

На правах рукописи

Медимнов Алексей Валентинович

**ОЗОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД КОНТРОЛЯ
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
В ПРЕСНОВОДНЫХ ВОДОЕМАХ**

05.11.13 – Приборы и методы контроля
природной среды, веществ, материалов и изделий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург
2013

Работа выполнена на кафедре инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)

Научный руководитель –
доктор технических наук, профессор Воронцов А.М.

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Бегунов Александр Андреевич,
главный метролог Всероссийского научно-исследовательского института жиров.

доктор химических наук, профессор Ивахнюк Григорий Константинович, заведующий кафедрой инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

Ведущая организация – закрытое акционерное общество, научно-производственное объединение «Гранит-НЭМП» (г. Санкт-Петербург)

Защита диссертации состоится 20 февраля 2013 г. в 14 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.09 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина).

Автореферат разослан «18» января 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.238.09

Садыкова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Оценка негативного воздействия антропогенных загрязняющих веществ на водные экосистемы может быть корректной лишь при рассмотрении всех химических, биохимических и физико-химических процессов, в которых участвуют как потенциально опасные соединения-поллютанты, так и соединения биогенного происхождения, обладающие биопротекторными свойствами, например фульвокислоты и гуминовые кислоты. Процессы перераспределения вещества между водной средой и донными отложениями (ДО) при промерзании водоема – один из механизмов самоочищения водных объектов. Нами выдвинуто предположение, что влекаемые фронтом образующегося льда примеси могут поступать в межчастичные поры донных осадков, где максимально интенсивна биологическая деструкция, то есть, действует особый механизм депонирования растворимых примесей водной среды небольших водоемов в их ДО. Для количественной оценки массопереноса органических веществ (ОВ) необходимы анализаторы, основанные на неспецифических методах контроля вещества по интегральным показателям.

В этом случае существующие методы контроля ОВ в промерзающих пресноводных водоемах не всегда позволяют корректно и быстро оценить их ассимилирующую способность по отношению к загрязняющим веществам органического происхождения, а для прогнозирования состояния этих водоемов необходимо учитывать эффекты концентрирования растворенных органических веществ (РОВ) при их промерзании.

Проблема корректного определения содержания органического вещества обусловлена тем, что оно представляет собой сложную смесь соединений. Для анализа проб воды и донных осадков необходимо применять различные методы, требующие токсичных реагентов и обладающие различными аналитическими параметрами. Сами пробы имеют набор мешающих факторов (неорганический углерод, неорганические восстановители, хлориды). Существующий озонохемилюминесцентный (ОХЛ) метод позволяет экспрессно и без предварительной пробоподготовки косвенно измерить концентрацию ОВ в природных водах и во льду по интенсивности хемилюминесценции, возникающей при окислении ОВ озоном (Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Мелентьев К.В. 1996; Пацовский А.П.

2002). Но для контроля распределения ОВ в водных объектах необходимо также измерение ОВ в ДО при помощи той же измеряемой величины.

Таким образом, возникает потребность в методе, позволяющем определить коэффициенты распределения ОВ между различными фазами водного объекта при различных условиях процесса ледообразования, и подтвердить справедливость высказанного предположения о механизме депонирования органического вещества донными отложениями неглубоких пресноводных водоемов. Метод должен быть экспрессным, что позволит использовать его на начальных этапах системы скрининга.

Целью диссертационной работы является создание метода контроля содержания органического вещества, одновременно применимого к различным природным гетерофазным системам, в частности к системе вода-лед-донный осадок.

Для достижения данной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- Разработать метод экспресс-контроля содержания органического вещества твердофазных систем объединенный единой промежуточной величиной измерения с существующим методом контроля растворенных органических веществ жидкофазных систем;
- Создать экспериментальную установку для осуществления измерения концентрации органического вещества в твердофазных природных системах;
- Определить при помощи математического моделирования комплекс показателей процесса ОХЛ в твердофазных системах, обеспечивающих максимальное значение аналитического сигнала и минимальное время измерения при допустимом уровне погрешности;
- Исследовать возможность определения качественных характеристик ОВ твердофазных проб при помощи созданного метода;
- Провести модельные и натурные эксперименты по исследованию процесса перераспределения растворенного органического вещества в системе «лед-вода-донный осадок» при помощи созданного метода.

Объект данного исследования – методы и средства контроля ОВ в гетерофазных природных системах.

Предмет исследования – информационное, инструментальное и методическое обеспечение ОХЛ метода контроля перераспределения ОВ в водоеме.

Методы исследования. Исследование базируется на методе люминесцентного контроля природных экосистем, методах молекулярной абсорбционной фотометрии, методах математического и физического моделирования с применением прикладных программных пакетов, методах регрессионного и корреляционного анализа.

