
	Русская гавань точка 5	0,47	0,46	0,0003	0,02	0,01	0,06	0,46±0,06	0,13
		0,47							
		0,43							
	Североморск точка 6	0,3	0,32	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,32±0,04	0,13
		0,33							
		0,33							
	точка 7	0,7	0,71	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,71±0,04	0,06
		0,73							
		0,7							
точка 8	0,43	0,41	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,41±0,04	0,10	
	0,4								
	0,4								
Глубочайшая точка 1	0,47	0,48	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,48±0,04	0,09	
	0,5								
	0,47								
Русская гавань точка 10	0,92	0,90	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,9±0,04	0,04	
	0,89								
	0,9								
Остров Вайгач точка 11	1,81	1,80	0,0002	0,02	0,01	0,04	1,8±0,04	0,02	
	1,78								
	1,8								

Продолжение таблицы Е.2

	Мыс. Желания точка 12	1,15	1,17	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,17±0,05	0,04
		1,18							
		1,19							
	Мыс. Канин Нос точка 13	1,03	1,08	0,0016	0,04	0,02	0,1	1,08±0,1	0,09
		1,1							
		1,1							
	Точка 14	1,05	1,02	0,0008	0,03	0,02	0,07	1,02±0,07	0,07
		1							
		1							
	Точка 15	0,9	0,88	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,88±0,07	0,08
		0,85							
		0,9							
	Точка 16	0,91	0,93	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,93±0,05	0,06
		0,95							
		0,94							
	Точка 17	0,63	0,65	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,65±0,05	0,08
		0,67							
		0,65							
	Точка 18	0,88	0,90	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,9±0,06	0,07
		0,9							
		0,93							
	Точка 19	0,68	0,70	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,7±0,05	0,07
0,72									
0,7									
Точка 20	2,7	2,73	0,0021	0,05	0,03	0,11	2,73±0,11	0,04	
	2,78								
	2,7								
Точка 21	0,55	0,52	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,52±0,07	0,14	
	0,5								
	0,5								
Точка 22	0,8	0,78	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,78±0,07	0,09	
	0,75								
	0,8								

Таблица Е.3 - Статистическая обработка результатов исследования разреза «м. Инцы – р. Пулоньга» июль 2013 год

Горизонт, м	C_{Se} , мкг/кг	$C_{Se\text{ ср.}}$, мкг/л	S^2	S	S_x	Δx	a	d,%
Станция 6								
0	1,42	1,43	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,43±0,04	0,03
	1,45							
	1,42							
5	1,17	1,16	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,16±0,05	0,04
	1,18							
	1,14							
10	0,97	0,98	0,0001	0,01	0,01	0,02	0,98±0,02	0,03
	0,99							
	0,98							
15	1,33	1,30	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,3±0,06	0,05
	1,3							
	1,28							
20	1,52	1,51	0,0001	0,01	0,01	0,03	1,51±0,03	0,02
	1,52							
	1,5							
Станция 9								
0	0,35	0,36	0,0001	0,01	0,01	0,03	0,36±0,03	0,08
	0,35							
	0,37							
5	0,65	0,63	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,63±0,04	0,06
	0,63							
	0,62							
10	0,68	0,67	0,0010	0,03	0,02	0,08	0,67±0,08	0,12
	0,69							
	0,63							
15	0,8	0,78	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,78±0,04	0,05
	0,78							
	0,77							
20	1,58	1,59	0,0001	0,01	0,01	0,03	1,59±0,03	0,02
	1,58							
	1,6							
50	1,44	1,43	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,43±0,05	0,04
	1,45							
	1,41							

