

Головач А.П.

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИЯХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Современная оптика располагает достаточно большим арсеналом спектроскопических методов, позволяющих идентифицировать различные химические соединения. Оптические методы исследования водных сред обладают следующими преимуществами по сравнению с другими методами (химическими, биологическими и т.д.) [1, 2]:

- а) экспрессность, принципиально связанная с возможностью эффективного преобразования света, несущего информацию об объекте с которым он взаимодействовал, в электрические сигналы, техника автоматической обработки которых хорошо развита;
- б) дистанционность, вытекающая из того, что свет распространяется как в воздухе, так и в воде, и проходит через границу их раздела;
- в) высокая чувствительность при определении примесей, связанная с принципиальной возможностью регистрировать сверхслабые свечения методом счета фотонов;
- г) универсальность, связанная с тем, что все вещества могут быть идентифицированы тем или иным методом оптической спектроскопии;
- д) высокая избирательность, обусловленная возможностью вариаций длины волны света в широких пределах и наличием специфических оптических характеристик у каждого химического соединения.

Среди спектрометрических методов определения органических веществ природных вод особое место занимают методы с использованием спектров поглощения, рассеяния и флуоресценции. В отличие от других спектральных методов (ИК-спектроскопии, ЯМР, рентгено-электронной спектроскопии, ЭПР и др.) их применение не всегда сопряжено с предварительным извлечением органических веществ из природных вод. Рассмотрим принципы и возможности применения спектрофотометрии, флуориметрии и спектроскопии комбинационного рассеяния для определения гумусовых веществ (ГВ) природных вод.

Спектрофотометрия (спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой областях спектра) основана на измерении интенсивности поглощения того или иного соединения. Органические вещества определяют по собственной окраске или по поглощению света продуктами их аналитических реакций. Электронные спектры, как правило, не являются характеристичными, и часто полосы поглощения соединений разных классов лежат в одной области. При анализе объекта, содержащего только одно соединение, или при определении вещества, обладающего весьма отличительными от других характеристиками, спектрофотометрия очень удобна вследствие ее простоты и высокой чувствительности (предел обнаружения спектрофотометрических методов — $2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ г/л) [3]. Однако при исследовании смесей веществ нехарактеристичность электронных спектров осложняет применение метода. Очевидно, что эти трудности гораздо выше при определении веществ по их собственной окраске. Таким образом, имея в качестве объекта исследования растворенные органические вещества природных вод, можно говорить лишь об оценочной характеристике состава анализируемого образца.

Для спектров поглощения природных вод в видимой и ультрафиолетовой областях (200–800 нм) характерны широкие полосы поглощения. Характер спектров поглощения основных классов органических веществ природных поверхностных вод в

целом аналогичен характеру спектра поглощения исходной пробы воды: монотонное повышение оптической плотности к ультрафиолетовой части спектра. Интенсивность и положение максимума спектра поглощения органических соединений зависит от содержания полициклических компонентов, содержания метильных групп, разветвления алкильной цепочки, а также наличия сильнопоглощающих групп, или хромофоров, (C=O, -N=O, -S, -N=N и т.д.) [4]. Поскольку растворенное органическое вещество природных вод представляет собой смесь ГВ, углеводов, углеводов, органических кислот, протеинов и т.д. общий спектр поглощения складывается в результате наложения спектров всех составляющих компонентов и не имеет ярко выраженных полос поглощения.

Спектрофотометрическое измерение интенсивности окраски растворов используется при изучении ГВ в качестве приема конечного определения после их выделения из природных растворов и самостоятельно. Содержание ГВ оценивают в единицах массы и единицах органического углерода гумусовых кислот и их фракций по формулам или калибровочным кривым.

Используя то, что оптическая плотность растворов фульвокислот (ФК) резко возрастает с 400 нм в сторону уменьшения длины волны, для изучения гумусовых соединений, выделенных из проб воды Припяти, были выбраны длины волн 450 и 350 нм. Содержание фульвокислот составило 7,2 – 10,2 мг/л, а гуминовых кислот (ГК) – 0,05 – 0,3 мг/л [3]. Концентрации рассчитывались по формуле:

$$C_{\text{ФК(ГК)}} = K_{\text{ФК(ГК)}} \cdot (\epsilon_{350} - \epsilon_{450}),$$

где $C_{\text{ФК(ГК)}}$ – содержание ФК (ГК), мкг углерода кислот; $K_{\text{ФК(ГК)}}$ – коэффициенты, определяемые на тестовых растворах с известным содержанием ГК (ФК); ϵ_{350} и ϵ_{450} – оптическая плотность раствора, измеренная соответственно при 350 и 450 нм.

