РД 52.24.626—2001

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Мониторинг загрязнения донных отложений промышленными сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества методом масс-спектрометрического анализа

gost.e-ecolog.ru

РД 52.24.626—2001

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Мониторинг загрязнения донных отложений промышленными сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества методом масс-спектрометрического анализа

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН	Гидрохимическим институтом (ГХИ) Федеральной службы России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды (Росгидромет)
2 РАЗРАБОТЧИКИ	Ю. А. Федоров, д-р геогр. наук, профессор (руководитель разработки); Л. М. Предеина, канд. хим. наук; В. Б. Шевченко; В. О. Хорошевская; Е. А. Фомина; В. А. Калинин
3 УТВЕРЖДЕН	Росгидрометом 22 августа 2001 г.
4 ЗАРЕГИСТРИРОВАН	Центральным конструкторским бюро гидрометеорологического приборостроения (ЦКБ ГМП) за номером РД 52.24.626—2001 от 2 октября 2001 г.
5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ	

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Определения 2
4 Обозначения и сокращения 3
5 Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях методом масс-спектрометрического анализа 4
5.1 Основные понятия и величины 4
5.2 Требования к погрешности измерений 5
5.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы, растворы 6
5.4 Метод масс-спектрометрического анализа для измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях 10
5.5 Требования безопасности и охраны окружающей среды 11
5.6 Требования к квалификации операторов 11
5.7 Нормы затрат времени 11
5.8 Условия выполнения измерений 12
5.9 Подготовка к выполнению измерений 12
5.10 Выполнение измерений 15
5.11 Обработка результатов измерений 17
5.12 Контроль погрешности измерений 18
5.13 Оформление результатов измерений 19
6 Проведение мониторинга загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК на основе измерений изотопного состава углерода органического вещества 19
6.1 Обоснование использования значений изотопного состава углерода органического вещества для оценки загрязнения донных отложений 19

6.2 Схема и периодичность отбора проб из пруда-аэратора 22
6.3 Организация и проведение мониторинга донных отложений озера Байкал в районе БЦБК на основе измерений изотопного состава углерода 23
6.4 Оценка загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК 24
Приложение А Форма журнала записи результатов измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях 29
Приложение Б Примеры расчета изотопного состава углерода органического вещества 30
Приложение В Форма журнала записи результатов расчета для оценки загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК 32
Приложение Г Примеры расчета для оценки загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК 33
Приложение Д Форма журнала записи результатов расчета для оконтуривания загрязненных участков донных отложений и пример его заполнения 35
Приложение Е Библиография 37

Введение

Сточные воды целлюлозно-бумажных предприятий вносят в поверхностные воды суши большое количество специфических взвешенных органических веществ, представленных главным образом лигнином и целлюлозой. Оседая на дно водных объектов, эти частицы оказывают сильное негативное влияние на донные отложения, воду и биоту.

Действие сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности на водные организмы и водоемы состоит в том, что:

токсичные вещества, содержащиеся в сточных водах во взвешенном или растворенном состоянии, оказывают на водные организмы прямое негативное влияние, которое значительно усиливается вследствие снижения в воде концентрации кислорода;

взвешенные вещества, оседая на ложе водоема, способствуют развитию патогенной микрофлоры грунтов; активизации процессов образования сероводорода, диоксида углерода, метана; формированию на этих участках очагов вторичного загрязнения;

- отложенная икра рыб, попавшая под слой волокон целлюлозы, гибнет; то же может происходить и с донными организмами.

Поэтому сброс содержащих лигнин и целлюлозу промышленных сточных вод в водоемы и водотоки рыбохозяйственного назначения строго нормируется.

Существует устойчивое мнение, что целлюлоза, лигносульфонаты и лигнин трудно окисляемы. Тем не менее в донных отложениях озера Байкал происходят биохимические превращения целлюлозы и лигнина [1—3], приложение Е. В органическую часть сточных вод входят такие токсичные вещества, как фенолы, сульфиды; фурфурол, скипидар, смолы, сернистые органические соединения, минеральные вещества.

Многолетние исследования показывают, что негативное влияние предприятий целлюлозно-бумажной промышленности на реки, озера и водохранилища распространяется на десятки

километров от места сброса сточных вод. Наличие действенной очистки сточных вод, включающей применение механических, биологических и физико-химических методов, хотя и резко снижает негативное влияние данного вида деятельности на водоемы и водотоки, но не исключает его полностью.

Из вышеизложенного вытекает настоятельная необходимость организации мониторинга загрязнения донных отложений водоемов и водотоков отходами целлюлозно-бумажной промышленности. Однако проведение подобных наблюдений осложняется следующим:

- лигнин промышленных сточных вод слабо отличается по химическим и физическим свойствам от автохтонного органического вещества донных отложений, и при их совместном присутствии в донных отложениях трудно отделить эти две группы веществ друг от друга;

- спектральные характеристики лигнина и гуминовых кислот также отличаются незначительно, поэтому методы спектрального анализа практически непригодны для определения лигнина в донных отложениях;

- определяют только суммарное содержание лигнина и гуминовых кислот в донных отложениях, а оценку их загрязнения производят по косвенным характеристикам (содержание органического углерода и лигнино-гумусового комплекса, его элементный состав и особенно количество азота);

- анализ данных по изучению донных отложении озера Байкал [4] показал, что весь комплекс вышеизложенных методов исследований хотя и дает очень интересную информацию, однако имеет существенные недостатки: во-первых, чрезвычайно сложен и его применение связано с большими затратами, а во-вторых, характеризуется относительно низкой достоверностью результатов.

В этой связи возникла необходимость разработки методологии мониторинга загрязнения донных отложений, содержащих лигнин и целлюлозу, на основе методов, позволяющих оценить содержание антропогенного лигнина. Данный подход может быть реализован при использовании анализа изотопного состава углерода органического вещества донных отложений.

Натурные исследования выполнены на примере предполагаемой зоны загрязнения донных отложений озера Байкал промышленными сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК).

Аналитические и экспедиционные работы проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 00-15-98603.

РД 52.24.626—2001

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Мониторинг загрязнения донных отложений промышленными сточными водами Байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества методом масс-спектрометрического анализа

Дата введения 2003—01—01

1 Область применения

1.1 Настоящие методические указания устанавливают методику выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях озера Байкал методом масс-спектрометрического анализа и методику оценки уровня загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК по данному показателю.

1.2 Настоящие методические указания предназначены для Иркутского УГМС, а также для научно-исследовательских организаций, занимающихся вопросами оценки и прогнозирования уровня загрязнения донных отложений озера в зоне влияния БЦБК.

2 Нормативные ссылки

В настоящих методических указаниях использованы ссылки на следующие стандарты.

ГОСТ 17.1.5.01—80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб донных отложений водных объектов для анализа на загрязненность

ГОСТ 12.1.007—76 ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности

ГОСТ 12.0.005—84 ССБТ. Метрологическое обеспечение в области безопасности труда. Основные положения

ГОСТ 17.0.0.02—79 Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения

Нормативные ссылки на остальные стандарты приведены в 5.3.

3 Определения

В настоящих методических указаниях используются следующие определения.

Автохтонное органическое вещество — органическое вещество, образующееся в самом водном объекте большей частью за счет жизнедеятельности растительных и животных организмов [5].

Антропогенное органическое вещество — органическое вещество, поступающее в водные объекты с промышленными, сельскохозяйственными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, с атмосферными осадками и выпадением пыли, загрязненными промышленными выбросами, т. е. поступающее в результате хозяйственной деятельности человека [5].

Донные отложения — донные наносы и твердые частицы, образовавшиеся и осевшие на дно водного объекта в результате внутриводоемных физико-химических и биохимических процессов, происходящих с веществами как естественного происхождения, так и антропогенного происхождения [5].

Загрязнение — превышение в рассматриваемый период естественной (фоновой) средней многолетней (в пределах ее крайних значений) концентрации загрязняющих веществ или значений показателей, приводящее к ухудшению качества воды и донных отложений [5].

Изотопы — нуклиды одного химического элемента, т. е. разновидности атомов определенного элемента, имеющие одинаковый атомный номер, но разные массовые числа [6].

Изотопный анализ — определение относительного содержания изотопов в исследуемом веществе [6].

Изотопный состав выражают в виде отношения $(R_x - R_{эт})/R_{эт} = \delta$, где R_x и $R_{эт}$ — относительная распространенность изотопов данного элемента в анализируемом веществе и в эталоне соответственно, или в виде отношений количеств определенных изотопов данного элемента к количеству какого-либо реперного нуклида этого элемента в исследуемом образце [6].

Изотопный состав углерода — отношение содержания нуклида углерода с массовым числом 13 (^{13}C) к содержанию нуклида углерода с массовым числом 12 (^{12}C) в исследуемом образце [7].

Массовое число — общее число протонов и нейтронов в ядре атома [6].

Нуклид — атом с определенным числом протонов и нейтронов в ядре [6].

Относительная распространенность изотопов — количество атомов данного нуклида, выраженного в процентах к общему количеству атомов всех изотопов химического элемента [6].

Пруд-аэратор БЦБК — пруд, входящий в состав очистных сооружений БЦБК, где осуществляется конечная стадия очистки промышленных сточных вод, из которого очищенные воды поступают непосредственно в озеро [1].

Фоновые значения изотопного состава углерода органического вещества — значения изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях на участках, не испытывающих влияния промышленных сточных вод источника загрязнения [5].

4 Обозначения и сокращения

БЦБК — Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат.

УГМС — межрегиональное территориальное управление по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

^{12}C — нуклид углерода с массовым числом 12.

