

УДК 543.42:556.113.4

**Лозовик П.А.**

*Институт водных проблем Севера  
КарНЦ РАН (г. Петрозаводск)*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОЗРАЧНОСТИ, ЦВЕТНОСТИ И МУТНОСТИ ВОДЫ ПО ИНТЕГРАЛЬНОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ СВЕТА В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА**

**P. Lozovik**

*Northern Water Problems Institute of the Karelian Research Center,  
Russian Academy of Sciences, Petrozavodsk*

### **DETERMINATION OF TRANSPARENCY, COLORITY, AND TURBIDITY OF WATER BY INTEGRATED INTENSITY OF LIGHT ABSORPTION IN VISIBLE SPECTRUM**

*Аннотация.* Показатели прозрачности, цветности и мутности воды удается надежно определить по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра образцов природной воды: первый – по поглощению света исходной воды, второй – по поглощению света воды после центрифугирования, а третий – по разности значений двух первых. Для устранения противоречий спектрофотометрических измерений цветности и мутности воды целесообразно перейти на их определение по интегральной интенсивности поглощения света и на новую более строгую физическую размерность этих показателей ( $\text{см}^{-2}$ ).

*Ключевые слова:* прозрачность, цветность, мутность, интегральная интенсивность поглощения света, природные воды.

*Abstract.* Transparency, colority, and turbidity of water can be reliably determined by the integrated intensity of light absorption in the visible spectrum of natural water samples. Transparency is determined by light absorption of original water, colority – by light absorption of centrifuged water, and turbidity – by difference of the light absorption of original water and centrifuged water. In order to eliminate the differences of spectrophotometric measurements of colority and turbidity of water, it is reasonable to determinate this parameters by the integrated intensity of light absorption and to use a new more realistic physical dimension of them ( $\text{cm}^{-2}$ ).

*Key words:* transparency, colority, turbidity, integrated intensity of light absorption, natural water.

Прозрачность, цветность и мутность воды являются важными физико-химическими показателями, широко используемыми на практике для контроля качества воды и оценки состояния водных объектов. По цветности и мутности вода нормируется для питьевых целей. Цветность характеризует, какой интенсивности окраска воды в видимом диапазоне спектра, воспринимаемая визуально в отраженном свете, мутность показывает наличие в воде мелкодисперсной взвеси, а прозрачность – на какой глубине виден белый диск при погружении его в воду. В любом случае эти показатели связаны со спектральными характеристиками природной воды. Фактически, цветность воды обусловлена наличием в воде в растворенном состоянии веществ, поглощающих свет, мутность – рассеянием и поглощением света мелкодисперсными частицами, а прозрачность связана как с цветностью, так и с мутностью воды. С физической точки зрения эти свойства воды связаны с интегральной интенсивностью поглощения света в видимой области спектра. Используя последний показатель, можно установить эти параметры и перейти на более строгую их физическую основу и новую размерность цветности и мутности воды.

---

© Лозовик П.А., 2013.

За интегральную интенсивность поглощения света ( $I$ ) любого хромофора в спектро-

скопии [4] принято выражение  $I = \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$

(1) или  $I = \frac{1}{C \cdot l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$  (2), где:  $\varepsilon(\tilde{\nu})$  – коэффициент экстинкции,  $\tilde{\nu}$  – волновое число,  $\text{см}^{-1}$ ,  $l$  – толщина кюветы,  $\text{см}$ ,  $A(\tilde{\nu})$  – оптическая плотность,  $C$  – концентрация, моль/л. С учетом формулы (2) получим

$I \cdot \tilde{N} = \frac{1}{l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$  (3). Поскольку для природных вод поглощение света обусловлено наличием сложной смеси различных хромофоров, концентрация которых неизвестна, целесообразно в качестве показателя интегральной интенсивности поглощения света природной воды использовать выражение

$A_{\text{интегр}} = \frac{1}{l} \int_{\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$  (4), учитывающее, как интенсивность электронных переходов, так и концентрацию веществ. Определенный интеграл фактически есть площадь под кривой зависимости  $A$  от  $\tilde{\nu}$  в интервале  $\tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_2$ .

