

# ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНОЛИЗА В БЕЗРЕАГЕНТНОМ КОНТРОЛЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНОЙ ВОДЫ

А.П. Пацовский<sup>1</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет сервиса и экономики (СПбГУСЭ),  
191015, Санкт-Петербург, ул. Кавалергардская, 7, лит. А.

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

**Ключевые слова:** озонизация; озонхемилуминесценция; природные воды; растворенное органическое вещество; характеристика качества воды; индекс загрязненности воды; химическое потребление кислорода; перманганатная окисляемость; режим реального времени; загрязнители.

## APPLICATION OZONOLYSIS IN NONCHEMICAL CONTROL THE QUALITY OF NATURAL WATER

A.P. Patsovsky

St.-Petersburg state university of service and economy (SPbSUSE),  
191015, St.-Petersburg, street Kavalergardsky, 7 A.

The results of research into the processes of ozonolysis of natural waters for the determination of dissolved organic compounds from the intensity of chemi-luminescence arising from the interaction of ozone with organic molecules is devoted. The experimental results are obtained by setting to register ozonohemilyuminestsentsii, allowed to explore the possibilities of the new method and the influence of factors that could adversely affect water quality.

**Keywords:** ozonolysis; ozonohemilyuminestsentsiya, natural water, dissolved organic matter, water quality characteristics, the index of water pollution, chemical-mechanical oxygen demand, permanganate oxidation, real-time pollutants.

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) [1, 2].

Индекс загрязненности воды (ИЗВ) позволяет классифицировать водные объекты по семи градациям (табл. 1) [3].

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.

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

Таблица 1. Классы качества воды в зависимости от величин ИЗВ для поверхностных вод суши

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

Примечание : (  $ИЗВ = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{C_i}{ПДК_i}$ ,  $m=6$ ;  $ПДК_i$  – предельно-допустимая концентрация  $i$ -го вещества;  $C_i$  – его концентрация в объекте оценки)

Способность различных окислителей реагировать с РОВ в водной среде определяется величиной окислительно-восстановительного по-

тенциала реакции с участием этих окислителей. В табл. 2 приведены значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов реакций, применяемых при водоочистке, водоподготовке и анализе проб вод [4].

Таблица 2. Стандартные окислительно-восстановительные потенциалы ( $E^0_{\text{н}}$ ) некоторых реакций в воде при температуре 25 °С и давлении 760 мм рт. ст.

Реакция в растворе	$E^0_{\text{н}}, \text{В}$
$2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (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

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.

Использование озона в качестве окислителя РОВ обеспечивает большую полноту деградации для большинства соединений, чем при фотохимическом окислении в воде ультрафиолетовым излучением [5]. 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 водоочистке 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 озоном РОВ в водной среде сопровождается достаточно интенсивной хемилюминесценцией – свечением, возникающим в водных растворах многих РОВ. Это явление дает возможность исследовать процессы озонизации, 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 [6].

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 озон-воздушной 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 анализатора. Для решения этой задачи применялись два способа повышения стабильности синтеза озона.

Первый – за счет уменьшения влияния двух главных дестабилизирующих факторов – нестабильности высокого напряжения барьерного разряда и изменений влажности атмосферного воздуха.

Второй – избыточная подача озона в озонолитический реактор, при которой только часть вырабатываемой озон-воздушной 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 озонизации водных проб, представлена на рис. 1. В качестве источника озона ис-

пользовался опытный образец портативного проточного озонатора, разработанный Санкт-Петербургским научно-исследовательским центром экологической безопасности (НИЦЭБ) РАН. Озонатор представляет собой металлический цилиндр (диаметр 80 мм, длина 250 мм), снабженный штуцерами для входа воздуха и выхода озонозвоздушной 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 озонозвоздушной смеси составляет 4.7%.

