

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОЗОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ  
ДЛЯ ОЦЕНКИ СОДЕРЖАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ  
В ПРИРОДНОЙ ВОДЕ

© 2011 г. А. М. Воронцов, А. П. Пацовский, М. Н. Никанорова

Санкт-Петербургский научно-исследовательский центр экологической безопасности

Российской академии наук

197110 Санкт-Петербург, Корпусная ул., 18

Поступила в редакцию 29.04.2010 г.

Проведены исследования процессов озонирования природных вод для определения содержания растворенных органических соединений по интенсивности хемилюминесценции, возникающей при взаимодействии озона с органическими молекулами. Экспериментальные результаты получены при помощи установки для регистрации озонхемиллюминесценции, позволившей изучить возможности нового метода и влияние факторов, способных негативно влиять на качество воды.

*Ключевые слова:* озонирование, озонхемиллюминесценция, природные воды, растворенное органическое вещество, характеристика качества воды, индекс загрязненности воды, химическое потребление кислорода, перманганатная окисляемость, режим реального времени, поллютанты.

Для получения информации о необходимом потреблении кислорода для утилизации загрязнений в водной среде, куда эти загрязнения попадают, наиболее значимы такие показатели как химическое потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО) и биохимическое потребление кислорода (БПК) [4, 5].

Индекс загрязненности воды (ИЗВ) позволяет классифицировать водные объекты по семи градациям (табл. 1) [6].

Росгидромет при расчете ИЗВ установил два из шести обязательных параметра: содержание растворенного кислорода и показатель БПК.

Возможно создание альтернативного метода контроля качества природных вод по критерию суммарного содержания растворенных органических веществ (РОВ). Метод основан на регистрации хемилюминесценции, возникающей при озонировании РОВ в водной пробе. Метод может иметь довольно простое инструментальное оформление и удобен на практике, поскольку не требует применения реактивов (озон вырабатывается встроенным генератором в процессе работы), а свечение возникает практически мгновенно, что позволяет работать в потоке пробы в реальном времени.

Способность различных окислителей реагировать с РОВ в водной среде определяется величиной окислительно-восстановительного потенциала реакции с участием этих окислителей. В табл. 2 приведены значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реакций, применяемых

при водоочистке, водоподготовке и анализе проб вод [8].

Из табл. 2 видно, что озон по своей окислительной способности значительно превосходит бихромат-анион (метод бихроматной окисляемости), перманганат-анион (метод перманганатной окисляемости), а также пероксид водорода.

**Таблица 1.** Классы качества воды в зависимости от величин ИЗВ для поверхностных вод суши (ИЗВ =  $\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{\text{ПДК}_i}$ ,  $m = 6$ ; ПДК<sub>*i*</sub> – предельно допустимая концентрация *i*-го вещества; *C<sub>i</sub>* – его концентрация в объекте оценки)

Безразмерная величина ИЗВ	Классы и характеристика качества воды
<0.2	I – очень чистая
(0.2–1.0)	II – чистая
(1–2)	III – умеренно загрязненная
(2–4)	IV – загрязненная
(4–6)	V – грязная
(6–10)	VI – очень грязная
>10	VII – чрезвычайно грязная

Использование озона в качестве окислителя РОВ обеспечивает большую полноту деструкции для большинства соединений, чем при фотохимическом окислении в воде ультрафиолетовым излучением [7]. Существует несколько более сильных окислителей – фтор, феррат-анион, но их реальное применение либо опасно, либо сопряжено с большими сложностями. Тем не менее, озон – достаточно сильный окислитель РОВ в воде, а применение озона для решения аналитических задач, при водочистке и водоподготовке представляется весьма перспективным, поскольку при электрогенерации озона не используются дорогостоящие и высокотоксичные реагенты и в процессе проведения анализа не образуются токсичные отходы.