По своему физическому смыслу цветность воды есть интегральная интенсивность поглощения света водой при отсутствии в ней взвеси:  $(A_{\text{раств}})_{\text{интегр}}$ . Мутность прямо пропорциональна разности интегральной интенсивности исходной воды до и после ее центрифугирования:

$(A_{\text{исх}} - A_{\text{раств}})_{\text{интегр}}$ , а прозрачность воды обратно пропорционально интегральной интенсивности светопоглощения исходной воды. Целью работы было показать возможность определения прозрачности, цветности и мутности воды по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра.

**Экспериментальная часть.** Определение цветности и мутности воды осуществляли спектрофотометрическими методами согласно методикам [3; 4; 7] и по интегральной интенсивности поглощения света. Для сравнения результатов анализа цветность воды определяли визуальным методом в цилин-

драх Генера [1; 5] и с использованием компаратора. Для построения градуировочных графиков применяли два стандарта цветности (платиново-кобальтовой и имитационной шкалы) и два стандарта мутности (формазин и каолин). Расчет интегральной интенсивности поглощения света проводили вручную или путем компьютерной обработки спектров. Для сравнения результатов анализа использовали образцы воды, отобранные из различных водных объектов, имеющих отличительные гидрохимические характеристики. Спектр поглощения природной воды в видимой области представляет собой монотонно убывающую кривую с увеличением длины волны (рис. 1а).

Площадь под такой кривой легко вычислить по методу трапеций, если разбить спектральный диапазон на равные промежутки по  $\Delta \tilde{\nu}$ , или вычислить с помощью интегратора, компьютера. Используя основной интервал видимого диапазона спектра (400–700 нм или 25000–14285.7  $\text{см}^{-1}$ ), разделив его на шесть равных участков, получим  $\Delta \tilde{\nu} = 1785.72 \text{ см}^{-1}$ . В таком случае площадь под кривой ( $S$ ) определим по формуле:

$$S = \left( \frac{A_1 + A_7}{2} + A_2 + A_3 + A_4 + A_5 + A_6 \right) \cdot 1785.72 \quad (5),$$

где  $A_1$  – оптическая плотность при волновом числе 25000  $\text{см}^{-1}$  ( $\lambda_1 - 400 \text{ нм}$ ),  $A_2 - 23215$  (431),  $A_3 - 21430$  (467),  $A_4 - 19644$  (509),  $A_5 - 17859$  (560),  $A_6 - 16074$  (622),  $A_7 - 14286 \text{ см}^{-1}$  (700 нм). Аналогично определяют интегральную интенсивность поглощения света и стандартных растворов мутности и цветности. В последнем случае спектральный диапазон разбиваем более часто, через 1000  $\text{см}^{-1}$ , в связи с тем, что спектр стандартных образцов цветности имеет более сложный вид, чем спектр образцов природной воды (см. рис. 1а).

Для спектрофотометрических измерений использовали приборы Спекорд UV-Vis, Portlab 501, Super Aquarius CE 9500, прошедшие поверку в центрах метрологии и стандартизации. Последние два прибора позволяли проводить компьютерную обработку спектров.

