

МОЖНО ЛИ ОПРЕДЕЛИТЬ КОНЦЕНТРАЦИЮ ВЗВЕСИ В МОРСКОЙ ВОДЕ ПРОЗРАЧНОМЕРом, ПРОГРАДУИРОВАННЫМ ПО ФОРМАЗИНУ?

В.И. Маньковский

Морской гидрофизический институт
НАН Украины
г. Севастополь, ул. Капитанская, 2
E-mail: emankovskaya@mail.ru

Рассматривается принцип определения содержания взвеси в морской воде по измерениям прозрачномером показателя ослабления направленного света. Проводится анализ показаний прозрачномера, если его проградуировать по формазину. Делается вывод о их неопределенности в отношении концентрации взвеси в морской воде.

Концентрация взвеси в воде является важным параметром, характеризующим экологическое состояние природного водоема (озера, моря, океана). Вследствие этого определение концентрации взвеси, ее пространственной и временной изменчивости входит в программы мониторинга многих водоемов.

Для определения концентрации взвеси издавна применяют гравиметрический метод. Однако этот метод трудоемок и требует значительного времени для получения результата. Он включает такие процедуры: подготовка фильтров (высушивание, взвешивание, хранение их в герметичном боксе), отбор проб воды, их фильтрование, промывка фильтрата от солей, высушивание и последующее взвешивание фильтров с уловленной ими взвесью. В связи с этим стали активно развиваться оптические методы определения концентрации взвеси. Их достоинство – оперативность получения результата и возможность производить быстрое зондирование распределения взвеси по глубине.

Из всех оптических методов наибольшее распространение получил метод измерения показателя ослабления направленного света (ПОС) приборами, получившими название прозрачномеры.

Согласно физической модели показателя ослабления направленного света [1] его величина представляет собой сумму показателей поглощения и рассеяния света следующими компонентами водной среды

$$\varepsilon(\lambda)_\kappa = \varepsilon(\lambda)_{\text{чв}} + \kappa(\lambda)_{\text{жв}} + \kappa(\lambda)_{\text{хл}} + \sigma(\lambda)_{\text{взв. общ.}}, \quad (1)$$

где $\varepsilon(\lambda)_\kappa$ – показатель ослабления света водой водоема; $\varepsilon(\lambda)_{\text{чв}}$ – показатель ослабления света абсолютно чистой водой; $\kappa(\lambda)_{\text{жв}}$, $\kappa(\lambda)_{\text{хл}}$ – показатели поглощения света желтым веществом и хлорофиллом;

$\sigma(\lambda)_{\text{взв. общ.}}$ – показатель рассеяния света всей взвесью, представляющий собой сумму показателей рассеяния крупной (органической) и мелкой (минеральной) взвеси

$$\sigma(\lambda)_{\text{взв. общ.}} = \sigma(\lambda)_{\text{взв. круп.}} + \sigma(\lambda)_{\text{взв. мелк.}}$$

Показатели поглощения света частицами взвеси в модели (1) не учитываются ввиду их незначительных величин.

Вклад отдельных компонентов в ПОС и их влияние на его изменчивость различно.

Показатель ослабления света чистой водой $\varepsilon(\lambda)_{\text{чв}}$ сильно изменяется по спектру [2]. В области спектра 400 – 470 нм величины $\varepsilon(\lambda)_{\text{чв}}$ минимальны и их вклад

в ПОС в поверхностных водах составляет несколько процентов [1]. При длинах волн более 500 нм $\varepsilon(\lambda)_{\text{чв}}$ быстро увеличивается и в красной области спектра $\lambda > 600$ нм вклад чистой воды в ПОС может составлять 70 – 80% [1].

Поглощение света желтым веществом (ЖВ) наиболее сильно влияет на ПОС в коротковолновой области спектра. При увеличении длины волны

показатель поглощения ЖВ уменьшается по закону

$$\kappa(\lambda)_{жв} = Q(\lambda)_{жв} C_{жв} \exp(-\gamma\lambda), \quad (2)$$

где $Q(\lambda)_{жв}$ – удельный показатель поглощения желтым веществом; $C_{жв}$ – концентрация ЖВ; γ – коэффициент в среднем принимаемый в поверхностных морских водах равным 0,015 [3]. В силу такой закономерности величина $\kappa(\lambda)_{жв}$ быстро убывает с увеличением длины волны света. Так, при $\lambda=390$ нм относительный вклад ЖВ в ПОС может составлять 44 %, а при $\lambda>620$ нм в разных по

продуктивности водах он составляет менее 2 % [1].