^{13}C — нуклид углерода с массовым числом 13.

ВЦУ — высоковакуумная циркуляционная установка.

ФГН — форвакуумный геттерный насос.

МИ-1201 — масс-спектрометр изотопный 1201.

ГХИ — Гидрохимический институт.

ЦГМС — территориальный центр по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды.

5 Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях методом масс-спектрометрического анализа

5.1 Основные понятия и величины

5.1.1 Практически все химические элементы, обнаруженные на Земле, имеют изотопы, отличающиеся по количеству нейтронов в ядрах. Изотопы бывают стабильными и радиоактивными. Всего насчитывается 280 стабильных и около 2000 радиоактивных изотопов.

5.1.2 Изучение соотношения изотопов химических элементов в объектах окружающей среды или изотопного состава имеет большое научное и практическое значение. Изотопный состав углерода характеризуется отношением содержания менее распространенного стабильного нуклида ^{13}C к наиболее распространенному стабильному нуклиду ^{12}C и обозначается R.

5.1.3 На масс-спектрометре измеряется величина $\delta\ ^{13}C$, характеризующая отклонение изотопного состава углерода исследуемого образца от изотопного состава углерода эталона. Эта величина выражается в процентах или промилле и рассчитывается по формуле

$$\delta\ ^{13}C = \left(\frac{R_{обр}}{R_{эт}} - 1 \right) 100\ \% \qquad (1)$$

или

$$\delta\ ^{13}C = \left(\frac{R_{обр}}{R_{эт}} - 1 \right) 1000\ ‰, \qquad (2)$$

где $R_{обр}$ — относительная распространенность нуклида ^{13}C в исследуемом образце;

$R_{эт}$ — относительная распространенность нуклида ^{13}C в эталоне.

В настоящих методических указаниях все значения $\delta\,^{13}C$ приводятся в промилле.

5.1.4 Основным эталоном, используемым при анализе изотопного состава углерода в большинстве масс-спектрометрических лабораторий мира, является эталон PDB. Эталон PDB был предложен Г. Крейгом в 1954 г. [8]. Он представляет собой углерод карбоната кальция окаменелости *Belemnitella americana* позднемелового периода из формации PDB (Южная Каролина, США). Ввиду того что вещество, используемое для эталона PDB, давно исчерпано, в каждой лаборатории применяются собственные эталоны. Но для лучшей сопоставимости полученные результаты пересчитывают, как правило, относительно эталона PDB. Значение $\delta\,^{13}C$ эталона PDB принимается за „нуль" ($\delta\,^{13}C$ = = 0,00 ‰). При анализе изотопного состава углерода в исследуемом материале, значение $\delta\,^{13}C$ со знаком „плюс" соответствует избытку, а со знаком „минус" — дефициту тяжелого нуклида ^{13}C в образце по сравнению с эталоном PDB.

5.2 Требования к погрешности измерений

Погрешность измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях соответствует характеристикам, приведенным в таблице 1.

Таблица 1

Измеряемая величина	Диапазон измерений, ‰	Составляющая характеристики погрешности, ‰		Погрешность методики Δ_m при $P = 0{,}95$, ‰
		случайная $\sigma(\Delta)$	систематическая Δ_c	
Изотопный состав углерода $\delta\,^{13}C$	От −3,0 до −30,0	0,17	0,19	0,38
	От 3,0 до 30,0	0,17	0,19	0,38

5.3 Средства измерений, вспомогательные устройства, реактивы, материалы, растворы

5.3.1 Средства измерений, вспомогательные устройства, посуда

При выполнении измерений применяют следующие средства измерении и другие технические средства.

5.3.1.1, Масс-спектрометр изотопный типа МИ-1201 по ТУ 25-7401.014—87.

5.3.1.2 Высоковакуумная циркуляционная установка (ВЦУ) по [9] для подготовки проб к изотопному анализу углерода — 1 шт. Согласно схеме рисунка 1 ВЦУ включает в себя:

- пульт управления по ГОСТ 8711—93;
- большую трубчатую печь по ТУ 16-ИЕВЛ.681817.053—90Е;
- малую трубчатую печь по ТУ 16-ИЕВЛ.681817.053—90Е;
- форвакуумный геттерный насос (ФГН) по 11-В8М2.300. 017ТУ—89;
- вентилятор с частотой вращения 3000 об/мин, перепадом подаваемого давления 30 Н/м^2, рабочим объемом 40 см^3;
- кварцевый реактор с внутренним диаметром 10 мм, длиной (52 ± 2) мм;
- лампы ПМТ-2 с током накала нагревателя 114 мА.

5.3.1.3 Измеритель типа КСП-4 с диапазоном шкалы от 0 до 10 мВ — 1 шт

5.3.1.4 Весы аналитические типа ВЛР-200 по ГОСТ 24104—88 — 1 шт.

5.3.1.5 Шкаф с диаметром рабочей камеры (350 ± 5) мм, длиной (300 ± 5) мм — 1 шт.

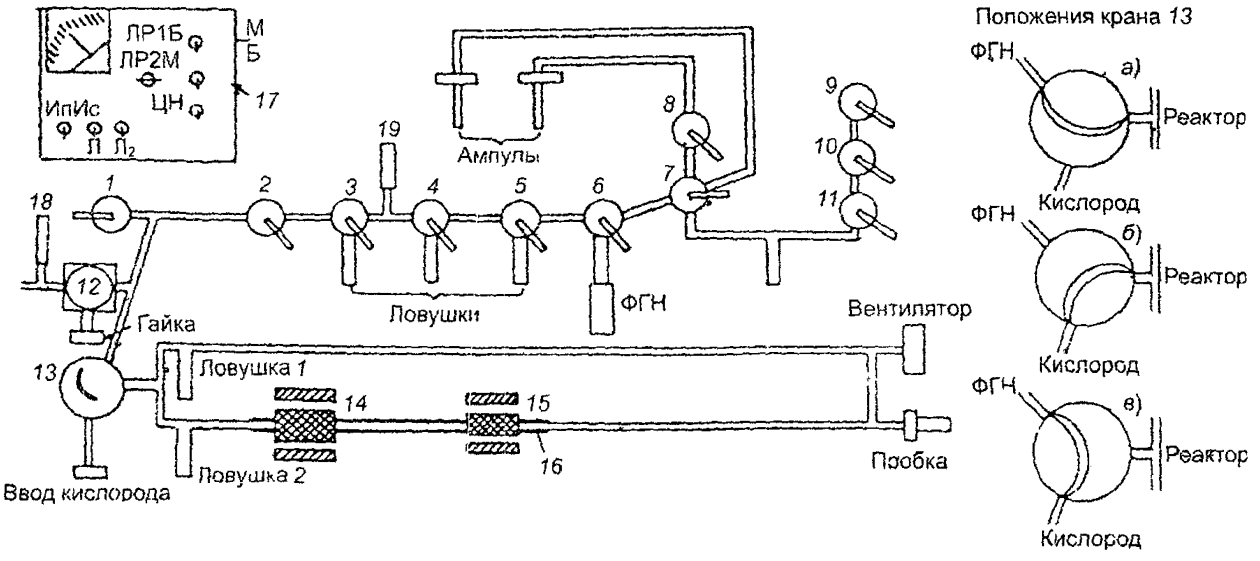
5.3.1.6 Термометры по ГОСТ 29224—91 с диапазоном измерений от 0 до 250 °С — 2 шт.

5.3.1.7 Электроплитка настольная по ГОСТ 14919—83 — 1 шт.

5.3.1.8 Эксикатор исполнения 2 по ГОСТ 25336—82 — 1 шт.

5.3.1.9 Колбы типа $К_н$ исполнения 2 по ГОСТ 25336—82 вместимостью 50—100 см^3 — 10 шт.

5.3.1.10 Ампулы стеклянные вместимостью 15—20 см^3 — 100 шт.



1–13 — краны; *14* — большая трубчатая печь, *15* — малая трубчатая печь, *16* — кварцевый реактор, *17* — пульт управления, *18—19* — лампы ПМТ-2; ЛР1Б, ЛР2М, ЦН, ИпИс, $Л_1$, $Л_2$ — тумблеры

Положения крана *а* — откачка воздуха из реактора, *б* — заполнение реактора кислородом до атмосферного давления 101,3 кПа, *в* — откачка воздуха из петли подачи кислорода

Рисунок 1 — Схема ВЦУ

5.3.1.11 Стаканы типа В исполнения 1 по ГОСТ 25336—82 вместимостью:

- 50 $см^3$ — 10 шт.;
- 600 $см^3$ — 2 шт.

5.3.1.12 Стаканчики для взвешивания типа СВ по ГОСТ 25336—82 — 50 шт.

5.3.1.13 Пакеты полиэтиленовые 40 × 30 см — 50 шт.

5.3.1.14 Пакеты бумажные 15 × 10 см — 10 шт.

5.3.1.15 Сосуды Дьюара металлические типа СДП-16 по ГОСТ 24187—80 вместимостью 16 $дм^3$ — 8 шт.

5.3.1.16 Лодочки кварцевые по рисунку 2 — 50 шт.

5.3.1.17 Дночерпатель типа ДЧ-0,025 с площадью захвата 0,025 $м^2$ или „Океан" с площадью захвата 0,25 $м^2$ — 1 шт.

5.3.1.18 Стержень металлический или стеклянная палочка длиной 100 мм и диаметром 9—10 мм — 1 шт

5.3.1.19 Лоток эмалированный 50 × 30 см — 1 шт.

5.3.1.20 Линейка чертежных приборов по ГОСТ 17435—72 — 1 шт.