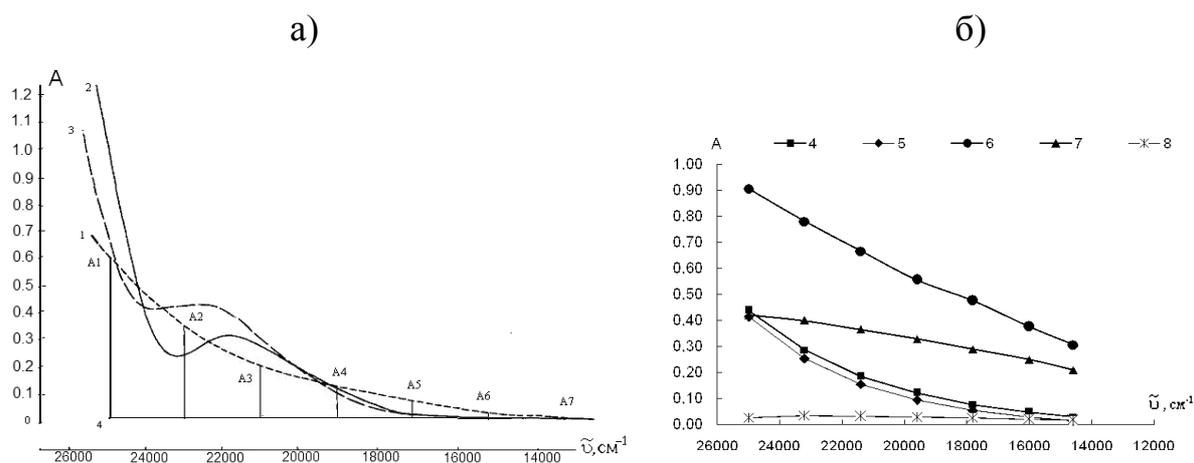


Рис. 1. Спектры поглощения образца природной воды (1), стандартов цветности платино-кобальтовой шкалы (2) и имитационной (3) (а) и спектры поглощения исходной (4) и отцентрифугированной воды (5), стандартных растворов формазина 100 ЕМ/л (6) и каолина 22.9 мг/л (7), спектр мутности природной воды (8) (б),  $l=5.0$  см.

### Результаты и их обсуждение

**Определение цветности.** Как видно из рис. 1, спектры стандартных растворов цветности не соответствуют спектру природной воды. Поскольку их спектры не идентичны, это приводит к тому, что цветность воды, определенная при одной длине волны, как это рекомендовано в руководствах [4; 8], существенно отличается от истинного значения (табл. 1). Спектры всех трех образцов пересекаются при длине волны около 510 нм (см. рис. 1), и только в этой точке получились одинаковые значения цветности как по оптической плотности, так и по интегральной интенсивности поглощения. Но эта точка не будет одинако-

вой для всех образцов природной воды, а будет меняться в зависимости от состава воды. Следует отметить, что в руководстве [5] для устранения несоответствия прямого спектрофотометрического определения цветности с визуальным было предложено строить градуировочный график по природным образцам воды различной цветности. Для этих образцов устанавливалась разность  $A_{340} - A_{400}$ , а их цветность определялась визуально с использованием стандартов цветности. Поэтому бесспорным является тот факт, что спектрофотометрическое измерение цветности воды возможно только по интегральной интенсивности поглощения света в видимом диапазоне спектра.

Таблица 1

Цветность образца воды, определенная по различным спектрофотометрическим методикам

Цветность	По интегральной интенсивности	$A_{413}$ [5]	$A_{436}$ [6]	$A_{455}$ [7]	$A_{510}$
Град. Pt-Co шкалы	285	350	230	260	270
Град. имитац. шкалы	315	350	410	190	300