По чувствительности и селективности лучшим, чем спектрофотометрический метод, является флуориметрический. У молекул, поглотивших фотон света, электрон переходит на более высокий энергетический уровень. Одним из процессов, посредством которого возбужденная молекула возвращается в более стабильное состояние, является эмиссия фотона. Если этот процесс протекает очень быстро ($10^{-8} - 10^{-7}$ с), он называется флуоресценцией [2]. Сложные органические молекулы обычно излучают свет большей длины (более низкой энергии), чем у света, вызвавшего возбуждение молекулы. Интенсивность излучения также зависит от концентрации соединения и поэтому может быть использована как основа аналитических измерений. Селективность флуоресцентного метода, по сравнению с методом абсорбционной спектроскопии, выше, так как учитываются уже две переменные — длина волны возбуждающего и длина волны флуоресцентного излучений.

Флуоресценция в видимой и ультрафиолетовой областях спектра относится к одной из постоянных характеристик вод суши. Она связана с составом и концентрацией органических соединений в пробе воды [1, 2]. В зависимости от происхождения органических веществ, способных флуоресцировать, их можно разделить на природные вещества и соединения промышленного синтеза. В число первых входят ГВ, а также прижизненные и посмертные выделения организмов: летучие органические вещества, пигменты, битумоиды и др. Вторая группа соединений включает оптические отбеливатели, фенолы,

Головач Анна Петровна, доцент каф. инженерной экологии и химии Брестского государственного технического университета.

Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.

ароматические углеводороды, некоторые красители, синтетические поверхностно-активные вещества и др. Таким образом, флуоресценция поверхностных вод обусловлена сложным набором соединений, в котором ведущее место занимают гумусовые вещества. Пигменты (хлорофилл, каротиноиды) составляют в речных водах 0,01 – 0,05%, сумма хлороформрастворимых веществ — 1–10%, сумма летучих органических веществ — 2–18% общего содержания органического вещества. При концентрации ГВ $25,0 \pm 10$ мг/л они полностью или преимущественно экранируют флуоресценцию других соединений, каждое из которых находится в концентрации 0,1–0,01 мг/л. Интенсивность флуоресценции гумусовых веществ и люминогенов промышленного синтеза различаются в 60–300 раз [4].

Флуоресценция ГВ природных вод возбуждается в видимой и УФ областях спектра, причем форма спектра возбуждения ГВ подобна форме спектра поглощения. Положение спектра свечения на шкале длин волн зависит от длины волны возбуждающего излучения. Этот спектр представляет собой ассиметричную полосу с полушириной 120–140 нм, максимум которой смещен относительно линии возбуждения в длинноволновую область на 80–100 нм.

Суммарное количество гумусовых кислот определяют по интегральной люминесценции в области длин волн 300–560 нм или по пиковой интенсивности спектра люминесценции на определенной длине волны на флуориметрах любого типа с помощью калибровочного графика, представляющего зависимость интенсивности люминесценции от количества растворенных органических веществ, выраженного в единицах органического углерода или ХПК, в 1 л пробы. [4, 5, 6]

Флуоресцентные свойства фракций ГВ при возбуждении их излучением в диапазоне длин волн 260–500 нм и регистрации в диапазоне длин волн 400–600 нм дают возможность определять эти кислоты дифференцированно в двухкомпонентном растворе [5]. При наблюдении на волне $\lambda_{н} = 470$ нм максимум на спектре возбуждения флуоресценции ФК наблюдали на волнах 340–350 нм, а гуминовых при $\lambda_{н} = 550$ нм — на волнах 460–470 нм. Поэтому при возбуждении на $\lambda_{603б} = 350$ нм флуоресценция ФК максимальна при $\lambda_{рег} = 470$ нм, а гуминовых — при $\lambda_{рег} = 500$ нм, причем их интенсивность намного ниже, чем ФК. При возбуждении на $\lambda_{603б} = 470$ нм интенсивность флуоресценции ГК в 4–5 раз больше, чем ФК. Таким образом, в природном двухкомпонентном растворе по значениям интенсивности люминесценции, зарегистрированных на волнах $\lambda_{рег} = 470$ нм при возбуждении на $\lambda_{603б} = 350$ нм и $\lambda_{рег} = 520$ нм при возбуждении на волне $\lambda_{603б} = 470$ нм, возможно определение концентраций ФК и ГК соответственно. Искомые концентрации рассчитываются методом итераций из системы уравнений:

$$\begin{cases} C_{ГК} = K_1 (I_{470}^{350} - K_2 I_{540}^{470}) \\ C_{ФК} = K_3 (I_{470}^{350} - K_4 I_{540}^{470}) \end{cases}$$

где $C_{ГК}$, $C_{ФК}$ — концентрации ФК и ГК соответственно, мг/л; I_{470}^{350} , I_{540}^{470} — значения интенсивностей люминесценции при возбуждении на длинах волн $\lambda_{603б} = 470$ нм и $\lambda_{рег} = 540$ нм и регистрации на длинах волн $\lambda_{603б} = 350$ нм и $\lambda_{рег} = 470$ нм соответственно; K_1 , K_2 , K_3 , K_4 — коэффициенты, определяемые на тестовых растворах с известным содержанием ГК и ФК.

С применением лазеров в качестве источников излучения, возбуждающих флуоресценцию, возможности флуориметрии природных вод значительно расширились: возникли дистанционная и нелинейная флуориметрия [7]. Флуориметрия была поставлена на строгую количественную основу благодаря применению метода внутреннего репера — калибровке сигнала флуоресценции примеси по сигналу комбинационного рассеяния. Для калибровки флуориметров можно использо-

вать какой-либо сигнал сравнения, исходящий из среды, определяемый тем же световым полем в среде, что и полезный сигнал, и малозависящий от состояния среды. При лазерном зондировании атмосферы в качестве такого сигнала сравнения часто используется стоксова компонента КР сигнала в азоте, концентрация которого в воздухе велика и постоянна. При количественном спектральном анализе водных сред в качестве сигнала сравнения можно использовать стоксову компоненту комбинационного рассеяния в воде [6, 8]. КР-спектроскопия не является высокочувствительным методом при непосредственном определении органических веществ в воде (предел обнаружения ОБ — $10^{-1} - 10^{-3}$ г/л). Для наиболее интенсивной рамановской линии воды дифференциальное сечение КР, проинтегрированное по регистрируемой спектральной линии КР, асимптотически равно 10^{-29} см²/ср, в то время как произведение сечения поглощения органических соединений на квантовый выход флуоресценции имеет типичные значения $10^{-16} - 10^{-18}$ см²/ср. В то же время интенсивность флуоресценции органических соединений сравнима с интенсивностью КР самой воды как растворителя, что позволяет использовать полосу КР воды в качестве внутреннего репера. В качестве аналитического сигнала используется отношение $I_{ФЛ} / I_{КР}$, где $I_{ФЛ}$ — интенсивность (в максимуме полосы) флуоресценции органических веществ; $I_{КР}$ — интенсивность линии КР воды при длине волны, соответствующей валентным колебаниям О–Н–О в жидкой фазе. Значение $I_{ФЛ}$ измеряется относительно уровня шума; значение $I_{КР}$ получают путем вычитания сигнала флуоресценции из общего сигнала при длине волны КР воды.

При разработке флуоресцентных количественных методов определения весьма важен вопрос о тушении флуоресценции, то есть отсутствием прямой зависимости между концентрацией вещества и интенсивностью свечения люмогена. Могут иметь место концентрационное тушение, тушение органическими и неорганическими примесями [9]. Тушение может быть обнаружено путем сопоставления интенсивности флуоресценции на 1 градус цветности или на мг кислорода бихроматной окисляемости. Влияние ионов металлов и органических веществ на флуоресценцию ГВ позволяет изучать взаимодействие этих веществ флуоресцентными методами. Экспериментально [4, 9] установлен конформационный механизм тушения флуоресценции красителя Р6Ж гумусовыми веществами. Установлено, что флуоресцентные свойства красителя родамин 6Ж позволяют использовать его в качестве флуоресцентного зонда растворенных в природных водах гумусовых соединений. Изменения параметров флуоресценции зонда при взаимодействии с молекулами ГВ характеризуются константами связывания и количеством центров связывания, выражающих суммарную концентрацию активных центров в составе ГВ и их способность связывать как ионы тяжелых металлов, так и органические загрязняющие вещества.