Хлорофилл имеет полосы поглощения в районе 430 – 440 нм и 670 нм, где его вклад в ПОС может составлять 5 и 3 %. В других участках видимого спектра это составляет менее 1,5 %, а при $\lambda>620$ нм (вне полосы поглощения) – менее 1 % [1].

Таким образом, в красной области спектра величина показателя ослабления света определяется практически двумя характеристиками воды: показателем ослабления света чистой водой $\varepsilon(\lambda)_{чв}$ и показателем рассеяния взвесью $\sigma(\lambda)_{вzv.общ.}$ (крупной и мелкой)

$$\varepsilon(\lambda)_{г} \cong \varepsilon(\lambda)_{чв} + \sigma(\lambda)_{вzv.общ.} = \varepsilon(\lambda)_{чв} + \sigma(\lambda)_{вzv.круп.} + \sigma(\lambda)_{вzv.мелк.} \quad (3)$$

Показатель поглощения света чистой водой является величиной практически постоянной и на изменчивость ПОС не влияет, вся изменчивость ПОС в красной области спектра определяется изменчивостью показателя рассеяния взвесью. Согласно [1] вклад взвеси в изменчивость ПОС в красной области спектра в разных водах составляет 99 – 100 %. Таким образом, связь показателя ослабления света водой с концентрацией содержащейся в ней взвеси рациональнее искать в красной области спектра, что и осуществляется в предназначенных для этой цели прозрачномерах.

Градуируют такие приборы, производя измерения ПОС с одновременным от

бором проб воды и определением в них концентрации взвеси гравиметрическим методом. Параметры регрессии, даже при измерении показателя ослабления $\varepsilon(\lambda)_{г}$ на той же длине волны, в разных водоемах отличаются, что обусловлено разным составом в них взвешенного вещества. То есть, для каждого водоема необходима своя градуировка.

В табл. 1 приведен пример эмпирической связи показателя ослабления направленного света с концентрацией взвеси C в поверхностных водах Черного моря по данным работы [4].

Таблица 1

Параметры связи концентрации взвеси $C_{вт.}$, мг/л с показателем ослабления $\varepsilon(\lambda)$, 1/м вида

$$C_{вт.} = A(\lambda)\varepsilon(\lambda) + B(\lambda) \text{ (величина } \varepsilon(\lambda) \text{ берется при десятичном основании)}$$

λ , нм	$A(\lambda)$, мг·л ⁻¹ ·м	$B(\lambda)$, мг·л ⁻¹	Коэффициент корреляции r
625	3,02	-0,31	0,890
640	3,40	-0,42	0,861
660	3,45	-0,52	0,848
677	3,48	-0,60	0,830

Градуировка прозрачномеров указанным выше методом довольно сложный процесс, так как кроме всего прочего он связан с поиском в водоеме вод с разной концентрацией взвеси. В связи с этим возникает желание градуировать прозрачномеры в лабораторных условиях, используя для этого какие-либо стандартные взвеси.

Так, прозрачномер фирмы Sea Tech Inc, измеряющий ПОС на длине волны 660 нм, калибровали по диатомовой земле [5]. Однако, определенная по такой калибровке концентрация взвеси может сильно отличаться от ее реального содержания в морской воде. Диатомовая земля состоит из минеральных частиц (кремниевые панцири диатомовых водорослей), а в морской воде, кроме минеральных, содержится много органических частиц, оптические характеристики которых сильно отличаются от минеральных.

В прозрачномере [6] для этой цели использован формазин. С помощью данного прозрачномера проведены исследования распределения концентрации взвеси в некоторых районах Черного моря [7, 8]. В связи с этим рассмотрим, можно ли определить концентрацию взвеси в морской воде прозрачномером, проградуированным по формазину.

Формазин представляет собой химическое соединение, при растворении которого в воде создается суспензия частиц со средним радиусом около 0,75 мкм. Его используют при градуировке мутномеров, разбавляя исходную стандартную концентрацию дистиллированной водой в разных пропорциях. Применяют формазин для градуировки мутномеров с учетом следующих особенностей возникновения мутности воды.