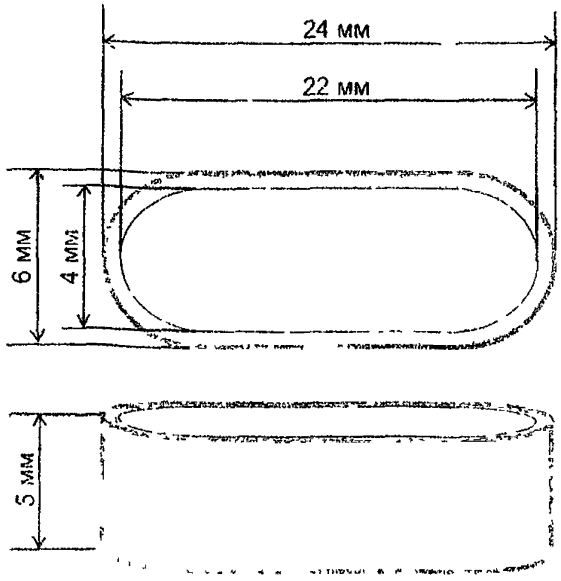


Рисунок 2 — Кварцевая лодочка

Допускается использование других типов средств измерения, посуды и вспомогательных устройств, в том числе импортных, характеристики которых соответствуют приведенным.

5.3.2 Реактивы и материалы

При выполнении измерений применяют следующие реактивы и материалы.

5.3.2.1 Эталон FT (реактив карбоната кальция, х. ч.) с изотопным составом углерода минус (10,3 ± 0,13) ‰ относительно эталона PDB.

5.3.2.2 Эталон PF1 (полиэтиленовая пленка) с изотопным составом углерода минус (28,2 ± 0,16) ‰ относительно эталона PDB.

5.3.2.3 Эталон КН2 (известняк) с изотопным составом углерода (1,97 ± 0,09) ‰ относительно эталона PDB.

5.3.2.4 Ацетон по ТУ 6-09-3513—75, ос. ч.

5.3.2.5 Вода дистиллированная по ГОСТ 6709—72.

5.3.2.6 Азот жидкий по ГОСТ 9293—74.

5.3.2.7 Кислород в баллонах по ГОСТ 5583—78, ос. ч.

5.3.2.8 Спирт-ректификат по ГОСТ 18300—87.

5.3.2.9 Спирт гидролизный по ГОСТ 17299—78.

5.3.2.10 Вата хлопковая по ГОСТ 5556—81.

5.3.2.11 Меди оксид по ГОСТ 16339—70, ч. д. а.

5.3.2.12 Ортофосфорная кислота по ГОСТ 10678—76, ч. д. а.

5.3.2.13 Фосфора пятиоксид по ТУ 6-09-4173—85, ч. д. а.

5.3.2.14 Хрома тригидрооксид 2-водный по ТУ 6-09-4515—77, ч. д. а.

5.3.2.15 Водорода пероксид по ГОСТ 10929—76, ч. д. а.

5.3.2.16 Универсальная индикаторная бумага по ТУ 6-09-1181—71 с диапазоном pH от 0 до 10.

5.3.3 Приготовление 100 %-й ортофосфорной кислоты

Для приготовления 100 %-й ортофосфорной кислоты следует к 7 весовым частям 85 %-го раствора ортофосфорной кислоты (плотность 1,67 г/см^3), помещенного в стакан из термостойкого стекла, осторожно прибавить 3 весовые части фосфора пятиоксида. Далее в стакан малыми порциями прибавить небольшое

количество хрома триоксида до тех пор, пока раствор не окрасится в бледно-желтый цвет. Обычно количество триоксида хрома не должно превышать 1—2 г на 1 $дм^3$ раствора.

Полученный раствор медленно нагреть на электрической плитке до температуры 200 °С и поддерживать ее в течение 7 ч. Далее в стакан осторожно прибавить (по каплям) около 3 $см^3$ пероксида водорода и продолжать нагревать смесь еще 4—5 ч при температуре 220 °С. Приготовленная по этой методике кислота должна иметь бледно-зеленый цвет и плотность 1,87 $г/см^3$.

Хранят 100 %-ю ортофосфорную кислоту в темной склянке с притертой пробкой.

5.4 Метод масс-спектрометрического анализа для измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях

5.4.1 Измерения изотопного состава углерода органического вещества выполняют методом масс-спектрометрического анализа, основанным на пространственном разделении ионизированных молекул диоксида углерода по массе в электромагнитном поле в высоком вакууме. Углерод вводят в масс-спектрометр в газообразном состоянии в виде диоксида углерода, который получают из исследуемого образца сожжением в ВЦУ.

5.4.2 Фактически на масс-спектрометре определяют не отношение изотопов, а различие между изотопным составом элемента в исследуемом образце и изотопным составом того же элемента в эталоне.

Сравнение всех изучаемых образцов с одним и тем же эталоном позволяет избавиться от систематических погрешностей и снизить влияние нестабильностей, имеющих длительный период.

5.4.3 Полученные результаты пересчитывают относительно эталона PDB по формуле [7]

$$\delta\,^{13}C_{(обр\text{-}PDB)} = \delta\,^{13}C_{(эт\ PDB)} + \delta\,^{13}C_{(обр\ эт)} + 10^{-3}\,\delta\,^{13}C_{(обр\ эт)}\,\delta\,^{13}C_{(эт\ PDB)}, \quad (3)$$

где $\delta\,^{13}C_{(обр\text{-}PDB)}$ — значение $\delta\,^{13}C$ образца относительно эталона PDB, ‰;

$\delta\ ^{13}C_{(обр\text{-}эт)}$ — значение $\delta\ ^{13}C$ образца относительно эталона лаборатории, ‰;

$\delta\ ^{13}C_{(эт\text{-}PDB)}$ — значение $\delta\ ^{13}C$ эталона лаборатории относительно эталона PDB, ‰;

10^{3} — коэффициент пересчета в промилле, 1/‰.

5.5 Требования безопасности и охраны окружающей среды

5.5.1 Эксплуатация масс-спектрометрической аппаратуры, вакуумных и электрических установок, а также их ремонт и обслуживание должны проводиться в соответствии с правилами техники безопасности, изложенными в [10].

При выполнении работ по отбору проб и процедур с использованием химических реагентов необходимо соблюдать требования безопасности, установленные в [11, 12].

5.5.2 По степени воздействия на организм человека вредные вещества, используемые при выполнении определений, относятся ко 2-му и 3-му классам опасности по ГОСТ 12.1.007.

5.5.3 Содержание используемых вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должно превышать установленных предельно допустимых концентраций в соответствии с ГОСТ 12.0.005.

5.6 Требования к квалификации операторов

5.6.1 К выполнению работ по подготовке проб донных отложений на ВЦУ допускаются лица с высшим и средним профессиональным образованием, прошедшие специальную подготовку и имеющие навыки работы на ВЦУ.

5.6.2 К работе на масс-спектрометре и его обслуживанию допускаются лица с высшим техническим образованием, прошедшие соответствующую подготовку и изучившие инструкцию по эксплуатации масс-спектрометра.

5.7 Нормы затрат времени

5.7.1 На отбор проб донных отложений на озере Байкал, их первичную подготовку и отправку в Гидрохимический институт (ГХИ) требуется 8 чел.-дней.

5.7.2 На подготовку проб к проведению сожжения донных отложений на ВЦУ затрачивают 0,5 чел.-ч.

5.7.3 На подготовку проб донных отложений к анализу изотопного состава углерода с помощью ВЦУ необходимо 1,5 чел.-ч.

5.8 Условия выполнения измерений

5.8.1 При выполнении измерений изотопного состава углерода должны соблюдаться следующие условия:

Температура окружающего воздуха, °С	от 10 до 35
Относительная влажность окружающего воздуха, %	от 45 до 80
Атмосферное давление, кПа (мм рт. ст.)	от 84 до 106 (от 630 до 795)
Напряжение сети питания трехфазного переменного тока, В	220 ± 22
Частота сети питания, Гц	50 ± 2

5.8.2 При подготовке проб донных отложений на ВЦУ необходимо исключить попадание в пробу диоксида углерода карбонатной природы, так как изотопный состав карбонатных минералов характеризуется более высоким содержанием тяжелого изотопа углерода ^{13}C, чем органическое вещество донных отложений.

5.8.3 Кислород, используемый для сжигания проб донных отложений в ВЦУ, не должен содержать примесей органических веществ.

5.9 Подготовка к выполнению измерений

5.9.1 Отбор и первичная подготовка проб донных отложений

5.9.1.1 На глубоководных участках пробу анализируемых донных отложений отбирают дночерпателем с борта судна с помощью лебедки. Содержимое дночерпателя аккуратно помещают в эмалированный лоток.

5.9.1.2 Из верхнего слоя отобранной пробы донных отложений отбирают аликвоту массой приблизительно 5—10 г, помещают ее в полиэтиленовый пакет и высушивают на воздухе.

В таком виде пробы могут храниться в сухом прохладном месте в течение длительного времени.

5.9.2 Подготовка проб к измерению изотопного состава углерода на ВЦУ

5.9.2.1 Непосредственно перед измерением изотопного состава углерода на масс-спектрометре высушенную пробу донных отложений раздробляют в фарфоровой ступке пестиком до небольших комков диаметром примерно 5—7 мм и тщательно перемешивают. Далее отбирают среднюю пробу квартованием. Для этого измельченный образец располагают на бумаге в виде квадрата или прямоугольника и делят шпателем по диагонали на 4 равные части. Две противоположные части переносят в стаканчик для взвешивания и высушивают в течение суток при температуре 105 °С для удаления свободной и сорбированной воды. После охлаждения высушенной пробы донных отложений отбирают образец массой приблизительно 1 г и помещают его в кварцевую лодочку (см. рисунок 2).