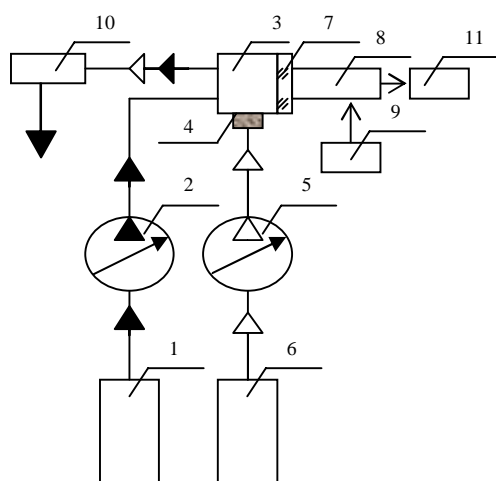


Рисунок 1. Установка для получения и регистрации хемилюминесценции, возникающей при озонолитизе водных проб. Схема функциональная: 1 – емкость с водной пробой; 2 – насос подачи водной пробы; 3 – камера озонолитического реактора; 4 – фильтр-распылитель озонозвоздушной смеси; 5 – насос подачи озонозвоздушной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

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 мгО/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°C. Исследования проводили в условиях так называемой промежуточной прецизионности (ГОСТ Р ИСО 5725-1) [8], избыточной по сравнению со сходимостью по временному показателю.

Пробы воды Шаловского оз. передавали в аттестованную и аккредитованную санэпидлабораторию г. Луги, где методом бихроматной окисляемости по стандарту ГОСТ Р 52708-2007 [9] определяли значения ХПК в единицах мгО/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 мгО/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 прак-

тике 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.



Рисунок 2. Путь теплохода «В. Куйбышев» 23–28 июля 2003 г.

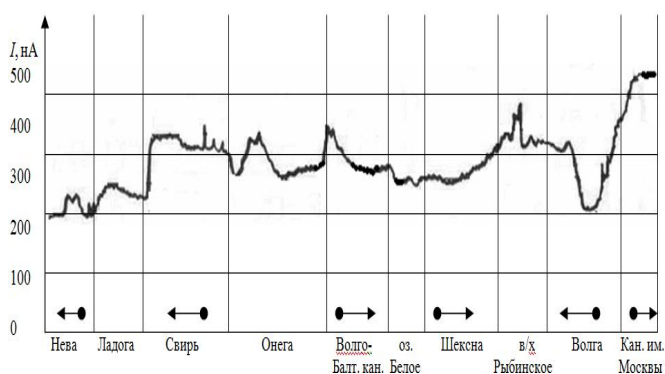


Рисунок 3. Схема маршрута и распределение по нему концентраций РОВ. (Стрелки – направление движения парохода)

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 особенно-

стью маршрута судна (рис. 3). 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.

### Литература

1. Жмур Н.С. Технологические и биологические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. М.: Акварос, 2003. 512 с.
2. Лурье Ю.Ю. Об общих показателях загрязнения вод // Проблемы аналитической химии. М.: Наука, 1977. С. 14–20.
3. 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.: СПбГУСЭ, 2008. Т. III. С.161–164.
4. Справочник химика / Под ред. Грива З.И., Коц В.А., Пиастро В.Д. М.; Л.: Изд-во химия, Ленинградское отделение, 1964. Т. III. С.740–755
5. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
6. Gomella C. Effluents treatment ozone // Tribune du GBDAU. 1967. V. 20. № 283. P. 397–413.7. Воронцов А.М., Никанорова М.Н., Мелентьев К.В. Экспресс-контроль суммарного содержания органических веществ в водной среде методом озонохемиллюминесценции // Водные объекты Санкт-Петербурга / Под ред. Кондратьева С.А., Фрумина Г.Т.. СПб.: Администрация-СПб., 2002. С.73–79.
8. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. Ч. 1. 31 с.
9. ГОСТ Р 52708-2007. Вода. Метод определения химического потребления кислорода. М.: Изд-во стандартов, 2000. 11 с.

<sup>1</sup> Пацовский Александр Петрович – кандидат технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Химия» СПбГУСЭ, e-mail: Patsovskiy\_ar@mail.ru.