Продолжение таблицы Е.3

80	0,88	0,85	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,85±0,06	0,07
	0,85							
	0,83							
Станция 12								
0	0,33	0,34	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,34±0,01	0,04
	0,34							
	0,34							
5	0,53	0,54	0,0005	0,02	0,01	0,06	0,54±0,06	0,11
	0,57							
	0,53							
10	0,65	0,65	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,65±0,06	0,10
	0,68							
	0,63							
15	1,02	1,02	0,0002	0,02	0,01	0,04	1,02±0,04	0,04
	1,03							
	1							
20	1,07	1,05	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,05±0,06	0,06
	1,02							
	1,05							
Станция 16								
0	0,46	0,46	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,46±0,01	0,03
	0,46							
	0,45							
5	0,45	0,44	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,44±0,04	0,10
	0,42							
	0,45							
10	0,63	0,61	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,61±0,04	0,07
	0,6							
	0,6							
15	0,61	0,58	0,0014	0,04	0,02	0,09	0,58±0,09	0,16
	0,54							
	0,6							
20	1,32	1,30	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,3±0,05	0,04
	1,28							
	1,3							
50	1,5	1,51	0,0000	0,01	0,00	0,01	1,51±0,01	0,01
	1,51							
	1,51							
Станция 17								
0	0,43	0,46	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,46±0,07	0,15
	0,48							
	0,48							

Продолжение таблицы Е.3

5	0,52	0,50	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,5±0,04	0,08
	0,5							
	0,49							
10	0,56	0,54	0,0007	0,03	0,02	0,07	0,54±0,07	0,12
	0,55							
	0,51							
12	0,69	0,65	0,0013	0,04	0,02	0,09	0,65±0,09	0,14
	0,64							
	0,62							
Станция 18								
0	0,25	0,28	0,0005	0,02	0,01	0,06	0,28±0,06	0,21
	0,29							
	0,29							
5	0,37	0,34	0,0009	0,03	0,02	0,08	0,34±0,08	0,22
	0,35							
	0,31							
10	0,59	0,57	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,57±0,07	0,13
	0,59							
	0,54							
13	0,64	0,62	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,62±0,05	0,08
	0,63							
	0,6							
Станция 19								
0	2,68	2,65	0,0009	0,03	0,02	0,07	2,65±0,07	0,03
	2,62							
	2,65							
5	2	1,99	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,99±0,04	0,02
	2							
	1,97							
10	1,88	1,85	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,85±0,06	0,03
	1,83							
	1,85							
12	1,3	1,29	0,0001	0,01	0,01	0,03	1,29±0,03	0,02
	1,3							
	1,28							

Таблица Е.4 - Статистическая обработка результатов разреза «м. Инцы – р. Пулоньга» июнь 2014 год

Горизонт, м	C_{Se} , мкг/кг	$C_{Se\text{ ср.}}$, мкг/л	S^2	S	S_x	Δx	a	d, %
Станция 6								
0	1,2	1,20	0,0000	0,01	0,00	0,01	1,2±0,01	0,01
	1,2							
	1,21							
5	0,94	0,93	0,0009	0,03	0,02	0,08	0,93±0,08	0,08
	0,96							
	0,9							
10	0,98	0,96	0,0012	0,03	0,02	0,09	0,96±0,09	0,09
	0,98							
	0,92							
20	1,13	1,11	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,11±0,05	0,05
	1,12							
	1,09							
Станция 9								
0	0,28	0,31	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,31±0,06	0,02
	0,31							
	0,33							
5	0,46	0,45	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,45±0,04	0,1
	0,46							
	0,43							
10	0,49	0,47	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,47±0,05	0,11
	0,47							
	0,45							
20	1,18	1,15	0,0005	0,02	0,01	0,06	1,15±0,06	0,05
	1,14							
	1,14							
80	0,92	0,90	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,9±0,05	0,06
	0,88							
	0,89							
Станция 12								
0	0,43	0,41	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,41±0,04	0,09
	0,41							
	0,4							
5	0,54	0,55	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,55±0,04	0,07
	0,55							
	0,57							