5.9.2.2 Далее устраняют мешающее влияние „карбонатного" углерода на изотопный состав углерода органического вещества, что возможно осуществить двумя способами: воздействием на пробы донных отложений перед их сожжением 100 %-й ортофосфорной кислотой, которая вступает в химическую реакцию с карбонатом кальция с образованием диоксида углерода, и путем изменения режима работы ВЦУ, устанавливая температуру сожжения образца, не превышающую 900 °С. Карбонат кальция разлагается при более высокой температуре.

Более простым в техническом отношении способом устранения мешающего влияния „карбонатного" углерода является сожжение донных отложений на ВЦУ с измененным режимом. При этом температура сожжения составляет 800 °С, время сожжения образца — 1 ч. Процедура сожжения образцов донных отложений приведена в 5.9.2.3. Другой способ устранения влияния заключается в следующем: 1 г высушенной на воздухе пробы донных отложений помещают в стакан вместимостью 50 $см^3$ и приливают туда 100 %-ю ортофосфорную кислоту объемом 2 $см^3$. Содержимое стакана тщательно перемешивают стеклянной

палочкой. После того как прекратится выделение пузырьков диоксида углерода, пробу промывают до нейтральной реакции по универсальной индикаторной бумаге дистиллированной водой и высушивают сначала на воздухе, а затем в термостате при 105 °С до постоянной массы.

5.9.2.3 Для определения изотопного состава углерода органическое вещество переводится в диоксид углерода путем сожжения образца в ВЦУ [9, 13]. Для этого кварцевую лодочку с образцом донных отложений вводят в ВЦУ через трубку, соединенную напрямую с кварцевым реактором, и помещают перед большой трубчатой печью на расстоянии не более 10 мм.

5.9.2.4 Кварцевый реактор заполняют кислородом и сжигают образец донных отложений в присутствии оксида меди CuO. Оксид меди помещают в кварцевый реактор до его вмонтирования в ВЦУ и располагают по длине большой трубчатой печи так, чтобы весь участок кварцевого реактора, заполненный CuO, находился внутри этой печи. Оксид меди используется для окисления примесей органических веществ в кислороде, а также в качестве катализатора для окисления органического вещества в пробе донных отложений до CO_2.

5.9.2.5 С помощью большой трубчатой печи образец нагревают до температуры 700 °С. Подвижную малую трубчатую печь нагревают до температуры 900 °С и медленно перемещают по направлению к большой трубчатой печи с образцом донных отложений. Время, необходимое для перемещения малой трубчатой печи от исходного положения до положения, когда она вплотную примыкает к большой трубчатой печи, составляет около 30 мин. Практически окисление пробы заканчивается в течение 10 мин после перемещения малой трубчатой печи в конечное положение.

5.9.2.6 После завершения окисления включают ФГН, обеспечивая тем самым полное сжигание остатков пробы. Через 10—15 мин после включения ФГН первую ловушку охлаждают жидким азотом, конденсируя в ней содержащийся в кварцевом реакторе диоксид углерода. Процесс конденсации диоксида углерода проводят в течение 10 мин. Затем ФГН останавливают, печь выключают, оставляя диоксид углерода в ловушке.

5.9.2.7 Полученный диоксид углерода очищают от газовпримесей (H_2O, N_2O, NO_x) методом перегонки в вакууме, для чего CO_2 испаряют из ловушки при температуре „сухого льда", которую можно достичь, добавляя в жидкий азот гидролизный спирт при помешивании до затвердения смеси. Испарившийся диоксид углерода вновь конденсируют в другой ловушке, которую предварительно охлаждают жидким азотом.

Чтобы получить диоксид углерода необходимого качества, достаточно трижды повторить эту процедуру.

5.9.2.8 Очищенный диоксид углерода конденсируют в стеклянной ампуле, которая присоединяется к установке с помощью специального зажима с резиновым уплотнением. Ампулу с диоксидом углерода отпаивают от установки с помощью горелки.

Количество диоксида углерода, необходимого для проведения изотопного анализа, зависит от чувствительности масс-спектрометра. Обычно достаточно 15—20 $см^3$ CO_2.

Запаянные ампулы с диоксидом углерода CO_2 могут храниться неограниченно долго при комнатной температуре.

5.10 Выполнение измерений

5.10.1 Определение поправочного множителя

Измеритель КСП-4 имеет три шкалы с максимально возможными значениями $\delta\,^{13}C$, составляющими 50, 30 и 10 ‰. При переключении измерителя на шкалы с разным диапазоном $\delta\,^{13}C$ изменяется цена деления на ленте самописца. Поэтому для каждой шкалы рассчитывают поправочный множитель по формуле

$$K = \frac{\delta\,^{13}C_{max}}{L}, \qquad (4)$$

где L — ширина ленты самописца, мм;

$\delta\,^{13}C_{max}$ — максимально возможное значение $\delta\,^{13}C$ шкалы, ‰;

K — поправочный множитель, ‰ $мм^{-1}$.

5.10.2 Подготовка эталона

В качестве эталона можно использовать один из перечисленных в 5.3.2 или другие эталоны, имеющие близкий изотопный

состав. Использование того или иного эталона зависит от изотопного состава анализируемого образца. Применяется тот эталон, изотопный состав которого по значению $\delta\ ^{13}C$ ближе к анализируемому образцу. Для донных отложений озера Байкал наиболее предпочтителен эталон PF1 (полиэтиленовая пленка).

Перевод вещества эталона в диоксид углерода осуществляют по 5.9.2.4—5.9.2.8.

5.10.3 Измерение изотопного состава углерода

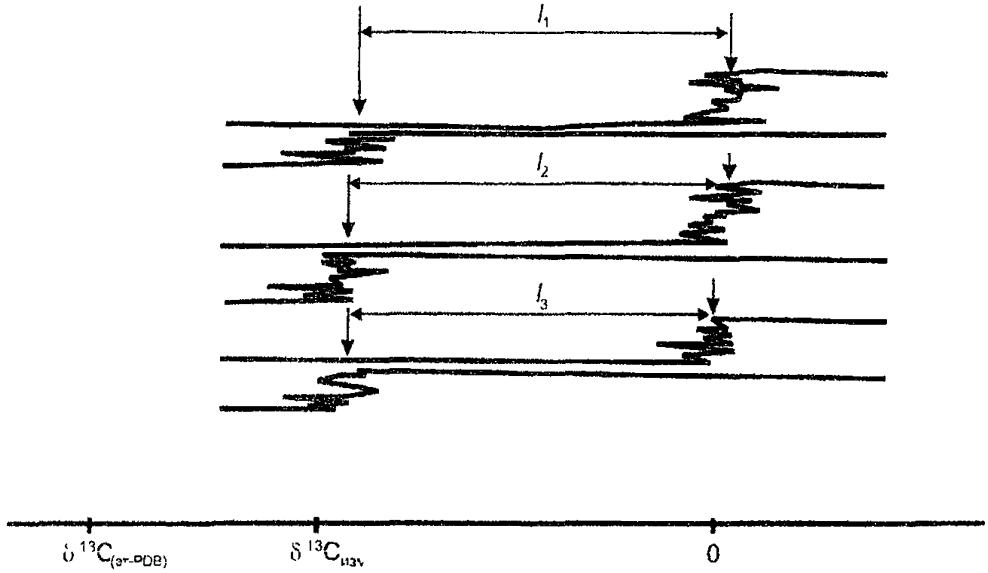
5.10.3.1 Непосредственно перед измерением изотопного состава углерода в образце проверяют идентичность каналов напуска масс-спектрометра и стабильность системы регистрации. Для этого попеременно в оба канала напускают диоксид углерода либо эталона, либо образца. При этом линии спектров на ленте самописца должны располагаться одна под другой. В противном случае измерения производить нельзя. Необходимо установить причину неисправности и устранить ее.

5.10.3.2 Измерение изотопного состава углерода образца производят следующим образом. Вначале в ионный источник масс-спектрометра вводится диоксид углерода, полученный из эталона. Ампулу с газом помещают в ампулоломатель масс-спектрометра и разламывают ее. При этом диоксид углерода из ионного источника поступает в двухколлекторный приемник ионов, где одновременно фиксируются два ионных тока эталона, которые после их усиления направляются в компенсационную схему. Схема балансируется, и самописец регистратора выписывает нулевую линию.

5.10.3.3 Затем диоксид углерода эталона в ионном источнике заменяют на газ образца и повторяют процедуры по 5.10.3.2. Интенсивность ионных токов эталона и образца устанавливают одинаковыми. Если образец будет отличаться от эталона по изотопному составу, то схема измерения разбалансируется, и самописец запишет линию образца. Расстояние между линиями образца и эталона пропорционально различию их изотопного состава.

Процедуру измерения изотопного состава образца и эталона повторяют 5—7 раз. При этом на ленте самописца получится

соответствующее число смещений линий образца относительно нулевой линии эталона (рисунок 3). Расстояние между линиями эталона и образца измеряют линейкой и записывают значения, выраженные в миллиметрах, в журнал, форма которого приведена в приложении А.



l_1, l_2, l_3 — расстояния между линиями образца и эталона, мм, $\delta^{13}C_{(эт-PDB)}$ – значение $\delta^{13}C$ эталона лаборатории относительно эталона PDB, ‰, $\delta^{13}C_{изм}$ – значение $\delta^{13}C$ образца относительно эталона лаборатории, ‰

Рисунок 3 — Смещение линии образца от нулевой линии эталона на самописце измерителя

5.11 Обработка результатов измерений

5.11.1 Расчет значения $\delta^{13}C$ образца относительно эталона PDB производят по [14] следующим образом. Вначале рассчитывают среднее арифметическое значение расстояния между линиями образца и эталона, используемого в лаборатории, $\bar{l}$ из n измерений по формуле

$$\bar{l} = \frac{\sum_{i=1}^{n} l_i}{n}, \qquad (5)$$

где l_i — расстояние между линиями образца и эталона лаборатории при i-м измерении, мм;

n — число измерений.