Новые научные результаты:

1. Предложен ОХЛ экспресс-метод контроля распределения органических соединений в гетерофазных природных системах. *Новизна* заключается в применении единой промежуточной величины измерения, объединяющей методы для жидкой и твердой фазы.

2. Предложен ОХЛ экспресс-метод определения константы скорости озонлиза органических соединений твердофазных проб. *Новизна* заключается в модификации существующего метода логарифмической экстраполяции и его применении к результатам ОХЛ анализа твердых мелкодисперсных проб ДО.

3. Определен комплекс показателей, характеризующий процесс озонлиза ОВ твердых мелкодисперсных проб позволивший получить максимальное значение аналитического сигнала и минимальное время измерения при допустимом уровне погрешности. *Новизна* заключается в том, что впервые определенный комплекс показателей позволил получить максимальное значение аналитического сигнала при ОХЛ анализе.

Практические результаты:

1. При помощи ОХЛ экспресс-метода проведена оценка содержания органических веществ в донных осадках, свободная от влияния таких мешающих факторов как органические восстановители а так же присутствие хлоридов и карбонатов.

2. По изменению константы скорости озонлиза органических соединений донных осадков сделано заключение об изменениях в соотношении содержаний легко- и трудноокисляемых органических примесей и, соответственно, об изменении уровня антропогенной нагрузки.

3. На основании физического моделирования и по результатам натурных исследований в системе Суздальских озер показано, что при выполнении условий направленной кристаллизации при ледообразовании реализуется механизм самоочищения пресноводных промерзающих непроточных водоемов, основанный на транспорте фронтом кристаллизации

растворимых примесей из водной среды в объем пор донного осадка. Для данного водного объекта подобные результаты получены впервые.

4. С помощью нового озонохемилюминесцентного метода сделан вывод, о том что, если между моментом нелегальной эмиссии загрязняющего вещества в водоем и моментом начала поиска этого вещества с целью его экспертно-криминалистического исследования происходило замерзание и оттаивание водоема, то обнаружить вещества химического следа максимально вероятно в пробах донного осадка, что важно учитывать при проведении эколого-криминалистических экспертиз.

5. Приборы, разработанные на базе метода, позволили обеспечить контроль антропогенной нагрузки на донные отложения в составе первой в мире обсерватории экологической безопасности Желтого моря.

Личный вклад автора состоит в следующем:

- постановка задач при выполнении этапов диссертационного исследования;
- постановка и проведение экспериментов по изучению метрологических характеристик экспериментальной установки и параметров проведения эксперимента;
- постановка и выполнение лабораторных экспериментов по изучению явления ХЛ, возникающего при озонолизе водной пробы;
- постановка и проведение натурных исследований ОХЛ метода в системе Суздальских озер;
- обработка результатов экспериментов, получение математических моделей и зависимостей.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Озонохемилюминесцентный метод контроля суммарного содержания органического вещества в донных осадках, позволяющий при помощи единой величины измерения с существующим озонохемилюминесцентным методом контроля растворенных органических веществ природных вод, проконтролировать перераспределение органического вещества в пресноводных водоемах.

2. Комплекс показателей, характеризующий процесс озонолиза ОВ твердых мелкодисперсных проб позволивший получить максимальное значение аналитического сигнала и минимальное время измерения при допустимом уровне погрешности.

3. Кинетические характеристики реакции озонлиза органических веществ донных отложений зависят от степени антропогенной нагрузки (загрязненности нефтепродуктами) на водные объекты.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях (из них 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, 2 статьи в иных изданиях) и 4 материалах конференций. Результаты исследований докладывались на Всероссийской конференции «Аналитические приборы» (2008, Санкт-Петербург, Россия); Международном форуме «Безопасность портов и транспортных комплексов» (2008г, Санкт-Петербург, Россия); Международной конференции «Правовые проблемы охраны окружающей среды», (2008г, Санкт-Петербург-Луга, Россия). Основные результаты диссертации использованы в деятельности Института Океанографического приборостроения Академии наук провинции Шаньдун, КНР, о чем имеется соответствующий акт внедрения.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, аналитического обзора, четырех глав, выводов, списка литературы. Работа изложена на 157 страницах машинописного текста, включая 31 рисунок, 18 таблиц и список использованной литературы (113 наименований).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы, содержится формулировка проблемы корректного определения содержания органического вещества (ОВ) в различных компонентах пресноводной экосистемы.