Таким образом, наиболее перспективным методом при изучении растворенных органических веществ природных вод является метод люминесцентной спектроскопии, который сочетает в себе высокую чувствительность, избирательность, экспрессность и информативность (позволяет определять количество ГК и ФК, количество комплексообразующих групп в их молекулах, электростатические свойства этих молекул, константы равновесия реакций ГВ с ионами металлов и другими лигандами).

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Использование комплекса спектроскопических методов для анализа природных и сточных вод / М.В. Ахманова, Н.С. Сафронова, Е.Н. Савинкова, А.Х. Галузинская // Журн. аналит. хим. — 1987. — Т. 42. — Вып. 12. — С. 2151–2162.
2. Карабашев Г.С. Флуоресценция в океане. — Л.: Гидрометеоиздат, 1987. — 200 с.

3. Лиштван И.И., Крайко В.М., Головач А.П. Растворенное органическое вещество торфяно-болотных вод // XV Менделеевский съезд по общ. и приклад. химии. Тез. докл. – Минск, 1993. – Т. 2. – С. 228–229.
4. Laser spektrofluorimetry of humic substances conformational transformation in water / Golovatch A.P., Nemkovich N.A., Kozlovski A.S., Lishtvan I.I., Rubinov A.N.// Proceed. of SPIE. – 1995. – Vol. 2503. – P.1254–1259.
5. Кондратьев К.Я., Гительсон А.А., Дубовицкий Г.А. Дистанционный метод определения концентраций растворенных органических веществ в водных экосистемах // Докл. АН СССР. – 1987. –Т. 295, № 3. – С. 569–571.
6. Определение растворенных нефтей и нефтепродуктов в водных средах методом лазерной флуориметрии / А.В. Виноградов, С.А. Крикунов, А.П. Суворегин и др. // Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. – М.: Наука, 1987. – С. 168–175.
7. Сэм М.Ф. Лазеры и их применения // Соросовский Образовательный Журнал. 1996. № 6. С. 92–98.
8. Определение растворенных органических соединений в природных водах методом лазерно-индуцированной флуоресценции / М.В. Ахманова, В.С. Карпов, Н.С. Сафронова и др. // Геохим. – 1990, № 7. – С. 1000–1010.
9. Rhodamine 6G: new probe for studying conformational transformation of dissolved humic substances in water/ Golovatch A.P., Nemkovich N.A., Kozlovski A.S., Lishtvan I.I., Rubinov A.N.// Abstr. conf. BIOS'95. – San Jose, 1995. – P. 528–564.

УДК 658.26

Северянин В.С.

РАЗРАБОТКИ ЛАБОРАТОРИИ ПУЛЬСАР В ОБЛАСТИ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ

Автором показано (вестник БПИ, серия ВСТЭ, №2 (2), 2000), используя понятие «энергетический КПД производства» ($\eta = \mathcal{E} / \mathcal{Z}$; \mathcal{E} - эффект производства, \mathcal{Z} - энергетические затраты), что эффективность энергосбережения S - это прирост η в результате реализации мероприятий по энергосбережению: $S = \Delta \eta$. Если потери энергии у потребителя до реконструкции Π_1 , после - Π_2 , а уменьшение затрат при производстве энергии $\Delta \mathcal{Z}$, то

$$S = \frac{(\Pi_1 - \Pi_2) + (\mathcal{E} - \Pi_1) \cdot \Delta \mathcal{Z} / \mathcal{Z}}{\mathcal{Z} - \Delta \mathcal{Z}}. \quad (1)$$

Из (1) видно, что эффективность энергосбережения пропорциональна снижению потерь энергии у потребителя и величине начального производства (экстенсивные факторы), это очевидное общепринятое положение. Однако параметр $\Delta \mathcal{Z}$ имеет более интенсивное влияние на S (поэтому его можно считать интенсивным фактором): находится в числителе и знаменателе (1) одностороннего действия. Следовательно, эффективность энергосбережения существенно растет при снижении затрат на производство энергии, этот рост более зависит от $\Delta \mathcal{Z}$, чем от $\Delta \Pi = \Pi_2 - \Pi_1$. Этот новый важный вывод говорит о том, что в цепи производитель энергии - потребитель энергии первое звено требует особого внимания (в литературе обычно говорится только о втором). Следует подчеркнуть, что в энергетике существующие методы при соблюдении технологической дисциплины уже имеют максимальную эффективность, обусловленную термодинамикой. Поэтому даже незначительное повышение КПД работы энергооборудования требует больших научных и технических усилий. Только разработка и внедрение новых технологий, аппаратов, машин, использование новых физических явлений позволит повысить энергоэффективность производства в широком смысле.