Продолжение таблицы Е.4

10	0,62	0,62	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,62 ± 0,01	0,02
	0,62							
	0,61							
20	0,92	0,91	0,0001	0,01	0,01	0,03	0,91 ± 0,03	0,03
	0,92							
	0,9							
Станция 16								
0	0,4	0,43	0,0012	0,04	0,02	0,09	0,43 ± 0,09	0,20
	0,47							
	0,43							
5	0,38	0,42	0,0012	0,03	0,02	0,09	0,42 ± 0,09	0,20
	0,44							
	0,44							
10	0,59	0,57	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,57 ± 0,05	0,09
	0,55							
	0,58							
20	1,1	1,09	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,09 ± 0,04	0,04
	1,1							
	1,07							
50	1,25	1,22	0,0007	0,03	0,02	0,07	1,22 ± 0,07	0,05
	1,21							
	1,2							
Станция 17								
0	0,35	0,34	0,0009	0,03	0,02	0,08	0,34 ± 0,08	0,22
	0,37							
	0,31							
5	0,53	0,55	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,55 ± 0,05	0,09
	0,57							
	0,55							
10	0,5	0,48	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,48 ± 0,07	0,15
	0,5							
	0,45							
12	0,6	0,57	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,57 ± 0,06	0,11
	0,57							
	0,55							
Станция 18								
0	0,32	0,31	0,0001	0,01	0,01	0,03	0,31 ± 0,03	0,09
	0,32							
	0,3							

Продолжение таблицы Е.4

5	0,32	0,30	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,3±0,04	0,13
	0,29							
	0,3							
10	0,45	0,45	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,45±0,01	0,03
	0,45							
	0,46							
13	0,58	0,56	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,56±0,04	0,07
	0,55							
	0,56							
Станция 19								
0	2	2,01	0,0001	0,01	0,01	0,02	2,01±0,02	0,01
	2,02							
	2,01							
5	1,9	1,86	0,0013	0,04	0,02	0,09	1,86±0,09	0,05
	1,83							
	1,85							
10	1,65	1,62	0,0009	0,03	0,02	0,08	1,62±0,08	0,05
	1,63							
	1,59							
12	1,1	1,07	0,0008	0,03	0,02	0,07	1,07±0,07	0,07
	1,05							
	1,05							

Таблица Е.5 - Статистическая обработка результатов исследования разреза «Кольский меридиан»

Горизонт, м	C_{Se} , мкг/кг	$C_{Se\text{ ср.}}$, мкг/л	S^2	S	S_x	Δx	a	d, %
Станция 39								
10	1,42	1,41	0,0001	0,01	0,01	0,03	1,41±0,03	0,02
	1,4							
	1,4							
20	1,13	1,16	0,0009	0,03	0,02	0,08	1,16±0,08	0,07
	1,17							
	1,19							
30	0,92	0,93	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,93±0,05	0,06
	0,91							
	0,95							

Продолжение таблицы Е.5

40	0,8	0,82	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,82±0,05	0,06
	0,82							
	0,84							
50	0,75	0,73	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,73±0,07	0,10
	0,75							
	0,7							
100	0,7	0,68	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,68±0,06	0,09
	0,65							
	0,68							
125	0,6	0,58	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,58±0,06	0,11
	0,58							
	0,55							
140	0,25	0,23	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,23±0,04	0,19
	0,22							
	0,22							
Станция 40								
10	1,3	1,27	0,0007	0,03	0,02	0,07	1,27±0,07	0,05
	1,26							
	1,25							
25	1,05	1,07	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,07±0,05	0,05
	1,09							
	1,06							
50	0,88	0,88	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,88±0,00	0,00
	0,88							
	0,88							
75	0,83	0,85	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,85±0,04	0,4
	0,86							
	0,85							
100	0,9	0,87	0,0009	0,03	0,02	0,08	0,87±0,08	0,09
	0,86							
	0,84							
120	0,69	0,68	0,0001	0,01	0,01	0,03	0,68±0,03	0,04
	0,69							
	0,67							
140	0,75	0,73	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,73±0,06	0,09
	0,7							
	0,73							
160	0,6	0,62	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,62±0,06	0,10
	0,62							
	0,65							
180	0,62	0,62	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,62±0,01	0,02
	0,62							
	0,61							