После приведенного в **первой главе** анализа существующих методов измерения концентрации ОВ в воде, льду и донных осадках (перманганатное и бихроматное окисление, спектроскопические методы, оксидометрический метод, метод сухого сжигания) мы видим, что при попытке проконтролировать перераспределение содержания ОВ в различных компонентах водных экосистем при их помощи мы неизбежно столкнемся с одной из следующих проблем: большая (часы) длительность анализа, токсичные отходы анализа (что особенно значимо при массовых анализах), необходимость сопоставления данных, полученных при измерении различных величин. Это подтверждает актуальность поставленной в нашем исследовании задачи.

Известен ОХЛ метод контроля РОВ в природных водах. ОХЛ метод основывается на явлении хемилюминесценции, возникающей в водной пробе при взаимодействии органических соединений с озоном. При смешении потока жидкой пробы с потоком озоновоздушной смеси в озонолитической ячейке возникает хемилюминесценция, интенсивность которой измеряется фотоэлектронным умножителем. Электрический сигнал фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) зависит от содержания окисляемых озоном органических соединений в пробе воды и пропорционален интенсивности света. Он регистрируется самописцем или компьютером. Данный метод экспрессен, безреагентен, безотходен и может быть автоматизирован.

Для контроля распределения ОВ в системе лед-вода-ДО в дополнение к существующему ОХЛ методу контроля РОВ в природных водах необходимо создание ОХЛ метода для контроля ОВ в ДО, основанного на измерении аналогичной величины – интенсивности ОХЛ. Однако для реализации аналитического процесса с твердыми мелкодисперсными пробами ДО потребуется совершенно иная, оригинальная конструкция озонолитического реактора и специальная кювета для твердых, мелкодисперсных проб.

Во второй главе приводится обоснование выбора измеряемой величины – количества фототока, зависящей от интенсивности ОХЛ. Показано, что ОХЛ напрямую связана с количественными и качественными характеристиками ОВ водной экосистемы. На любое значимое антропогенное воздействие сообщество водорослей и сопутствующих бактерий, обитающих в водоеме, через несколько минут отвечает изменением своего метаболизма, а, следовательно и изменением характеристик РОВ. Таким образом хемилюминесценция, возникающая при окислении ОВ озоном, является надежным показателем состояния водных объектов.

Принцип предлагаемого в данной работе ОХЛ метода измерения концентрации ОВ в ДО основан на тех же закономерностях озонолиза органического вещества, что и для озонолиза РОВ в водных пробах. Различие заключается в том, что при анализе пробы ДО озоном окисляется неподвижная навеска пробы, находящаяся в озонолитическом реакторе. В результате проведения измерения концентрации ОВ в пробе ДО при помощи предложенного ОХЛ метода мы получаем графическую зависимость интенсивности тока, получаемого с ФЭУ от времени, кривую дожигания, изображенную на рисунке 1.

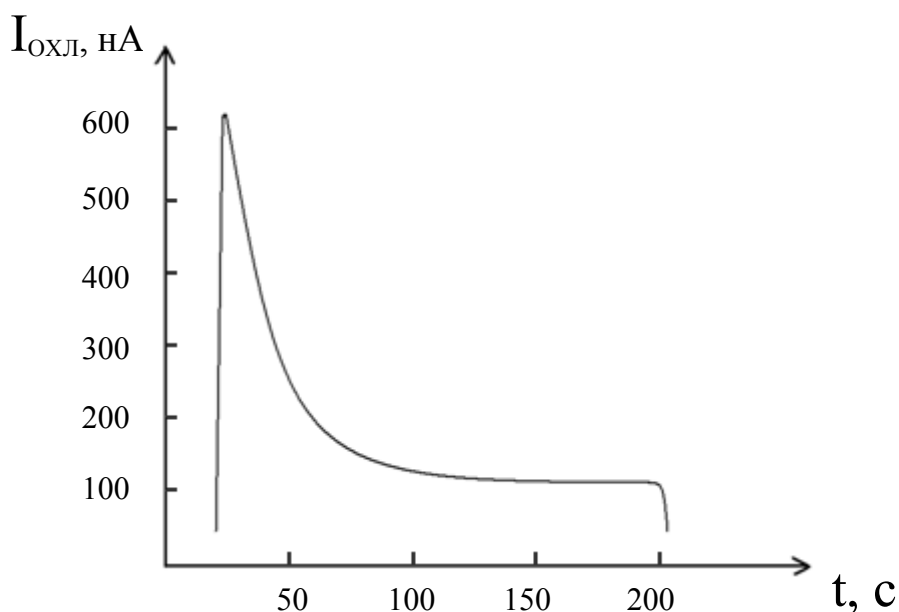


Рисунок 1 – Типичная кривая зависимости интенсивности озонхемилюминесценции от времени при обработке пробы донного осадка потоком озона

Количественное содержание органических соединений в пробе пропорционально площади фигуры, ограничиваемой кривой дожигания. Для определения конкретных значений процентного содержания органических соединений потребуется калибровка метода. Применяя предложенный в работе графический метод логарифмической экстраполяции модифицированный (МЛЭМ), по кривой озонолиза, получаемой в результате анализа, возможно не только определить общее содержание ОВ в пробе, но и соотношение концентраций легкоокисляемых и трудноокисляемых ОВ (ЛОВ/ТОВ) а также выделить группу веществ, имеющих промежуточную константу скорости окисления, то есть осуществить качественный анализ пробы. МЛЭМ создан на основе известного метода логарифмической экстраполяции.