5.11.2 Далее рассчитывают значение $\delta\,^{13}C$ относительно эталона PDB по следующим формулам:

$$\delta\,^{13}C_{изм} = Kl, \qquad (6)$$

$$\delta\,^{13}C_{обр} = \delta\,^{13}C_{(эт\ PDB)} + \delta\,^{13}C_{изм}, \qquad (7)$$

где $\delta\,^{13}C_{изм}$ — значение $\delta\,^{13}C$ образца относительно эталона, используемого в лаборатории, ‰;

$\bar{l}$ — среднее арифметическое значение расстояние между линиями образца и эталона лаборатории из n измерений, мм;

K — поправочный множитель, соответствующий смещению выбранной шкалы измерителя, ‰ $мм^{-1}$;

$\delta\,^{13}C_{обр}$ — значение $\delta\,^{13}C$ образца относительно эталона PDB, ‰;

$\delta\,^{13}C_{(эт\text{-}PDB)}$ — значение $\delta\,^{13}C$ эталона лаборатории относительно эталона PDB, ‰.

Знак „плюс" или „минус" перед значением $\delta\,^{13}C_{изм}$ зависит от направления смещения линии образца от нулевой линии эталона: при смещении линии образца от нулевой линии вправо ставится знак „плюс", влево — „минус".

Примеры расчета приведены в приложении Б.

5.12 Контроль погрешности измерений

5.12.1 Оперативный контроль воспроизводимости проводят с использованием рабочих проб донных отложений перед измерением каждой серии проб путем сравнения результатов двух измерений изотопного состава углерода одной и той же пробы — $\delta_1\,^{13}C$ и $\delta_2\,^{13}C$

Оба измерения производят в один и тот же день перед серией анализов. Расхождение результатов двух измерений сравнивают с нормативом оперативного контроля воспроизводимости D_1, который рассчитывают по формуле

$$D_l = 2{,}77\sigma(\Delta) \text{ при } P = 0{,}95,\ m = 2, \qquad (8)$$

где (Δ) — показатель воспроизводимости.

5.12.2 Воспроизводимость результатов измерений изотопного состава углерода рабочей пробы донных отложений признают удовлетворительной, если выполняется условие

$$|\delta_1\,{}^{13}C - \delta_2\,{}^{13}C| < D_l = 2{,}77\sigma(\Delta). \qquad (9)$$

5.12.3 При превышении норматива оперативного контроля воспроизводимости эксперимент повторяют. При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля и устраняют их.

5.13 Оформление результатов измерений

Результаты измерений оформляют в соответствии с приложением А

6 Проведение мониторинга загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК на основе измерений изотопного состава углерода органического вещества

6.1 Обоснование использования значений изотопного состава углерода органического вещества для оценки загрязнения донных отложений

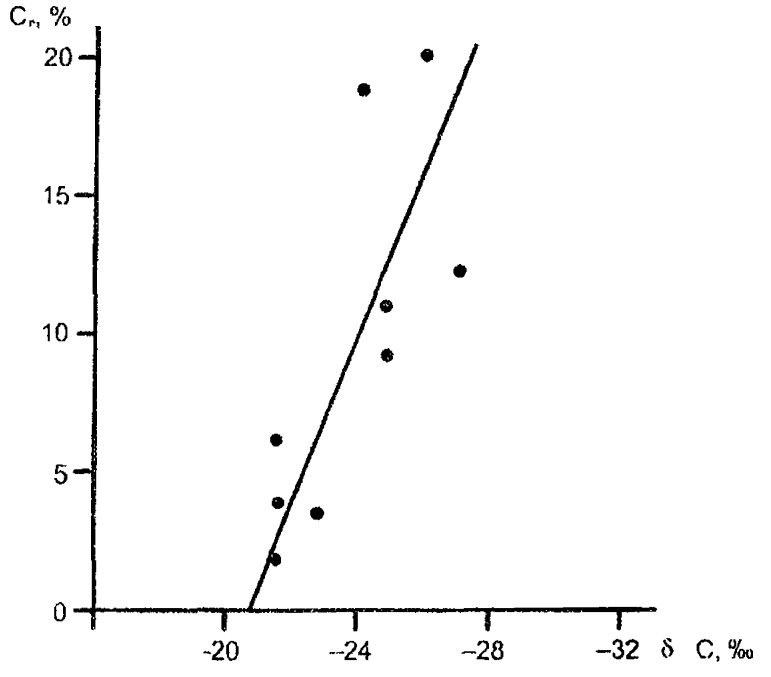
6.1.1 Сточные воды БЦБК содержат различные химические вещества, большая часть которых (примерно 60—70 %) приходится на органическую составляющую. Основными компонентами всех сточных вод БЦБК являются лигнин, волокна целлюлозы, смолистые вещества и органические кислоты, в сумме со-

ставляющие 78—84 % [15]. Содержание лигнина составляет примерно третью часть растворенных органических веществ, а вместе с продуктами его деструкции — фенолами, метанолом и серосодержащими веществами — до 40—47 %. Указанные вещества входят в группу безазотистых трудногидролизуемых органических веществ, которые оседают на дно.

6.1.2 Изотопный состав углерода лигнина, основного компонента загрязняющих донные отложения в районе БЦБК веществ, характеризуется наряду с изотопным составом углерода биогенных углеводородов самым низким содержанием тяжелого нуклида ^{13}C [16]. Относительное содержание ^{13}C закономерно возрастает в направлении углеводы + смоляные кислоты + жиры и затем — смолы + жиры + воск. Отсюда следует, что при повышении содержания лигнина в органическом веществе донных отложений последние будут иметь более легкий изотопный состав углерода.

6.1.3 Наиболее загрязненные участки донных отложений характеризуются самым большим содержанием целлюлозы и лигнино-гумусовых веществ (ЛГВ) [4]. Отношение содержания органического углерода к содержанию ЛГВ уменьшается с увеличением загрязнения донных отложений. На фоновых станциях это отношение варьирует от 5 до 10, в то время как на загрязненных участках донных отложений оно изменяется от 1,3 до 2,3 [14]. Результаты исследований, проведенных на озере Байкал в районе БЦБК лабораторией изотопного мониторинга качества вод ГХИ в 1993 и 1994 гг., показали, что изотопный состав углерода органического вещества донных отложений в значительной степени зависит от содержания в них лигнина. Обнаружена прямая связь между этими показателями в донных отложениях (рисунок 4).

6.1.4 Методика масс-спектрометрического анализа изотопного состава углерода обладает высокой чувствительностью и точностью, что позволяет улавливать его малейшие изменения. Уменьшение доли тяжелого нуклида углерода будет свидетельствовать о повышении содержания лигнина и таким образом об увеличении загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК.



$C_л$ — доля лигнина в органическом веществе донных отложений, %;
$\delta^{13}C$ — изотопный состав углерода органического вещества донных отложений, ‰

Рисунок 1 — Зависимость изотопного состава углерода органического вещества от доли лигнина в донных отложениях

Для оценки загрязнения донных отложений озера Байкал используется значение $\delta^{13}C$ древесных остатков в донных отложениях пруда-аэратора, из которого очищенные сточные воды БЦБК через глубинный рассеивающий выпуск попадают в озеро. Чем ближе значение $\delta^{13}C$ проб донных отложений, отобранных на определенном участке озера, к $\delta^{13}C$ древесных остатков пруда-аэратора, тем сильнее загрязнение этого участка промышленными сточными водами БЦБК.

6.1.5 Исследования, проведенные в течение двух лет (1993 и 1994 гг.), показали, что значения $\delta^{13}C$ древесных остатков из пруда-аэратора БЦБК варьировали в узком диапазоне, изменяясь от минус 27,2 до минус 26,8 ‰, среднее значение $\delta^{13}C$ для 12 проб составило минус 27,0 ‰.

Таким образом, изучение изотопного состава углерода донных отложений озера Байкал позволяет проследить направление миграции и места преимущественной аккумуляции взвешенных антропогенных веществ, а также оценить масштабы загрязнения донных отложений сточными водами БЦБК.

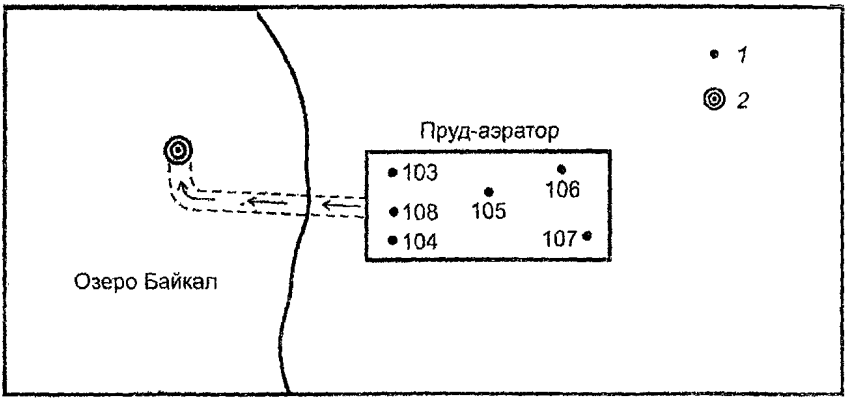
6.2 Схема и периодичность отбора проб из пруда-аэратора

6.2.1 Пробы донных отложений из пруда аэратора, отбирают по 5.9.1.1 и высушивают на воздухе. Затем из каждой пробы выбирают пинцетом остатки древесных волокон, высушивают их в течение одних суток в сушильном шкафу при температуре 105 °С и помещают в бумажные маркированные пакеты. Пробы хранят в сухом прохладном месте.