Продолжение таблицы Е.5

200	0,6	0,58	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,58±0,04	0,07
	0,57							
	0,58							
220	0,4	0,42	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,42±0,05	0,12
	0,43							
	0,44							
Станция 41								
10	1,4	1,37	0,0008	0,03	0,02	0,07	1,37±0,07	0,05
	1,35							
	1,35							
20	1,25	1,22	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,22±0,06	0,05
	1,22							
	1,2							
40	0,81	0,81	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,81±0,04	0,05
	0,8							
	0,83							
60	0,87	0,85	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,85±0,04	0,04
	0,85							
	0,84							
80	0,78	0,77	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,77±0,04	0,06
	0,78							
	0,75							
100	0,7	0,72	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,72±0,06	0,09
	0,72							
	0,75							
120	0,6	0,62	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,62±0,05	0,08
	0,64							
	0,63							
140	0,67	0,65	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,65±0,05	0,08
	0,65							
	0,63							
160	0,63	0,62	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,62±0,04	0,07
	0,6							
	0,63							
180	0,56	0,58	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,58±0,05	0,09
	0,59							
	0,6							
200	0,5	0,50	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,5±0,01	0,03
	0,5							
	0,51							
Станция 43								
10	1,45	1,43	0,0002	0,02	0,01	0,04	1,43±0,04	0,03
	1,43							
	1,42							

Продолжение таблицы Е.5

25	1,3	1,33	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,33±0,06	0,05
	1,33							
	1,35							
50	1,25	1,25	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,25±0,06	0,05
	1,27							
	1,22							
75	1	1,02	0,0002	0,02	0,01	0,04	1,02±0,04	0,04
	1,03							
	1,02							
100	0,92	0,93	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,93±0,04	0,04
	0,95							
	0,93							
120	0,9	0,92	0,0012	0,03	0,02	0,09	0,92±0,09	0,09
	0,9							
	0,96							
140	0,8	0,82	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,82±0,05	0,06
	0,82							
	0,84							
160	0,8	0,82	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,82±0,05	0,06
	0,84							
	0,81							
180	0,8	0,80	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,8±0,01	0,02
	0,8							
	0,81							
200	0,68	0,67	0,0001	0,01	0,01	0,02	0,67±0,02	0,04
	0,67							
	0,66							
225	0,4	0,38	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,38±0,06	0,17
	0,38							
	0,35							
Станция 47								
10	1	0,98	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,98±0,04	0,04
	0,97							
	0,98							
25	0,96	0,96	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,96±0,01	0,01
	0,96							
	0,95							
50	0,85	0,83	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,83±0,06	0,08
	0,83							
	0,8							
75	0,89	0,88	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,88±0,01	0,02
	0,88							
	0,88							

Продолжение таблицы Е.5

100	0,7	0,67	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,67±0,06	0,09
	0,67							
	0,65							
120	0,58	0,58	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,58±0,00	0,00
	0,58							
	0,58							
140	0,5	0,50	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,5±0,01	0,03
	0,50							
	0,51							
160	0,44	0,43	0,0001	0,01	0,01	0,02	0,43±0,02	0,06
	0,43							
	0,42							
180	0,42	0,42	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,42±0,01	0,03
	0,42							
	0,41							
230	0,42	0,42	0,0001	0,01	0,01	0,02	0,42±0,02	0,06
	0,43							
	0,41							
Станция 50								
10	1,85	1,83	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,83±0,06	0,03
	1,83							
	1,8							
25	1,61	1,61	0,0000	0,01	0,00	0,01	1,61±0,01	0,01
	1,61							
	1,6							
50	1,3	1,31	0,0001	0,01	0,01	0,03	1,31±0,03	0,02
	1,3							
	1,32							
75	1,1	1,12	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,12±0,05	0,05
	1,14							
	1,13							
100	0,99	0,97	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,97±0,05	0,05
	0,95							
	0,97							
125	0,7	0,72	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,72±0,05	0,07
	0,72							
	0,74							
150	0,7	0,68	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,68±0,06	0,09
	0,68							
	0,65							
175	0,61	0,62	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,62±0,01	0,02
	0,62							
	0,62							