Из (1) можно получить

$$\frac{dS}{d(\Delta \mathcal{Z})} = \frac{(\mathcal{E} - \Pi_1)}{\mathcal{Z}(\mathcal{Z} - \Delta \mathcal{Z})} + \frac{\Delta \Pi}{(\mathcal{Z} - \Delta \mathcal{Z})^2} + \frac{\mathcal{E} - \Pi_1}{(\mathcal{Z} - \Delta \mathcal{Z})^2} \cdot \frac{\Delta \mathcal{Z}}{\mathcal{Z}}. \quad (2)$$

Зависимость (2) означает, что влияние $\Delta \mathcal{Z}$ более ощутимо для больших потребителей и при увеличении экономии энергии у потребителей, но новый вывод заключается в том, что, оказываются мелкие производители энергии при прочих равных условиях позволяют больше увеличить эффективность энергосбережения. Ранее предполагалось, что крупные энергетические агрегаты более экономичны, и невозможно противопо-

ставлять им агрегаты малой мощности. Но, используя новые технологии, явления, конструкции, можно создавать малые энергомощности с не меньшими технико-экономическими показателями, переходя на децентрализованное энергоснабжение, что позволяет получать большую эффективность энергосбережения. Руководствуясь такими теоретическими предпосылками, научно-исследовательской лабораторией ПУЛЬСАР БГТУ разработан в рамках государственной программы фундаментальных исследований ЭНЕРГИЯ - «Исследование явлений и процессов генерации, переноса и преобразования энергии в термодинамических системах и энергетических технологиях», ряд технологий и устройств, направленных на расширение возможностей промышленной теплоэнергетики и систем отопления. В работах принимали участие Черников И.А., Горбачева М.Г., Верулейшвили Ф.А. Кацевич В.К., Наливайко И.И., Дерещук Е.М., Новосельцев В.Г., Богачук Д.Ф., Федотов А.В., Кузнецова Л.В.; по данной тематике защищено четыре кандидатских диссертаций.

В статье дается краткое описание ряда разработок по данной проблеме. Информация представлена в виде таблицы принципиальных схем, отражающих суть устройства или способа. Все разработки являются изобретениями, защищены патентами Республики Беларусь или Российской Федерации. Патентообладатель - Брестский государственный технический университет (ранее он же - Брестский политехнический институт, Брестский инженерно-строительный институт). Некоторые разработки опробованы в виде экспериментальных образцов с подтверждением предполагаемого эффекта, некоторые используются в промышленности или коммунальном хозяйстве, по остальным имеется патентная информация или эскизные проекты, большое количество заявок не показанных здесь, проходят оформление.

Ниже изложено описание: номер (соответствует номеру схемы в таблице), название разработки, основные конструктивные и технологические особенности, назначение, номер патента РБ (трех - и четырехзначные числа - РБ, шести - и семизначные - РФ), стрелки: сплошная двойная - топливо или сырье, одинарная - продукты сгорания, прерывистая - воздух.

Вначале даются топочные устройства, затем - теплоутилизационные, далее - другие энергосберегающие схемы. Подробное описание можно найти в официальном бюллетене изобретений РБ или РФ по указанным номерам.

1. Топка. Прерывистая подача воздуха. Рост тепловой мощности, улучшение выгорания без затрат энергии, 5189.
2. Устройство пульсирующего горения. Сферический клапан на подаче топлива. Повышение надежности работы, 5191.
3. Горелка. Спираль из ленты, согнутой с гофрами, между

Северянин Виталий Степанович, профессор, д.т.н., профессор каф. водоснабжения, водоотведения и теплоснабжения Брестского государственного технического университета. Беларусь, БГТУ, 224017, г. Брест, ул. Московская, 267.