6.2.2 Подготовку проб древесных волокон к изотопному анализу углерода осуществляют по 5.9.2, измерение изотопного состава — по 5.10.3.

Пробы донных отложений из пруда-аэратора отбирают согласно схеме отбора проб донных отложений (рисунок 5).

6.2.3 Периодичность проверки изотопного состава углерода древесных остатков донных отложений пруда-аэратора соответ-



1 — расположение и номер станций отбора пробы; *2* — глубоководный выпуск сточных вод

Рисунок 5 — Схема отбора проб донных отложений из пруда-аэратора

ствует периодичности проведения специальных исследований и осуществляется не реже 1 раза в год. Изотопный состав углерода древесных остатков донных отложений пруда аэратора определяется составом углерода деревьев, используемых в целлюлозно-бумажном производстве. Поэтому при смене источника исходного древесного сырья следует провести дополнительные контрольные исследования изотопного состава углерода органического вещества донных отложений пруда-аэратора.

6.3 Организация и проведение мониторинга донных отложений озера Байкал в районе БЦБК на основе измерений изотопного состава углерода

6.3.1 Расположение пунктов наблюдений, створов и станций устанавливают в соответствии с [17].

Периодичность исследований изотопного состава углерода органического вещества донных отложений составляет 1 раз в год.

6.3.2 Важной процедурой изотопного мониторинга является определение мест расположения фоновых станций, а также периодичности отбора проб из источника антропогенного воздействия, в данном случае из пруда-аэратора.

В качестве фоновых для изотопного мониторинга устанавливаются станции с наименьшим содержанием лигнина в донных отложениях, не превышающим 1 % массы сухого остатка. Отбор проб донных отложений на фоновых станциях осуществляют одновременно с проведением изотопного мониторинга.

6.3.3 Пробы донных отложений из пруда-аэратора в первый год организации изотопного мониторинга отбирают 1 раз в квартал согласно схеме на рисунке 5. В последующие годы эта периодичность может быть сокращена до 1 раза в год, если флуктуации изотопного состава углерода древесных остатков не будут превышать погрешности изотопного анализа по 5.2.

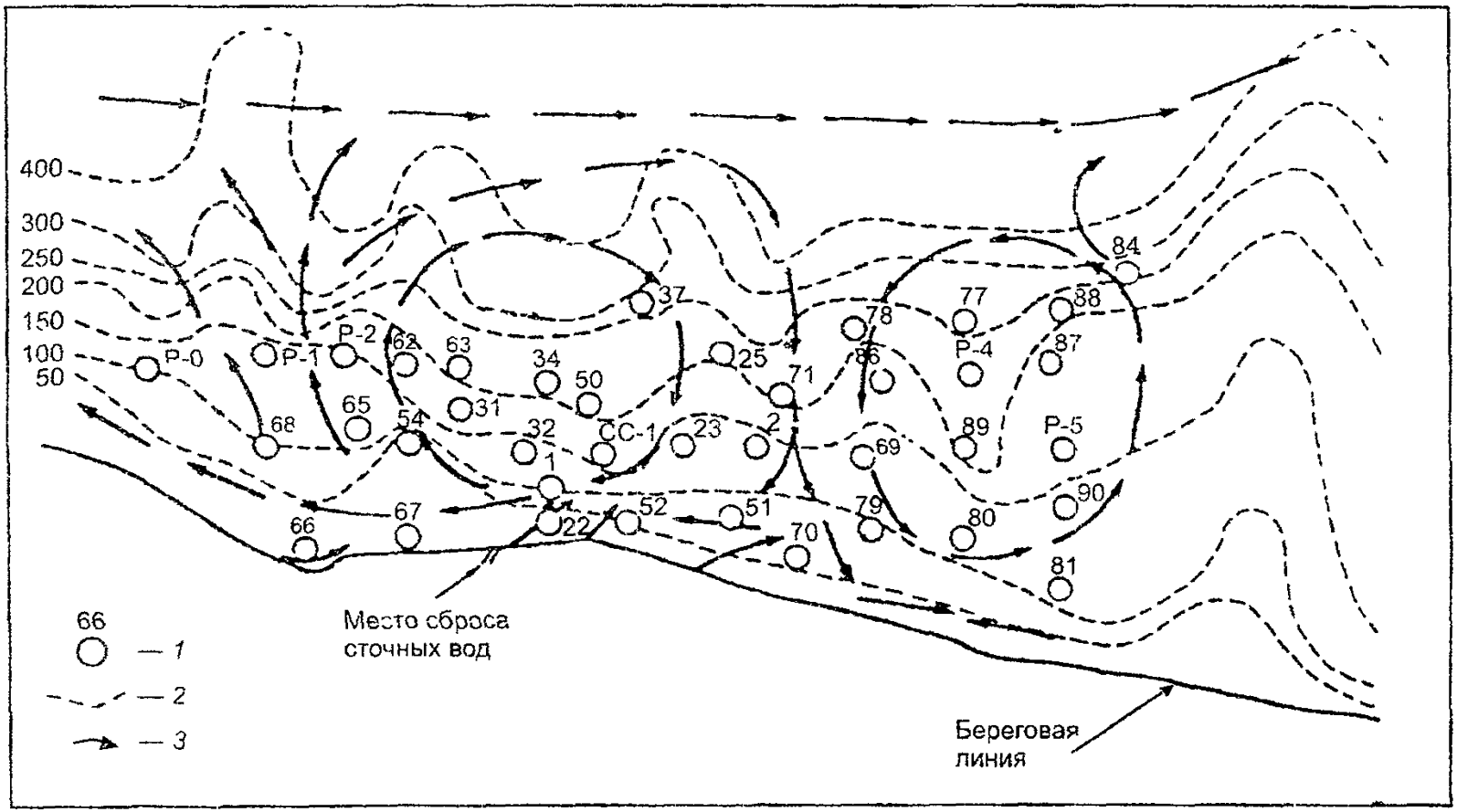
При изменении технологии производства целлюлозы или смене источника основного сырья обязательно проводят контрольные измерения изотопного состава углерода древесных остатков из донных отложений пруда-аэратора.

6.3.4 Внедрение изотопного мониторинга донных отложений озера Байкал в районе БЦБК на сети Росгидромета предполагает следующий порядок работ. Байкальский ЦГМС организует отбор и первичную подготовку проб донных отложений на станциях наблюдений в соответствии с картой-схемой станций отбора проб донных отложений (рисунок 6) по 5.9.1 и из пруда-аэратора по 6.2. Маркированные пробы высылаются в ГХИ, где в лаборатории изотопного мониторинга качества вод проводится измерение изотопного состава углерода органического вещества донных отложений, интерпретация полученных результатов и выдается заключение о загрязнении донных отложений промышленными сточными водами БЦБК. Заключение с подробным описанием и картами с нанесенными зонами загрязнения донных отложений представляются в установленном порядке в соответствующие инстанции для включения в ежегодные обзоры состояния озера Байкал и принятия необходимых природоохранных мероприятий.

6.4 Оценка загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК

6.4.1 Для оценки загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК необходимо прежде всего установить фоновые значения изотопного состава углерода органического вещества. Фоновые значения изотопного состава углерода органического вещества донных отложений устанавливают на основе анализа распределения $\delta\ ^{13}C_{обр}$, полученного в результате предварительного обследования района БЦБК. В качестве фонового выбирают среднее значение $\delta\ ^{13}C_{обр}$ из трех определений и более в пробах с наименьшим содержанием лигнина, не превышающим 1 % массы сухого остатка. По результатам исследований, проведенных в 1993 и 1994 гг. в районе БЦБК, фоновое значение $\delta\ ^{13}C_{фон}$ составило минус 21,5 ‰. Определение изотопного состава углерода $\delta\ ^{13}C$ проводилось изложенным выше методом.

6.4.2 Для оценки присутствия в донных отложениях озера антропогенного органического вещества принимают средние значения изотопного состава древесных остатков из проб донных отложений пруда-аэратора, отобранных по схеме на рисунке 5.



1 — расположение и номер станций отбора проб, *2* — изобаты, *3* — циркуляция течений

Рисунок 6 — Карта-схема расположения станций отбора проб донных отложений озера Байкал в районе БЦБК

По данным исследований, проведенным в 1993 и 1994 гг., это значение составило минус 27,0 ‰.