В главе приводится обоснование выбора основных элементов экспериментальной установки – ФЭУ, генератора озона и перистальтических насосов. Приведены результаты исследований, проведенных для определения параметров методики проведения измерений по ОХЛ методу. По результатам исследований построены математические модели, при помощи которых определены значения продолжительности измерения, толщины слоя пробы в кювете, степени дисперсности пробы, позволившие добиться максимального значения аналитического сигнала (АС). Результирующее выражение для АС может быть записано следующим

образом:

$$L = \Psi \left[A_0 \frac{1 - \exp(-300k_A)}{\exp(-300k_A)} + B_0 \frac{1 - \exp(-300k_B)}{\exp(-300k_B)} \right],$$

где L – величина аналитического сигнала,

A_0 и B_0 – первоначальные концентрации ЛОВ и ТОВ в пробе ДО,

k_A и k_B – константы скорости озонлиза ЛОВ и ТОВ,

Ψ – константа, полученная после подстановки найденных значений параметров проведения эксперимента.

Исследования также показали отсутствие влияния на результат измерения по ОХЛ методу таких факторов, как наличие в пробе хлоридов и карбонатов. Эти примеси являются мешающими факторами для стандартных методов, и отсутствие их влияния существенно упрощает пробоподготовку.

Используя существующий ОХЛ-метод контроля ОВ в природных водах и ОХЛ-метод контроля ОВ в ДО, мы получаем возможность контролировать содержание органических соединений в различных компонентах изучаемых водных экосистем. Оба метода обладают единой промежуточной величиной измерения – количеством фототока, возникающего при окислении органических соединений озоном – что позволяет объединять и сопоставлять результаты, полученные с их помощью. Методы безреагентны (необходимый для реакции озон вырабатывается из атмосферного воздуха), практически безотходны и, по сравнению со стандартными методами, экспрессны, что делает перспективным их использование в процедуре скрининга.

Все это делает их применение в экологическом контроле еще более привлекательным. Объединение двух методов в единый комплекс позволяет контролировать перераспределение органических соединений между льдом, водой и донными осадками пресноводных водоемов, тем самым позволяя достигнуть поставленной цели.

В третьей главе подробно описаны составляющие элементы и компоновка экспериментальной установки для измерения концентрации ОВ в ДО при помощи ОХЛ метода (рисунок 2), а также подробное описание методики проведения измерения и алгоритм его проведения (рисунок 3).

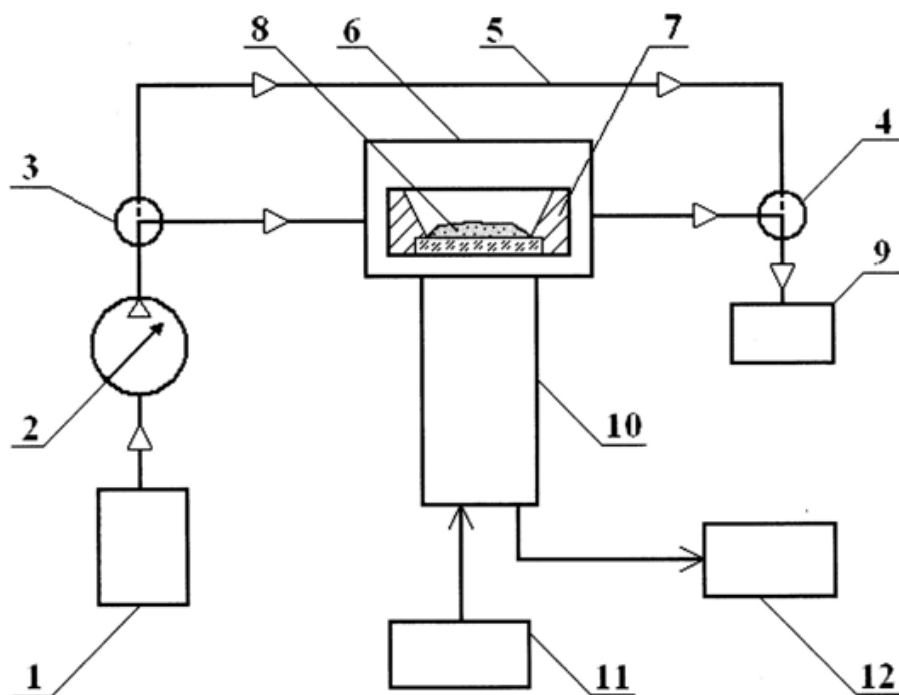


Рисунок 2 - Установка для получения и регистрации хемилуминесценции, возникающей при озонлизе проб донных осадков. Схема функциональная.