Кроме того, процесс окисления озона РОВ в водной среде сопровождается достаточно интенсивной хемилюминесценцией – свечением, возникающим в водных растворах многих РОВ. Это явление дает возможность исследовать процессы озонлиза, наблюдая за изменением интенсивности люминесцентного свечения в водной пробе.

Окислительное действие озона на РОВ может осуществляться при следующих условиях [9]: непосредственном окислении с потерей атома кислорода; присоединении молекулы озона к окисляемому веществу; каталитическом взаимодействии, увеличивающем окислительную роль кислорода.

Механизм окислительного действия озона на РОВ подробно описан в [9].

Таким образом, выбор озона как окислительного реагента при создании новых хемилюминесцентных методов контроля содержания РОВ представляется близким к оптимальному.

В лабораторных условиях получить озон довольно несложно. Из возможных методов получения озона используют барьерный разряд, электролиз, фотохимический способ и высокочастотное электрическое поле. В практической деятельности синтез озона наиболее часто осуществляют в барьерном разряде. Генератор барьерного разряда состоит, как правило, из двух электродов и пластины диэлектрика – обычно стекла, помещенного между ними. По зазору между электродами продувается струя воздуха или кислорода. На электроды подается переменный электрический ток высокого напряжения (6–15 кВ).

При создании озонохемилюминесцентного (ОХЛ) анализатора ХПК в качестве генератора озона использовался плоский озонатор барьерного разряда. Предполагаемые условия ОХЛ-анализа не требуют концентрации озона в озонозодушной смеси >2–3% (по объему), поэтому для образования озона нет необходимости применять кислород, достаточно использовать воздух. Чтобы реализовать лучшую точность и воспроизводимость ОХЛ-определения ХПК, обеспечивалось стабильное поступление окислителя в озонолитический реактор ана-

**Таблица 2.** Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы  $E_{\text{H}}^0$  некоторых реакций в воде при температуре 25°C и давлении 760 мм рт. ст.

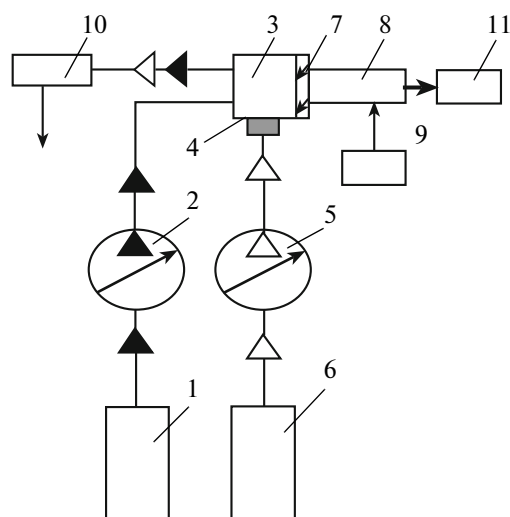
Реакция в растворе	$E_{\text{H}}^0, \text{В}$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (газ) электрод сравнения	0/00
$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1/19
$\text{O}_2$ (газ) + $4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1/23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1/33
$\text{Cl}_2$ (газ) + $2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	+1/40
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1/52
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1/76
$\text{O}_3$ (газ) + $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	+2/07
$\text{F}_2\text{O}$ (газ) + $2\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	+2/10
$\text{F}_2$ (газ) + $2\text{e}^- \rightarrow 2\text{F}^-$	+2/87

лизатора. Для решения этой задачи применялись два способа:

повышение стабильности синтеза озона за счет уменьшения влияния двух главных дестабилизирующих факторов (нестабильности высокого напряжения барьерного разряда и изменений влажности атмосферного воздуха);

избыточная подача озона в озонолитический реактор, при которой только часть вырабатываемой озонозодушной смеси расходуется на окисление РОВ водной пробы, вследствие чего снижается влияние нестабильности генерации озона в реакциях окисления этих веществ.