6.4.3 Загрязнение донных отложений озера Байкал промышленными сточными водами БЦБК оценивают следующим образом. На основе измеренных значений $\delta\,^{13}C$ органического вещества донных отложений рассчитывают долю содержания антропогенного органического вещества по формуле

$$A = \frac{\delta\,^{13}C_{фон} - \delta\,^{13}C_{обр}}{\delta\,^{13}C_{фон} - \delta\,^{13}C_{ист}}\ 100\ \%, \qquad (10)$$

где A — доля содержания антропогенного органического вещества в донных отложениях, %;

$\delta\,^{13}C_{фон}$ — среднее фоновое значение $\delta\,^{13}C$ органического вещества донных отложений, ‰;

$\delta\,^{13}C_{ист}$ — среднее значение $\delta\,^{13}C$ органического вещества в источнике загрязнения (древесные остатки донных отложений пруда-аэратора), ‰;

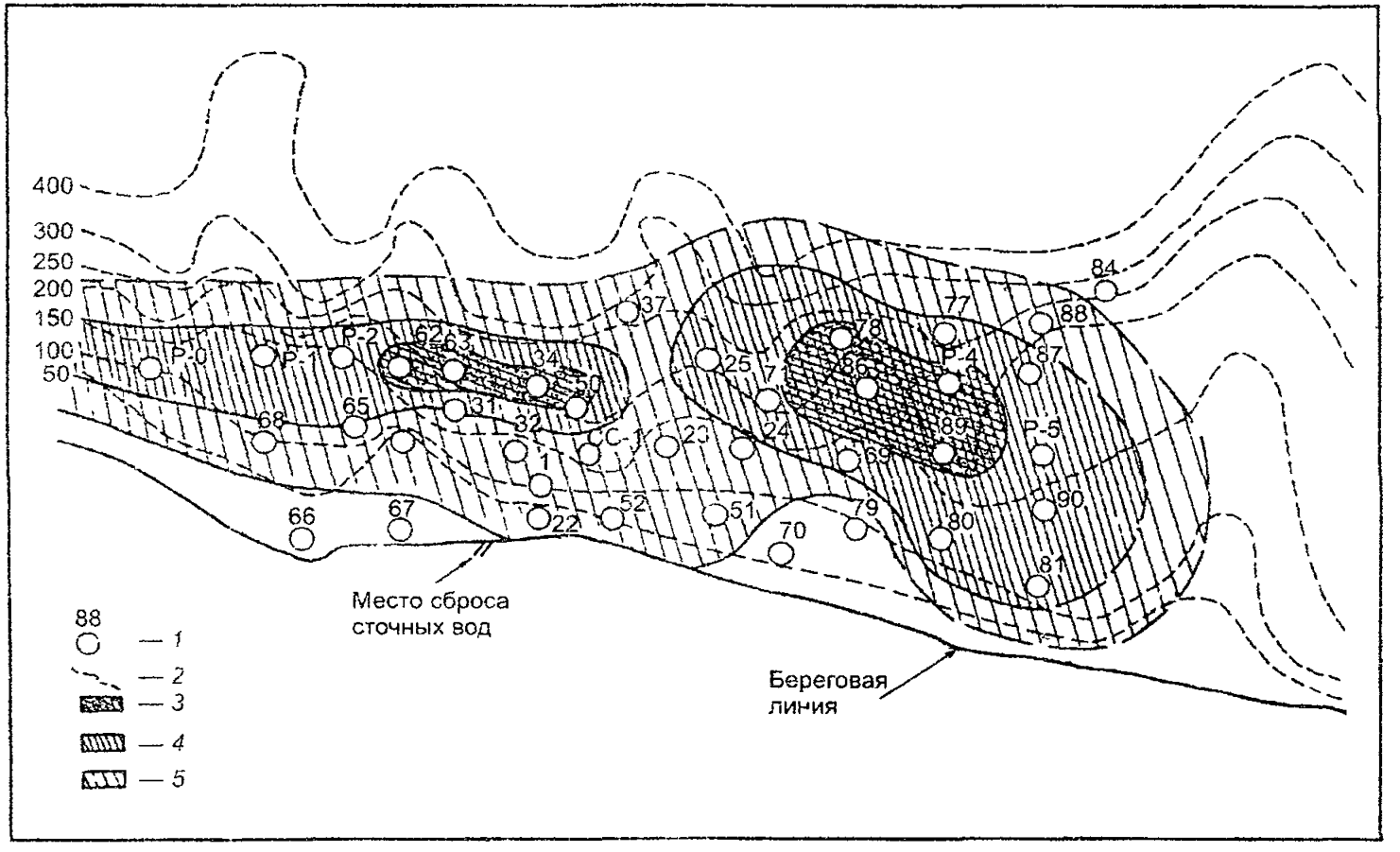
$\delta\,^{13}C_{обр}$ — значение $\delta\,^{13}C$ органического вещества в образце донных отложений, ‰.

6.4.4 На основании рассчитанных значений показателя A определяют уровень и зону загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК различных участков озера Байкал в соответствии с таблицей 2.

Результаты расчетов записывают в журнал, форма которого приведена в приложении В.

Примеры расчета приведены в приложении Г.

6.4.5 Оконтуривание зон загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК осуществляют по распределению значений изотопного состава углерода органического вещества. Для этого на карту-схему наносят соответствующие значения $\delta\,^{13}C_{обр}$ и проводят изолинии с шагом 0,5 ‰ по [18]. Для каждой изолинии изотопного состава углерода рассчитывают долю содержания антропогенного органического вещества в процентах по формуле (10). Сопоставляя полученные значения A с приведенными в таблице 2, определяют зону загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК как показано на рисунке 7.



1 — расположение и номер станций отбора проб, *2* — изобаты, *3* — зона загрязнения II *1* — зона загрязнения III, *5* — зона загрязнения IV

Рисунок 7 — Карта-схема расположения зон загрязнения донных отложений озера Байкал промышленными сточными водами БЦБК, установленных по изотопному составу углерода

Таблица 2 — Классификация зон загрязнения донных отложений озера Байкал промышленными сточными водами БЦБК в зависимости от доли содержания в них антропогенного органического вещества

Зона загрязнения	Загрязнение донных отложений	Доля содержания антропогенного органического вещества, %
I	Исключительно сильное	От 96 до 100
II	Сильное	От 51 до 95
III	Умеренное	От 22 до 50
IV	Слабое	От 3 до 21

6.4 6 Рассчитывают площадь выявленных зон загрязнения донных отложений озера Байкал промышленными сточными водами БЦБК в зависимости от содержания антропогенного органического вещества по [18]. Полученные результаты записывают в журнал, форма которого, а также примеры расчета приведены в приложении Д.

Приложение А

(рекомендуемое)

Форма журнала записи результатов измерений изотопного состава углерода органического вещества в донных отложениях

Дата отбора проб	Номер станции	Дата измерения	Расстояние между линией эталона и линией образца, мм		Поправочный множитель K, ‰ мм$^{-1}$	Значение изотопного состава углерода образца относительно эталона лаборатории $\delta\,^{13}C_{изм}$, ‰	Значение изотопного состава углерода образца относительно эталона PDB $\delta\,^{13}C_{обр}$, ‰	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D_i
			Измеренное значение	Среднее арифметическое значение				
	1		l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = l_5 = l_6 = l_7 =					
	1 (повторное измерение)		l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = l_5 = l_6 = l_7 =					
	2		l_1 = l_2 = l_3 = l_4 = l_5 = l_6 = l_7 =					

Приложение Б

(справочное)

Примеры расчета изотопного состава углерода органического вещества

Пример Б.1 — Измеренные на ленте самописца расстояния между линиями образца № 1 и эталона составили. $l_1 = 16$ мм, $l_2 = 16$ мм, $l_3 = 12$ мм, $l_4 = 14$ мм, $l_5 = 14$ мм Находим по формуле (5) среднее значение:

$$\bar{l} = \frac{16 + 16 + 12 + 14 + 14}{5} = 14{,}4 \text{ (мм)}.$$

Измерения были выполнены на измерителе по шкале с диапазоном 30 ‰ с соответствующим поправочным множителем K, равным 0,12 ‰ мм$^{-1}$.

Рассчитываем значение $\delta\,^{13}C$ образца № 1 относительно эталона лаборатории по формуле (6)

$$\delta\,^{13}C_{изм} = K\bar{l} = 0{,}12 \cdot 14{,}4 = 1{,}72 \text{ (‰)}$$

Поскольку на ленте самописца линии образца расположены справа от нулевой линии эталона, значение $\delta\,^{13}C_{изм}$ принимаем как положительное: $\delta\,^{13}C_{изм} = 1{,}72$ ‰

Далее рассчитываем значение $\delta\,^{13}C$ образца № 1 относительно эталона PDB по формуле (7). Эталон PF1 (полиэтиленовая пленка), использованный в лаборатории изотопного мониторинга качества вод для данного образца, имеет значение $\delta\,^{13}C$ относительно эталона PDB, равное минус 28,2 ‰. Отсюда

$$\delta\,^{13}C_{обр} = -28{,}2 + 1{,}72 = -26{,}48 \text{ (‰)}$$

Полученное значение изотопного состава углерода означает дефицит нуклида ^{13}C у образца № 1 по сравнению с эталоном PDB.

Пример Б.2 — На масс-спектрометре сделано 7 измерений образца № 2 и соответственно эталона. Расстояния между линиями образца и эталона составили: $l_1 = 62$ мм, $l_2 = 65$ мм, $l_3 = 65$ мм, $l_4 = 62$ мм, $l_5 = 65$ мм, $l_6 = 65$ мм, $l_7 = 61$ мм. Линии образца смещены влево от линии эталона. Производим расчеты по формулам (5)—(7):

$$\bar{l} = \frac{62 + 65 + 65 + 62 + 65 + 65 + 61}{7} = 63{,}37 \text{ (мм)},$$

$$\delta\,^{13}C_{изм} = 0{,}12 \cdot 63{,}37 = -7{,}63 \text{ (‰)},$$

$$\delta\,^{13}C_{обр} = -28{,}2 + (-7{,}63) = -35{,}83 \text{ (‰)}.$$

Полученное значение изотопного состава углерода образца № 2 также означает дефицит нуклида ^{13}C по сравнению с эталоном PDB.