1 – генератор озона, 2 – шланговый насос, 3,4 – краны-переключатели, 5 – байпасная линия, 6 – камера реактора со съёмной крышкой, 7 – кювета с прозрачным дном, 8 – проба, 9 – фильтр-поглотитель остаточного озона, 10 – фотоприемное устройство, 11 – схема питания фотоприемного устройства, 12 – система регистрации

Определен вид зависимости интенсивности АС от содержания ОВ в пробе. При помощи математических инструментов подтвержден линейный характер зависимости в диапазоне концентраций ОВ в ДО от 1% до 7% $C_{орг}$. Выведено аналитическое выражение, описывающее данную зависимость.

$$L = 300 (\text{нА} \cdot \text{с}) + 900 (\text{нА} \cdot \text{с}/\%) \cdot C_{орг} \quad (1)$$

Выражение (1) позволяет по результатам измерений ОХЛ методом определять концентрацию ОВ в ДО.

Рассмотрены вопросы безопасности жизнедеятельности при проведении измерений при помощи ОХЛ метода, что является необходимым при разработке методик выполнения измерений. Значительное внимание в главе уделено вычислению систематической и случайной составляющих погрешности. Приведена схема формирования систематической составляющей и предложены рекомендации по ее снижению. Суммарная погрешность результата измерения была рассчитана в соответствии с ГОСТ 8.207-76 «Прямые измерения».