Функциональная схема установки для получения и регистрации хемилюминесценции, возникающей при озонлизе водных проб, представлена на рис. 1. В качестве источника озона использовался опытный образец портативного проточного озонатора, разработанный Санкт-Петербургским научно-исследовательским центром экологической безопасности РАН. Озонатор представляет собой металлический цилиндр (диаметр 80 мм, длина 250 мм), снабженный штуцерами для входа воздуха и выхода озонозодушной смеси. По оси цилиндра на металлокерамических изоляторах закреплен стальной стержень с двадцатью звездообразными электродами. При напряжении 25 кВ и объемной подаче воздуха в озонатор 1.5 дм<sup>3</sup>/мин содержание озона в озонозодушной смеси составляет 4.7%.



**Рис. 1.** Установка для получения и регистрации хемилюминесценции, возникающей при озонлизе водных проб. Схема функциональная. 1 – емкость с водной пробой; 2 – насос подачи водной пробы; 3 – камера озонолитического реактора; 4 – фильтр-распылитель озонозвушной смеси; 5 – насос подачи озонозвушной смеси; 6 – генератор озона; 7 – оптически-прозрачное окно; 8 – схема питания фотоприемного устройства; 9 – высоковольтный стабилизатор; 10 – фильтр-поглотитель озонозвушной смеси; 11 – система регистрации.

В настоящее время авторы пользуются плоскими озонаторами, выпускаемыми серийно АОЗТ “МЭЛП” в Санкт-Петербурге. Именно такой озонатор входит в состав разрабатываемой системы [1].

В качестве фотоприемника использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-118 (“ЭКРАН”, г. Новосибирск) с торцевым полупрозрачным сурьмяно-натриево-калиево-цезиевым фотокатодом, электростатической фокусировкой электронов, рефлекторным выходом, выполненный в стеклянном баллоне с жесткими выводами и предназначенный для преобразования световых сигналов в электрические в различных радиоэлектронных устройствах широкого применения.

Для практических исследований в случае размещения ОХЛ-аппаратуры в лабораториях, специализирующихся на гидрохимическом контроле водных объектов, необходимо получить аналитическое выражение функции ХПК от фототока ОХЛ в ходе исследований конкретного объекта контроля. В этом случае область неопределенности полученных результатов будет сопоставима с результатами, полученными на модельных образцах.

Для экспериментального обоснования данного утверждения хорошо подходит исследование, проведенное на базе отдыха ФГУП ЦКБ МТ “Рубин” на берегу Шаловского оз. (Лужский район Ленинградской обл.) с 25 февраля по 25 апреля 2005 г.

Качество воды соответствовало пятому типу (грязная) (табл. 1). Значение показателя ХПК зимой находилось на уровне 100 мг О/дм<sup>3</sup>. В исследуемых пробах визуально наблюдалось значительное количество взвешенных частиц. Низкое качество воды обуславливалось мощным иловым покровом дна и содержащимися в нем автохтонными РОВ.

Воду Шаловского оз. отбирали из-под ледяного покрова через лунку в 20 м от восточного берега. Отобранные пробы не консервировали и исследовали не позже, чем через 24 ч. Хранились пробы воды при температуре +5°С. Исследования проводили в условиях так называемой промежуточной прецизионности (ГОСТ Р ИСО 5725-1) [3], избыточной по сравнению со сходимостью по временному показателю.

Пробы воды Шаловского оз. передавали в аттестованную и аккредитованную санэпидемиологическую лабораторию г. Луги, где методом бихроматной окисляемости по стандарту ГОСТ Р 52708-2007 [2] определяли значения ХПК в единицах мг О/дм<sup>3</sup>.

Путем однократного разбавления этих проб дистиллированной водой и применения мерной посуды второго класса точности получали калибровочные растворы, содержащие биогенное РОВ в концентрациях, соответствующих значениям ХПК в диапазоне 0.5–100.0 мг О/дм<sup>3</sup>.

Полученное аналитическое выражение для функции ХПК от фототока ОХЛ имеет вид

$$\text{ХПК} = (0.05 \pm 0.01) I + (3.42 \pm 0.10),$$

где  $I$  – фототок ОХЛ. Значение коэффициента регрессии составляло 0.98.