Мутность воды возникает вследствие рассеяния света взвешенными в воде частицами. При их высокой концентрации в воде возникает световая дымка, характеризующаяся как мутность воды. В результате этого вода становится непрозрачной.

Влияние на возникновение мутности воды различно для крупных и мелких частиц. Главным фактором в возникновении мутности воды являются мелкие частицы. Это связано с особенностями рассеяния света частицами разных размеров.

Крупные частицы ($r > 1-2$ мкм) рассеивают подавляющую часть света в малых углах относительно направления пучка света в воде, а на больших углах интенсивность рассеянного света такими частицами мала. В то же время мелкие частицы ($r < 1-2$ мкм) рассеивают основную часть света на больших углах. По данным модельных расчетов табл. 8.6 [1], начиная с угла 4° , рассеяние света мелкими частицами начинает превышать рассеяние крупными: на угле 10° в 12 раз, на 30° в 100 раз, в области $45^\circ - 180^\circ$ в 160 - 370 раз. Таким образом, основная информация о наличии в воде мелкой взвеси, определяющей мутность воды, содержится в рассеянии света на больших углах.

С учетом этого при измерении мутности воды используют *нефелометрический метод*, при котором в мутномере измеряется интенсивность рассеянного света под углом 90° [9]. Чтобы избежать влияния на результаты измерений желтого вещества, их производят в инфракрасной области спектра ($\lambda = 860$ нм). В качестве образцов воды содержащих мелкую взвесь при градуировках мутномеров используют формазин. Величину мутности выражают в единицах концентрации формазина ЕМФ (Единицы Мутности по Формазину). В качестве природного стандарта мелкой взвеси используют также каолин (белая глина), частицы которого имеют средний радиус около 1 мкм. В этом случае величину мутности выражают в $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$ каолина. Между единицами мутности воды по каолину и формазину существует соотношение

$$B, \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1} = 0,66 \text{ ЕМФ}. \quad (4)$$

Вернемся к градуировке прозрачномера [6] по формазину. Что это дает?

При градуировке прозрачномера по формазину, растворенному в дистиллированной воде, в которой хлорофилл и желтое вещество отсутствуют, показатель ослабления направленного света будет связан с характеристиками градуировочной воды следующим образом

$$\varepsilon(\lambda)_{\text{в.град}} = \varepsilon(\lambda)_{\text{чв}} + \sigma(\lambda)_{\text{форм}} + \kappa(\lambda)_{\text{форм}}. \quad (5)$$

Показатель поглощения света частицами формазина мал и им можно пренебречь. То есть

$$\varepsilon(\lambda)_{\text{в.град}} = \varepsilon(\lambda)_{\text{чс}} + \sigma(\lambda)_{\text{форм}} \cdot (6)$$

В данном случае показатель рассеяния света формазинем $\sigma(\lambda)_{\text{форм}}$ является эквивалентом рассеяния света мелкой взвесью в воде $\sigma(\lambda)_{\text{взв.мелк}}$.

Проградуированный таким образом прозрачномер, согласно международному стандарту [9], может использоваться как измеритель мутности фотометрическим методом в системах водоочистки в пищевой, химической промышленности и в других производствах, когда в контролируемой воде, очищенной от крупной взвеси, находится только мелкая взвесь и необходимо знать ее концентрацию, определяющую качество воды.

Если бы в морской воде была только мелкая взвесь, то такой прозрачномер измерял бы ее концентрацию, выраженную в единицах формазина. Однако, в морской воде кроме мелкой взвеси присутствует крупная взвесь, оптические характеристики которой сильно отличаются от мелкой взвеси.

Вклад крупной и мелкой взвеси в ПОС различен, но, как правило, вклад крупной взвеси больше, причем в несколько раз. По данным модельных расчетов работы [1] вклад крупной и мелкой взвеси в ПОС на длине волны 670 нм составил: для поверхностных океанических вод – 21 и 4 %, для поверхностных прибрежных вод 51 и 7 % соответственно. В поверхностных водах Черного моря по [10] вклад крупной взвеси в диапазоне длин волн 640 – 677 нм в разных типах вод составлял 23 – 35 %, вклад мелкой взвеси 11 – 19 %. И лишь в глубинных прозрачных водах моря (воды 1-го типа) соотношение было иным: вклад крупной взвеси составил 6 – 7 %, вклад мелкой взвеси 17 – 23 %.

