

ОПТИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОТРЕБЛЕНИЯ КИСЛОРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Номер патента: 2087901

Заявитель(и): Институт биофизики СО РАН

Автор(ы): Апонасенко А.Д.; Филимонов В.С.; Лопатин В.Н.; Шур Л.А.

Описание изобретения:

Изобретение относится к области оценки содержания растворенных органических веществ в водной среде и может быть применено в экологии, гидрохимии, аналитической химии. Известен способ определения химического потребления кислорода (ХПК), заключающийся в обработке пробы воды бихроматом калия в присутствии большого количества серной кислоты. Метод требует довольно продолжительного времени и применения ряда химических реагентов, что не позволяет использовать его при производстве массовых анализов (например, при массовом контроле очистных сооружений или при определении ХПК на больших акваториях водоемов) [1].

Наиболее близким к предложенному является фотометрический способ определения ХПК для сточных вод процесса автоклавирования бурого угля, приведенный в работе [2]. При его применении сначала строится градуировочный график $\text{ХПК} = f(A)$, для чего параллельно измеряют ХПК бихроматным методом и оптическую плотность тех же проб в ультрафиолетовой области спектра (315 нм). В дальнейшем для всех проб измеряют только их оптическую плотность и по графику (или уравнению линейной регрессии $\text{ХПК} = 59,9 + 83,3A$, где A оптическая плотность) определяют значение ХПК. Способ экспрессный, анализ проводится за минуты, в то время как на обработку пробы бихроматным методом требуются часы. Однако данный способ не может быть применен для других объектов с иным компонентным составом растворенных органических веществ, поскольку удельный показатель поглощения света различен для разных органических соединений, то уравнение регрессии или градуировочный график, предложенный в работе [2] может давать ошибку в сотни процентов из-за изменения состава органики.

Целью настоящего изобретения является повышение точности и расширение области применения оптического способа определения химического потребления кислорода на водные объекты и среды с различным составом растворенной органики. Эта цель достигается тем, что сначала определяется удельный показатель поглощения света, а затем рассчитывается химическое потребление кислорода. Известно [3] что показатель поглощения света растворенными органическими веществами в природных водах аппроксимируется формулой:

$$k(\lambda) = K \cdot e^{-\mu\lambda}, \quad (1)$$

где $k(\lambda)$ показатель поглощения света, K коэффициент пропорциональности, μ

коэффициент, величина которого варьирует в зависимости от состава органики, l длина волны излучения.

Удельный показатель поглощения света определяется формулой

$$K_{уд}(\lambda) = \frac{k(\lambda)}{C} \quad (2)$$

где C концентрация вещества (в данном случае значение ХПК), тогда из (1) и (2) имеем:

$$K_{уд}(\lambda) = \frac{K \cdot e^{-\mu \lambda}}{C} = K_1 \cdot e^{-\mu \lambda} \quad (3)$$

Следовательно, зная зависимость $K_{уд}$ от μ для определения длины волны, можно непосредственно из спектра $k(\lambda)$ находить $K_{уд}$ для данной длины волны. При этом значение μ вычисляется по формуле:

$$\mu = 0,01 \cdot \ln \frac{k(400) - K_{уд}(800)}{k(500) - K_{уд}(800)} \quad (4)$$

Показатель поглощения на длине волны 800 нм используется для того, чтобы ввести поправку в показатели поглощения на длинах волн 400 и 500 нм, обусловленную рассеянием взвешенных в воде частиц и неселективным поглощением их минеральной компоненты. Поглощение растворенной органики на длине волны 800 нм заведомо близко к нулю [3].

В природных водах присутствуют компоненты с различными значениями μ и поэтому разное соотношение таких компонент будет искажать зависимость (3), что выразится в изменениях коэффициента K_1 и показателя степени в экспоненте. При этом наибольшая точность достигается, если $K_{уд}$ в зависимости (2) определяется через разность $k(400) - k(500)$, т.е.

$$K_{уд} = \frac{k(400) - k(500)}{ХПК}$$

Измерения на 12-и реках и водохранилищах показали, что зависимость $K_{уд}$ от μ аппроксимируется соотношением:

$$K_{уд} = 58,5 \cdot e^{-380\mu} \quad (5)$$

при этом μ определяется по формуле (4).

Метод заключается в следующем: измеряются показатели поглощения света пробой на трех длинах волн: 400, 500 и 800 нм, вычисляется показатель μ по формуле (4), затем $K_{уд}$ по формуле (5) и тогда значение ХПК будет равно:

$$ХПК = \frac{k(400) - k(500)}{K_{уд}} \quad (6)$$

или, если объединить формулы (5) и (6), ХПК можно определить по следующему выражению:

$$ХПК = 0,017 \cdot [k(400) - k(500)] \cdot e^{3,80\mu} \quad (7)$$

Коэффициент корреляции между величинами ХПК, полученными данным

методом и бихроматной окисляемостью, составил $r^2=0,95$ (количество обработанных проб равно 68), энтропийное значение относительной приведенной погрешности $\gamma_3=13\%$.