Пример Б.3 — На масс-спектрометре сделано 5 измерений образца № 3 донных отложений и соответственно эталона. В качестве эталона в лаборатории использован карбонат кальция с изотопным составом углерода, равным минус 10,3 ‰ относительно эталона PDB. Расстояния между линиями образца и эталона на ленте самописца составили: $l_1 = 56$ мм, $l_2 = 58$ мм, $l_3 = 56$ мм, $l_4 = 58$ мм, $l_5 = 58$ мм. Смещение линии образца от нулевой линии эталона получено по шкале измерителя с диапазоном 50 ‰ с поправочным множителем $K = 0{,}2$ ‰ мм$^{-1}$. Линия образца на ленте самописца смещена вправо от нулевой линии эталона. Далее проводим вычисления по формулам (5)—(7):

$$\bar{l} = \frac{56 + 58 + 56 + 58 + 58}{5} = 57{,}2 \text{ (мм)},$$

$$\delta\,^{13}C_{изм} = 0{,}2 \cdot 57{,}2 = 11{,}44 \text{ (‰)},$$

$$\delta\,^{13}C_{обр} = -10{,}3 + 11{,}44 = 1{,}14 \text{ (‰)}.$$

Полученный результат означает, что образец № 3 имеет избыток нуклида ^{13}C по сравнению с эталоном PDB.

Приложение В

(рекомендуемое)

Форма журнала записи результатов расчета для оценки загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК

Дата отбора проб	Номер станции	Значение изотопного состава углерода органического вещества $\delta\,^{13}C_{обр}$, ‰	Среднее фоновое значение изотопного состава углерода органического вещества $\delta\,^{13}C_{фон}$, ‰	Среднее значение изотопного состава углерода органического вещества пруда-аэратора $\delta\,^{13}C_{исг}$, ‰	Доля содержания антропогенного органического вещества A, %	Загрязнение донных отложений

Приложение Г

(справочное)

Примеры расчета для оценки загрязнения донных отложений промышленными сточными водами БЦБК

Пример Г.1 — На станции № 1 озера Байкал в районе БЦБК изотопный состав углерода органического вещества донных отложений составил минус 24,0 ‰. По формуле (10) рассчитываем долю содержания антропогенного органического вещества

$$A = \frac{-21{,}5 - (-24{,}0)}{-21{,}5 - (-27{,}0)} \; 100 = \frac{2{,}5}{5{,}5} \; 100 = 45 \; (\%).$$

Таким образом, доля антропогенного органического вещества в данной точке отбора проб составляет 45 % Согласно классификации в таблице 2, донные отложения на данном участке подвержены умеренному загрязнению сточными водами БЦБК (зона III)

Пример Г.2 — Изотопный состав углерода органического вещества донных отложений на станции № 2 составил минус 25,66 ‰. Рассчитываем по формуле (9) долю содержания антропогенного органического вещества

$$A = \frac{-21{,}5 + 25{,}66}{-21{,}5 + 27{,}0} \; 100 = \frac{4{,}16}{5{,}50} \; 100 = 78 \; (\%)$$

Доля антропогенного органического вещества в донных отложениях на этой станции составила 78 %, что соответствует сильному загрязнению (зона II)

Пример Г 3 — Изотопный состав углерода органического вещества донных отложений, отобранных на станции № 3, оказался равным минус 22,8 ‰ Рассчитанная по формуле (10) доля

содержания антропогенного органического вещества в донных отложениях составила 12 % В соответствии с классификацией в таблице 2 данный участок. подвержен слабому загрязнению промышленными сточными водами БЦБК (зона IV)

Приложение Д

(справочное)

Форма журнала записи результатов расчета для оконтуривания загрязненных участков донных отложений и пример его заполнения

Дата отбора проб — 25 августа 1993 г.

Диапазон изменения изотопного состава углерода $\delta\,^{13}C$, ‰	Значения изолиний изотопного состава углерода $\delta\,^{13}C$, ‰	Среднее фоновое значение изотопного состава углерода органического вещества $\delta\,^{13}C_{фон}$, ‰	Среднее значение изотопного состава углерода органического вещества пруда-аэратора $\delta\,^{13}C_{дет}$, ‰	Доля содержания антропогенного органического вещества A %	Зона загрязнения	Площадь зоны загрязнения, км^2			
						I	II	III	IV
От −21,45 до −25,66	−22,0	−21,5	−27,0	9	IV	Нет	2,0	3,0	10,0
	−22,5			18	IV				
	−23,0			27	III				
	−23,5			36	III				
	−24,0			45	III				
	−24,5			54	II				
	−25,0			64	II				
	−25,5			72	II				

Таким образом, участок донных отложений, оконтуренный изолиниями с $\delta^{13}C$ минус 22,0 ‰ и минус 22,5 ‰, находится в зоне IV и подвержен слабому загрязнению промышленными сточными водами БЦБК, участок, оконтуренный изолиниями с $\delta^{13}C$ минус 23,0 ‰ и минус 24,0 ‰ — в зоне III с умеренным загрязнением; участок, оконтуренный изолиниями с $\delta^{13}C$ минус 24,5 ‰ и минус 25,5 ‰, подвержен сильному загрязнению сточными водами, соответствующему зоне II. Зон с исключительно сильным загрязнением донных отложений промышленными сточными водами БЦБК в данный период времени не обнаружено

Приложение Е

(справочное)

Библиография

1 Химический состав сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината (БЦБК) / Л. И. Номикос, Т. Л. Панкова, Т. П. Чурилова и др. // Гидрохимические материалы. — Л., 1979. — Т. 7. — С. 84—94.

2 Козлова А. Я., Суходолова В. В., Номикос Л. И. Изменение химического и микробиологического состава поверхностного слоя донных отложений оз. Байкал под влиянием стоков Байкальского целлюлозного завода (БЦЗ) // Гидрохимические материалы. — Л., 1975. — Т. 4. — С. 53—58.

3 Методические рекомендации. Организация и проведение изотопного мониторинга источников и факторов загрязнения поверхностных вод суши углерод- и серосодержащими соединениями. — Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ЦНТИ, 1995. — 95 с.

4 Мониторинг состояния озера Байкал / Под ред. Ю. А. Израэля, Ю. А. Анохина. — Л.: Гидрометеоиздат, 1991. — 261 с.

5 Зенин А. А., Белоусова Н. В. Гидрохимический словарь — Л.: Гидрометеоиздат, 1986. — 238 с.

6 Химия. Большой энциклопедический словарь. — М.: Научное изд-во „Большая Российская энциклопедия", 1998. — 792 с.

7 Галимов Э. М. Геохимия стабильных изотопов углерода. — М.: Недра, 1968. — 226 с.

8 Крейг Г. Геохимия стабильных изотопов углерода // Изотопы в геологии. — М.. ИЛ, 1954. — С. 440—494.

9 Есиков А. Д. Масс-спектрометрический анализ природных вод. — М.: Недра, 1980. — 203 с.

10 Охрана труда в научных учреждениях Академии наук СССР. — М., 1972. — 576 с.

11 Правила по технике безопасности при производстве наблюдений и работ на сети Госкомгидромета. — Л.: Гидрометеоиздат, 1983. — 317 с.

12 Типовая инструкция по технике безопасности для гидрохимических лабораторий служб Роскомвода. — М., 1995. — 116 с.

13 Федоров Ю. А. Методические указания по масс-спектрометрическому определению изотопного состава углерода нефтепродуктов в водах. — Ростов-на-Дону: Изд-во ГХИ, 1990. — 17 с.

14 Прилуцкий Р. Е. Совершенствование метода малых вариаций в масс-спектрометрическом анализе изотопного состава легких элементов для геохимических целей. — М.: Изд-во ГЕОХИ АН СССР, 1983. — 23 с.

15 Номикос Л. И., Панкова Т. Л. Химический состав сточных вод Байкальского целлюлозно-бумажного комбината // Гидрохимические материалы. — Л., 1984. — Т. 10. — С. 3—12.

16 Федоров Ю. А., Тамбиева Н. С., Предеина Л. М. Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат и его роль в загрязнении органическим веществом донных отложении оз. Байкал (по изотопному составу углерода и содержанию метана) // Тез. докл. VI школы-семинара „Современные проблемы фундаментостроения и охраны геологической среды". — Ростов-на-Дону, 1996. — С. 38—39.

17 РД 52.24.309—92. Методические указания. Охрана природы. Гидросфера. Организация и проведение режимных наблюдений за загрязнением поверхностных вод суши на сети Росгидромета. — СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. — 67 с.

18 Михайлов А. Е. Структурная геология и геологическое картирование. — М.: Недра, 1984. — 453 с.

Лист регистрации изменений РД 52.24.626—2001

Номер изменения	Номер страницы				Номер документа	Подпись	Дата внесения изменения	Дата введения изменения
	измененной	замененной	новой	аннулированной				

Руководящий документ

РД 52.24.626—2001

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Мониторинг загрязнения донных отложений промышленными сточными водами байкальского целлюлозно-бумажного комбината. Методика выполнения измерений изотопного состава углерода органического вещества методом масс-спектрометрического анализа

Редактор *А. К Орлова*. Технический редактор *Н Ф Грачева*.
Корректор *И А Краинева*

ЛР № 020228 от 10 11 96 г.

Подписано в печать 23.10 02. Формат 60 × 84 1/16. Бумага офсетная Печать офсетная Печ л 3. Усл печ л. 2,79 Уч -изд л 2,76 Тираж 150 экз. Индекс 142/01.

Гидрометеоиздат 199397, Санкт-Петербург, ул Беринга, д 38.

gost.e-ecolog.ru