Продолжение таблицы Е.5

200	0,6	0,58	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,58±0,05	0,09
	0,57							
	0,56							
230	0,58	0,58	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,58±0,01	0,02
	0,58							
	0,57							
260	0,4	0,39	0,0001	0,01	0,01	0,02	0,39±0,02	0,06
	0,38							
	0,39							
Станция 51								
10	1,75	1,73	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,73±0,05	0,03
	1,73							
	1,71							
24	1,5	1,52	0,0002	0,02	0,01	0,04	1,52±0,04	0,03
	1,52							
	1,53							
50	1,4	1,37	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,37±0,06	0,05
	1,35							
	1,37							
75	0,93	0,92	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,92±0,01	0,02
	0,92							
	0,92							
100	0,94	0,92	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,92±0,04	0,04
	0,91							
	0,92							
120	0,9	0,87	0,0008	0,03	0,02	0,07	0,87±0,07	0,08
	0,85							
	0,85							
140	0,82	0,83	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,83±0,05	0,06
	0,85							
	0,81							
160	0,8	0,78	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,78±0,06	0,08
	0,78							
	0,75							
180	0,7	0,72	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,72±0,04	0,05
	0,72							
	0,73							
200	0,71	0,70	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,7±0,01	0,02
	0,7							
	0,7							
225	0,62	0,62	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,62±0,04	0,06
	0,63							
	0,6							

Продолжение таблицы Е.5

250	0,6	0,57	0,0006	0,03	0,01	0,06	0,57±0,06	0,11
	0,57							
	0,55							
Станция 54								
10	1,06	1,08	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,08±0,05	0,05
	1,07							
	1,1							
25	1,04	1,05	0,0000	0,01	0,00	0,01	1,05±0,01	0,01
	1,05							
	1,05							
50	0,94	0,93	0,0001	0,01	0,01	0,03	0,93±0,03	0,03
	0,92							
	0,94							
70	0,87	0,87	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,87±0,00	0,00
	0,87							
	0,87							
80	0,8	0,82	0,0003	0,02	0,01	0,04	0,82±0,04	0,05
	0,83							
	0,83							
100	0,79	0,78	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,78±0,04	0,05
	0,78							
	0,76							
115	0,8	0,80	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,8±0,04	0,05
	0,81							
	0,78							
130	0,82	0,82	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,82±0,01	0,02
	0,82							
	0,83							
150	0,73	0,73	0,0000	0,00	0,00	0,00	0,73±0,00	0,00
	0,73							
	0,73							
200	0,6	0,62	0,0002	0,02	0,01	0,04	0,62±0,04	0,06
	0,62							
	0,63							
250	0,44	0,43	0,0001	0,01	0,01	0,03	0,43±0,03	0,07
	0,42							
	0,44							
Станция 55								
10	1,8	1,77	0,0006	0,03	0,01	0,06	1,77±0,06	0,04
	1,77							
	1,75							
20	1,54	1,55	0,0003	0,02	0,01	0,04	1,55±0,04	0,03
	1,54							
	1,57							

Продолжение таблицы Е.5

40	1,4	1,37	0,0008	0,03	0,02	0,07	1,37±0,07	0,05
	1,35							
	1,35							
60	1,23	1,25	0,0004	0,02	0,01	0,05	1,25±0,05	0,04
	1,25							
	1,27							
80	0,93	0,92	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,92±0,01	0,02
	0,92							
	0,92							
100	0,9	0,88	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,88±0,05	0,06
	0,88							
	0,86							
120	0,84	0,82	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,82±0,05	0,06
	0,8							
	0,82							
140	0,68	0,70	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,7±0,05	0,07
	0,72							
	0,7							
160	0,67	0,67	0,0001	0,01	0,01	0,02	0,67±0,02	0,04
	0,68							
	0,66							
180	0,52	0,52	0,0004	0,02	0,01	0,05	0,52±0,05	0,10
	0,54							
	0,5							
190	0,33	0,32	0,0000	0,01	0,00	0,01	0,32±0,01	0,04
	0,32							
	0,32							

Выпускная квалификационная работа выполнена мной самостоятельно.
Использованные в работе материалы и концепции из опубликованной научной литературы и других источников имеют ссылки на них.

Один экземпляр сдан на кафедру.

« ___ » _____ 20 ___ г.

(подпись)

(И.О. Фамилия)