Проведена апробация прибора для измерения ОХЛ в экспедиционных условиях.

Экспедиция на судне “В. Куйбышев” (с 23 по 28 июля 2003 г.) по маршруту Нева–Ладога–Свирь–Онега–Волго-Балтийский канал–оз. Белое–Шексна–Рыбинское водохранилище–Волга–канал им. Москвы с участием специалистов из Китая позволила с помощью совместно создаваемого прибора впервые в мировой практике провести по ходу судна запись изменения общего содержания РОВ на продолжительном расстоянии (рис. 2). Данные о пространственно-временной изменчивости общего содержания РОВ в поверхностных водах представлены на рис. 3.

По результатам экспедиционных исследований показана принципиальная возможность непрерывного контроля в реальном времени содержания РОВ в природной воде по параметру ХПК ОХЛ-методом в условиях размещения анализатора ХПК на борту судна. Полученные данные несколько противоречат уже имеющимся статистическим (например, соотношение выходных сигналов при прохождении Чудского и Ладожского озер), что можно объяснить особенностью маршрута судна



Рис. 2. Путь теплохода “В. Куйбышев” 23–28 июля 2003 г.

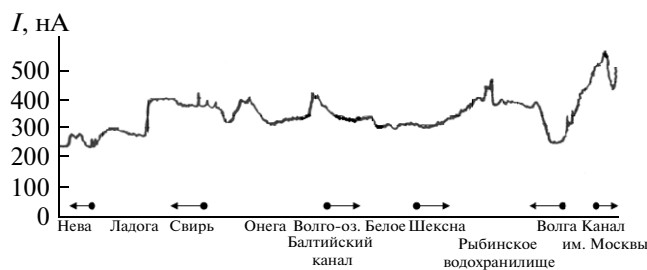


Рис. 3. Схема маршрута и распределение по нему концентраций РОВ. Стрелки – направление движения теплохода.

(рис. 2). Характерных аномалии уровня ХПК отмечено не было.

### ВЫВОДЫ

Проведены исследования по использованию метода ОХЛ для контроля содержания РОВ в природных водах, на основании которых предложен новый, не имеющий аналогов метод, позволяющий в режиме реального времени проводить измерения РОВ в водных экосистемах.

Совместно с фирмой аналитического приборостроения ЗАО “МЭЛП” сконструирована серия приборов по измерению фототока ОХЛ, позволяющих получать результаты с погрешностью не более 10% при значении выходного сигнала 5–50 нА.

Проведена апробация прибора для измерения ОХЛ в экспедиционных условиях и показана принципиальная возможность изменения общего содержания РОВ по ходу судна.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Мелентьев К.В. Экспресс-контроль суммарного содержания органических веществ в водной среде методом озонхемиллюминесценции // Водные объекты Санкт-Петербурга / Под ред. Кондратьева С.А., Фрумина Г.Т. СПб.: Администрация СПб., 2002. С.73–79.
2. ГОСТ Р 52708–2007. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. М.: Изд-во стандартов, 2000. 11 с.

3. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. Ч. 1. 31 с.
4. Жмур Н.С. Технологические и биологические процессы очистки соточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 2003. 512 с.
5. Лурье Ю.Ю. Об общих показателях загрязнения вод // Проблемы аналитической химии. М.: Наука, 1977. С. 14–20.
6. Пацовский А.П., Чирва В.А., Анисимова О.В. Безреагентный контроль качества воды // Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф. “Формирование университетских комплексов – путь стратегического инновационного развития образовательных учреждений” СПб.: СПб-ГУСЭ, 2008. Т. III. С. 161–164.
7. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
8. Справочник химика / Под ред. Грива З.И., Коц В.А., Пиастро В.Д. М.; Л.: Химия, 1964. Т. III. С. 740–755
9. Gomella C. Effluents treatment ozone // Tribune du GBDAU. 1967. V. 20. № 283. P. 397–413.