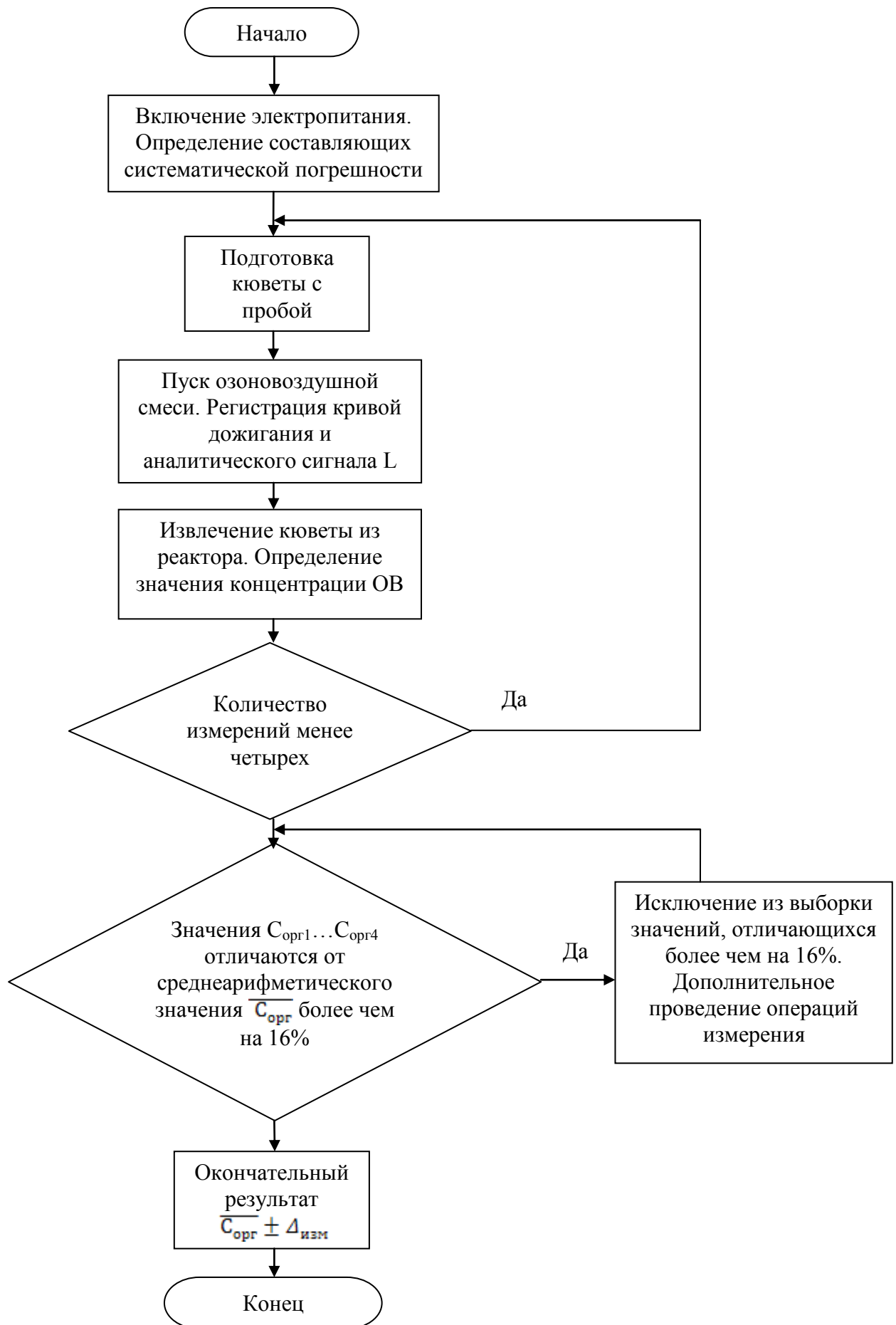


Рисунок 3 - Алгоритм проведения измерительного процесса по ОХЛ-методу

Для доверительной вероятности 0,95 погрешность метода составила 16% $C_{орг}$. Учитывая, что предлагаемый метод предназначен для применения в системах скрининга, данное значение погрешности является приемлемым.

Определено количество параллельных измерений, которые необходимо провести, чтобы получить статистически достоверный результат (четыре измерения). На основании этого исследования сделан вывод о как минимум трехкратном выигрыше во времени при применении ОХЛ метода по сравнению со стандартными методами.

Отдельно рассмотрен вопрос выбора эталона – материального носителя величины концентрации ОВ в твердых мелкодисперсных пробах ДО, что необходимо для проведения поверочных процедур. В качестве такого материального носителя может быть выбран один из государственных стандартных образцов (ГСО). Для нашей цели наилучшим образом подходят стандарты современных почв или осадочных пород, причем те из них, для которых существует аттестованное значение массовой доли органических соединений.

В **четвертой главе** из полученных данных видно, что загрязнение водоема нефтепродуктами приводит к увеличению концентрации ОВ в донных осадках. Также видно, что загрязнение приводит к изменению (уменьшению) константы скорости озонлиза для ЛОВ, что говорит о снижении содержания ЛОВ в донных осадках водоема, подвергающемся загрязнению нефтепродуктами (рисунок 4).

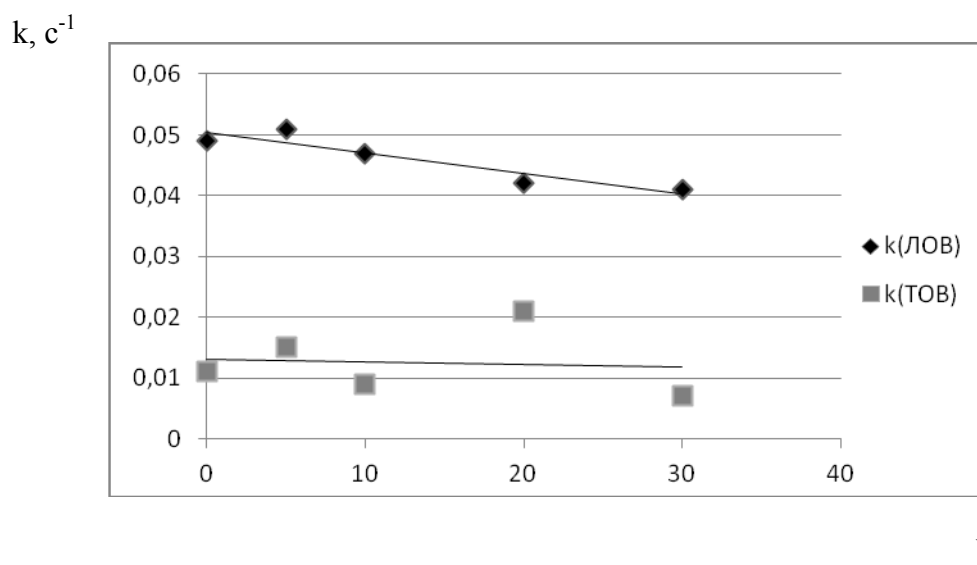


Рисунок 4 - Зависимость значения константы скорости озонлиза ЛОВ и ТОВ от объема добавленного загрязнителя

Это свидетельствует о связи данных, полученных при помощи ОХЛ метода (константа скорости реакции озонлиза), и уровнем антропогенной нагрузки (загрязнением нефтепродуктами) на водный объект.