Так как прозрачномер реагирует на содержание в морской воде и мелкой, и крупной взвеси, то он будет давать показания (за вычетом ПОС для чистой воды) даже если мелкая взвесь будет отсутствовать. В случае присутствия в воде мелкой взвеси, но неизменности ее концентрации показания прозрачномера бу-

дут изменяться за счет изменения концентрации крупной взвеси.

То есть, при измерениях в морской воде информация в единицах мутности, выдаваемая прозрачномером, проградуированным по формазину, «повисает» в воздухе – а что же конкретно она характеризует?

Как показатель мутности воды она не подходит, так как мутность определяется концентрацией находящейся в ней мелкой взвеси, которая в данном случае по показаниям прозрачномера не может быть определена.

Так как прозрачномер градуировался по мелкой взвеси, создаваемой формазинем, его показания не могут быть переведены в единицы концентрации в воде общей взвеси, содержащей и мелкую и крупную взвесь.

Таким образом, показания такого прозрачномера в морской воде, выраженные в единицах формазина, не могут быть переведены ни в концентрацию мелкой, ни в концентрацию общей взвеси. Они вообще не имеют какого-либо физического смысла.

В качестве аналогии в неопределенности показаний прозрачномера, проградуированного по формазину, при использовании его для определения общей концентрации взвеси в морской воде, приведем для сравнения пример из другой области измерений характеристик водной среды. Для измерения концентрации сахара в воде используют поплавки, по величине погружения которого (наносят на нем калибровочные метки) определяют концентрацию сахара. Если такой поплавок, проградуированный по сахару, погрузить в раствор содержащий сахар и соль, то по величине его погружения невозможно определить ни концентрацию сахара, ни концентрацию соли в воде.

Вывод.

1. Прозрачномером, проградуированным по формазину, определить концентрацию взвеси в морской воде невозможно.

2. Показания прозрачномера, проградуированного по формазину, при измерениях в морской воде не имеют какого-либо физического смысла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копелевич О.В.* Малопараметрическая модель оптических свойств морской воды // Оптика океана. Том 1. Физическая оптика океана. М. «Наука». 1983. – С. 208 – 235.
2. *Pope R.M., Fry E.S.* Absorption spectrum (380 – 700 nm) of pure water. II Integration cavity measurements // Appl. Optics. – 1997. – 36, N.33. – P. 8710 – 9723.
3. *Копелевич О.В.* Факторы, определяющие оптические свойства морской воды // Оптика океана. Том 1. Физическая оптика океана. М. «Наука». 1983. – С. 157 – 160.
4. *Маньковский В.И., Соловьев М.В.* Связь показателя ослабления излучения с концентрацией взвеси в водах Черного моря // Морской гидрофиз. журнал, 2003. – N.2. – С. 600 – 652.
5. *James K.B., Bishop.* The correction and suspended particulate matter calibration of Sea Tech transmissometer // Deep Sea research. Part A. – 1986. – V.33, N.1A. – P.121 – 134.
6. *Чепыженко А.И.* Измеритель мутности ИМП-2А // <http://www.ecodevice.narod.ru/turbidimeter/turbidimeter.htm>
7. *Ломакин П.Д., Чепыженко А.И., Чепыженко А.А.* Результаты исследования поля суммарного взвешенного вещества на участках Азово-Черноморского побережья Украины в приложении к задачам морской геологии и экологии // Геоинформатика. – 2011. – N.1. – С. 66 – 71.
8. *Ломакин П.Д., Спиридонова Е.О., Чепыженко А.И., Чепыженко А.А.* Антропогенные и природные источники взвешенного вещества в водах Керченского пролива // Морской экологический журнал. – 2008. – 7, N.4/ – С. 51 – 59.
9. *Standard ISO 7027: 1999.* Water quality – Determination of turbidity.
10. *Маньковский В.И., Маньковская Е.В.* Полуэмпирическая региональная спектральная модель показателя ослабления света для поверхностных вод Черного моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон и комплексное использование ресурсов шельфа. Вып.18. Севастополь: МГИ НАНУ, 2009. – С. 254 – 261.