Примеры. Во всех примерах показатели поглощения $k(\lambda)$ на длинах волн 400, 500 и 800 нм получены на спектрофотометре, а бихроматная окисляемость БО - стандартным классическим методом.

1. р. Ангара,

$$k(400) = 8,00 \text{ м}^{-1}, \quad k(500) = 2,26 \text{ м}^{-1},$$

$$k(800) = 0,34 \text{ м}^{-1}$$

, бихроматная окисляемость (БО)=14,7

мгО₂/л.

Вычисление по формулам (4) и (7) дает

$$\mu = 0,01 \cdot \ln \frac{8,00 - 0,34}{2,26 - 0,34} = 0,0138 \text{ нм}^{-1},$$

$$\text{ХПК} = 0,017(8,00 - 2,26) \cdot e^{380 \cdot 0,0138} = 18,5 \text{ мгО}_2/\text{л},$$

$$\text{относительная погрешность } \gamma = (18,5 - 14,7)100/18,5 = 20,5\%.$$

2. р. Манзя,

$$k(400) = 7,96 \text{ м}^{-1}, \quad k(500) = 1,95 \text{ м}^{-1},$$

$$k(800) = 0,77 \text{ м}^{-1}$$

, БО=101,5 мгО₂/л. Вычисление по

формулам (4) и (7) дает

$$\mu = 0,01 \cdot \ln \frac{7,96 - 0,77}{1,95 - 0,77} = 0,0181 \text{ нм}^{-1},$$

$$\text{ХПК} = 0,017(7,96 - 1,95) \cdot e^{380 \cdot 0,0181} = 99,2 \text{ мгО}_2/\text{л},$$

$$\gamma = (99,2 - 101,5)100/99,2 = -2,3\%.$$

3. Красноярское водохранилище, залив Сыда

$$k(400) = 10,45 \text{ м}^{-1}, \quad k(500) = 5,12 \text{ м}^{-1},$$

$$k(800) = 2,46 \text{ м}^{-1}$$

, БО=7,5 мгО₂/л.

Вычисление по формулам (4) и (7) дает

$$\mu = 0,01 \cdot \ln \frac{10,45 - 2,46}{5,12 - 2,46} = 0,0110 \text{ нм}^{-1},$$

$$\text{ХПК} = 0,017(10,45 - 2,46) \cdot e^{380 \cdot 0,0110} = 5,9 \text{ мгО}_2/\text{л},$$

$$\gamma = (5,9 - 7,5)100/5,9 = -26,8\%.$$

Использование предложенного изобретения позволит существенно расширить область применения фотометрического способа определения химического потребления кислорода в сторону меньших значений ХПК (в прототипе все значения ХПК меньше 60 мгО₂/л исключаются из рассмотрения) и проводить измерения не только в сточных водах с большим содержанием органических веществ, но и на природных водоемах. Диапазон значений ХПК, использованных при разработке данного способа, включал величины от 6 до 101 мгО₂/л. Применение способа исключает построение предварительного градуировочного графика для каждого водоема или даже его отдельных частей с

другим составом органики и, следовательно, резко сокращает время, необходимое для исследования водоемов, и расход химических реагентов, необходимых для определения ХПК бихроматным методом.

Литература.

1. Унифицированные методы анализа вод. /Под ред. Ю.Ю. Лурье. М. Химия, 1971. 375 с.
2. С. А. Бозин, А.Т. Ершова, В.И. Михайлов, В.С. Филимонов. Фотометрическое определение общего уровня органических загрязнений в сточных водах. /Химия и технология воды, 1990, т. 12, N 1, с. 45-46.
3. Шифрин К.С. Введение в оптику океана. Л. Гидрометеиздат, 1983, 278 с.

Формула изобретения

Способ определения химического потребления кислорода в природных водах, заключающийся в том, что измеряют показатель поглощения света на определенной длине волны $k(\lambda)$ в пробе воды, по величине показателя поглощения рассчитывают химическое потребление кислорода (ХПК), отличающийся тем, что показатель поглощения света измеряют при длинах волн 400 нм, 500 нм и 800 нм, рассчитывают коэффициент μ по формуле:

$$\mu = 0,01 \cdot \ln \frac{k(400) - k(800)}{k(500) - k(800)},$$

а затем рассчитывают ХПК по формуле

$$\text{ХПК} = 0,017 [k(400) - k(500)] \cdot e^{380 \mu} \text{ м.ч}$$