Анализ литературных данных позволяет утверждать, что водоемы со стоячей или медленно текущей водой (менее 0,2 м/с) замерзают при минимальных теплопотерях, а кристаллизация воды в водоеме характеризуется направленностью фронта сверху вниз, то есть, они могут быть описаны в рамках теории направленной кристаллизации. Для исследования механизма самоочищения промерзающих водоемов необходимо провести лабораторное моделирование изучаемых процессов перераспределения ОВ между водой, льдом и донным осадком. Кроме этого, для подтверждения существования эффекта концентрации ОВ в донных осадках при промерзании водоема, необходимо произвести измерение концентрации ОВ в донных осадках реального водоема в местах с полным и неполным промерзанием при различных скоростях течения.

На основании физического моделирования процессов ледообразования в системе вода-лед и вода-лед-донный осадок показано, что при выполнении условий направленной кристаллизации коэффициент распределения органического вещества в системе вода-лед-донный осадок достигает 184 (для межчастичной воды донного осадка), то есть, направленная кристаллизация обеспечивает процесс концентрирования РОВ в донных осадках.

В качестве реального объекта, где можно наблюдать различные условия ледообразования, была выбрана система Суздальских озер. Она расположена на северо-западе Санкт-Петербурга, в Выборгском районе. Для оценки содержания органических веществ были отобраны пробы воды, льда, и грунта. Методом ОХЛ исследовано перераспределение органического вещества между водой и льдом в точках акватории системы Суздальских озер, где скорости течения воды не превышали 0,2 м/с («стоячая вода») и там, где скорости достигали 0,5 м/с («проточная вода»)(таблица 1). Во всех точках наблюдался эффект вымораживания органических веществ из воды, причем, коэффициент обогащения в проточной воде не превышал $2,1 \pm 0,2$. В стоячей воде он составляет существенно большую величину, равную $4,9 \pm 0,3$.

Пробы грунта разделялись на два вида: грунт отобранный из более глубоких мест (глубина водоема 1-1,5 м), где промерзание произошло не

полностью, и грунт из более мелких мест (глубина водоема <0,4м), где произошло промерзание до дна. Точки пробоотбра выбирались с учетом гидрологических характеристик водоема. Пробы отбирались отдельно из мест со стоячей водой и из мест со слабопроточной водой. В результате анализа были получены характерные кривые дожигания органического вещества осадков озоном.

Таблица 1

Коэффициент распределения органического вещества D в контрольных точках системы Суздальских озер

Скорость течения перед замерзанием, м/с	Значение коэффициента распределения D и доверительный интервал в системе	
	Придонная вода-лед	Межчастичный лед осадка-придонный лед
≤ 0,2	4,9±0.3	1,41±0,07
> 0,2	2,1±0,2	1,00±0,07

Результаты измерений содержания органических соединений в пробах грунта льда и воды приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты измерений концентрации ОВ в донных осадках

Характер промерзания водоема	Измеряемая величина	Гидрологические условия в районе промерзания			
		Стоячая вода (скорость течения ≤ 0,2 м/с)		Проточная вода (скорость течения ≥ 0,2 м/с)	
		Среднее значение	Доверит. интервал	Среднее значение	Доверит. интервал
Неполное промерзание	k, с ⁻¹	0,024	0,016	0,015	0,008
	L _{ЛОВ} , нА·с	830	295	1170	938
	L _{ТОВ} , нА·с	4140	539	4050	781
	L _{общ} , нА·с	4970	793	5220	734
	L _{ТОВ} /L _{ЛОВ}	1,78	1,55	4,74	2,00
Полное промерзание (до дна)	k, с ⁻¹	0,016	0,009	0,023	0,013
	L _{ЛОВ} , нА·с	2008	1390	790	260
	L _{ТОВ} , нА·с	3580	527	3830	483
	L _{общ} , нА·с	5590	1010	4620	604
	L _{ТОВ} /L _{ЛОВ}	4,99	2,18	5,38	1,73
Значение коэффициента распределения ОВ в системе		1,12		0,88	

Из табличных данных видно, что в водоемах со стоячей водой в местах, где произошло полное промерзание, происходит увеличение содержания органических соединений в донных осадках по сравнению с теми местами, где промерзания не произошло. Увеличение содержания органических соединений происходит как за счет ТОВ, так и за счет ЛОВ. При промерзании произошло относительное увеличение доли ТОВ, что видно как из соотношения ТОВ и ЛОВ, так и по снижению константы скорости реакции. В водоемах с проточной водой обогащение осадков органическими соединениями при промерзании не произошло. Таким образом, высказанное ранее предположение о наличии эффекта концентрирования органических соединений при промерзании пресноводных водоемов подтверждается при помощи ОХЛ метода в пределах погрешности.

Результаты данной диссертационной работы были использованы в в деятельности Института Океанографического приборостроения Академии наук провинции Шаньдун, КНР, о чем имеется соответствующий акт о внедрении. ОХЛ анализаторы ОВ природных вод и ДО включены в состав аппаратуры, размещенной на борту буйковых станций, установленных в Желтом море. Несмотря на то, что ОХЛ анализатор ОВ ДО не является полностью автоматическим, он включен в комплекс приборов первой ступени скрининга из-за экспрессности производимых измерений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Предложен новый экспресс-метод контроля распределения органического вещества природных вод в системе вода-лед-донный осадок. Метод основан на эффекте хемилюминесценции, возникающей при озонлизе органического вещества пробы, в частности, твердой дисперсной пробы донного осадка или талой воды из пробы льда.

2. Разработана и построена экспериментальная установка с реактором оригинальной конструкции, впервые позволившая проводить анализ органических соединений в твердых мелкодисперсных пробах донных осадков пресноводных водоемов при помощи озонлиза.

3. Созданы математические модели, описывающие условия проведения измерения. При помощи моделей были определены условия проведения измерения, обеспечивающие максимальный уровень

аналитического сигнала и минимальное время измерения при допустимом уровне погрешности.

4. Определена суммарная погрешность результатов измерения концентрации органических соединений в донных осадках при помощи ОХЛ метода. При доверительной вероятности 0,95 в диапазоне значений концентрации от 1% до 7% $C_{\text{орг}}$ погрешность составила 16%, что достаточно для контроля состояния пресноводных экосистем.

5. Показано, что площадь под кинетической кривой реакции озонлиза органического вещества пробы донного осадка содержит информацию об общем содержании органического вещества в пробе, а метод логарифмической экстраполяции модифицированный (МЛЭМ) позволяет судить о константе скорости реакции озонлиза и о соотношении содержания легкоокисляемого и трудноокисляемого органического вещества.

Основные результаты работы диссертации опубликованы в следующих работах:

Публикации автора в журналах, рекомендованных ВАК

1. **Медимнов А.В.** Состояние и перспективы исследований в области предупреждения чрезвычайных ситуаций и снижения латентности экологических правонарушений, связанных с химическим загрязнением природных вод [текст]/ Тангиев Б.Б., Никанорова М.Н., Медимнов А.В., Агаева Р.Э. // Мир юридической науки, 2012, №2 с. 62-70.

2. **Медимнов А.В.** Модернизация системы экологической безопасности на основе инновационных методов оперативного реагирования на загрязнение вод и морской среды /Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Медимнов А.В., Тангиев Б.Б. // Вестник Орловского государственного университета. Серия: Новые гуманитарные исследования, 2011, №6 с.13-18.

3. **Медимнов А.В.** Оценка влияния некоторых факторов на интенсивность озонохемилюминесценции в водной среде / Платонов Д.Г., Новикова Н.В., Медимнов А.В. // Вестник гражданских инженеров, 2009, №3 с. 50-55

4. **Медимнов А.В.** Методы раннего выявления чрезвычайных ситуаций, связанных с негативным воздействием на водные экосистемы /

Иванов А.В., Медимнов А.В., Новикова А.В.// Проблемы управления рисками в техносфере, 2009, № 1-2, с. 39-48.

Публикации автора в других изданиях

5. **Медимнов А.В.** Модернизация экологической безопасности при загрязнении вод и морской среды /Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Медимнов А.В., Тангиев Б.Б. // Гражданин и право, 2012, №1 с. 40-43.

6. **Медимнов А.В.** Люминесцентная озонметрия конденсированных сред как инструмент изучения органического вещества в системе вода – лед – донный осадок / Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Медимнов А.В.// Материалы 3-ей Всероссийской конференции «Аналитические приборы» 22-26 июня 2008. СПб.

7. **Медимнов А.В.** Перераспределение растворенного органического вещества в системе вода – лед – донный осадок / Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Медимнов А.В., Пешкова Н.А. // Международный форум «Безопасность портов и транспортных комплексов», СПб, 28-30 мая 2008г.

8. **Медимнов А.В.** Хемилюминесцентный метод изучения процессов депонирования следов загрязняющих веществ в мелководных водоемах /Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Медимнов А.В.// Международная конференция «Правовые проблемы охраны окружающей среды», 22 мая 2008г, СПб-Луга

9. **Медимнов А.В.** Обнаружение старого химического следа нелегального загрязнения мелководных водоемов / Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Медимнов А.В., Пешкова Н.А.// 11-я международная конференция «Экология и развитие общества», 24-27 мая 2008г., СПб – Луга

10. **Медимнов А.В.** Влияние процессов льдообразования в промерзающих водоемах на депонирование органических загрязняющих веществ / Медимнов А.В., Любецкая Е.В. // Сб. научных трудов молодых специалистов и аспирантов «Актуальные проблемы экологической безопасности устойчивого развития регионов», СПб,-СПбНИЦЭБ РАН, 2006 С. 98-104