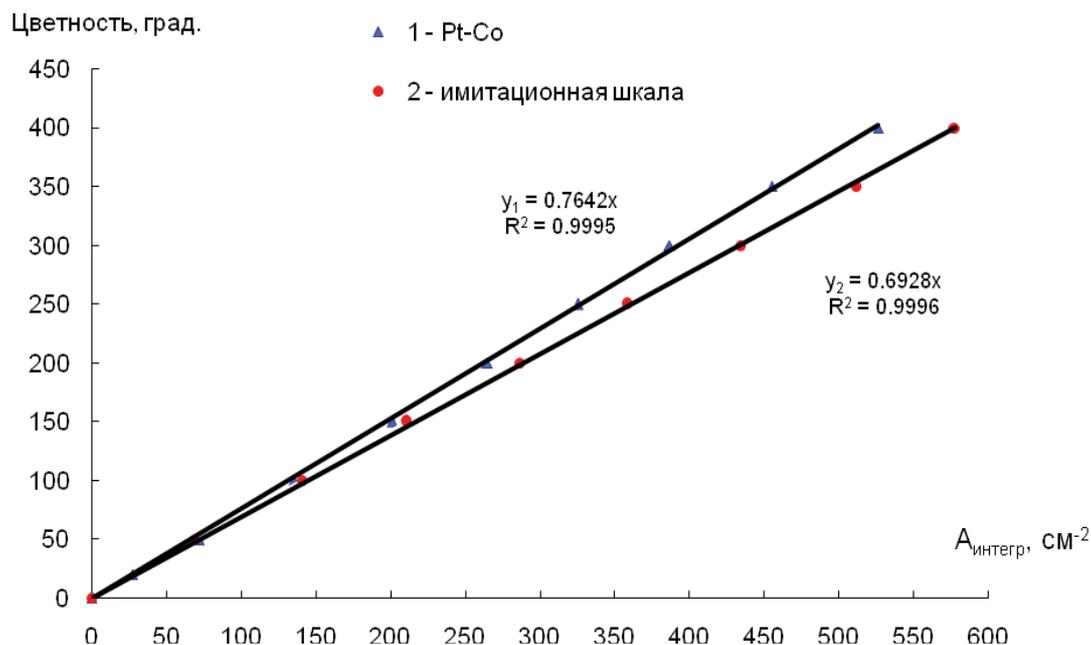


Рис. 2. Зависимость цветности стандартных растворов имитационной и платино-кобальтовой шкалы от интегральной интенсивности.

На рис. 2 представлены градуировочные графики зависимости цветности от интегральной интенсивности поглощения света для различных стандартов цветности. Несмотря на то, что спектры поглощения стандартов Pt-Co и имитационной шкалы с одинаковой цветностью различны, по интегральной интенсивности их растворы почти идентичны. Поэтому для определения цветности воды по интегральной интенсивности поглощения света можно пользоваться любым стандартом цветности. В конечном итоге от градусной меры цветности можно будет отказаться и перейти на более строгую физическую размерность ( $\text{см}^{-2}$ ). В нашем случае получилось, что 1 град. цветности Pt-Co шкалы равен  $1.30$ , а имитационной  $1.43 \text{ см}^{-2}$ . Для полного соответствия шкал необходимо для приготовления имитационной шкалы взять в 1.1 раза большее количество  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . С учетом погрешности определения оптической плотности ( $\pm 0.005$ ) и количества ее измерений (7) погрешность определения площади составит:

$(893 \cdot 0,005 \cdot 2 + 1786 \cdot 0,005 \cdot 5)/2 = 27 \text{ см}^{-1}$ ,  
или при переходе к единицам цветности при

использовании 5-см кювет –  $5.4 \text{ см}^{-2}$  или 4 град.

Сравнение спектрофотометрического метода определения цветности по интегральной интенсивности с визуальным было проведено на семи образцах природной воды (табл. 2). Значения цветности при визуальном ее определении в цилиндрах Генера и на компораторе оказались в среднем для образцов 1-6 с коричневым цветом в 2 раза ниже, чем значения, рассчитанные по интегральной интенсивности поглощения света. Это связано с тем, что при фотометрическом определении оценивается, какому стандарту цветности соответствует светопоглощение природной воды во всем спектральном диапазоне, а при визуальном – какому стандарту цветности отвечает окраска воды. Поскольку образцы стандартов цветности имеют более яркую желтую окраску, чем природная вода, то при визуальном рассмотрении сопоставляется со стандартом именно желтый оттенок в окраске воды. В результате этого и получается меньшее количество стандарта, чем по прямым фотометрическим измерениям. Если бы стандарты цветности и образцы природной

Таблица 2

## Цветность воды в зависимости от методов определения

Образец	По интегральной интенсивности			Визуальное определение		ЦВ <sub>интегр</sub> /ЦВ <sub>виз</sub> <sup>*</sup>	
	A <sub>раств</sub> <sup>*</sup> см <sup>-2</sup>	град. Pt-Co шкалы	град. имит. шкалы	компаратор, град. Pt-Co шкалы	цилиндры Генера, град. имит. шкалы	Pt-Co шкалы	имит. шкалы
1	274	209	190	105	90	1.99	2.11
2	215	164	149	85	75	1.93	1.99
3	11	8.4	7.6	<5	4	2.10	1.91
4	102	78	71	37	33	2.11	2.15
5	141	108	98	55	54	1.96	1.81
6	260	199	180	110	103	1.81	1.75
7	40	31	28	7	4	4.42	7

\* отношение цветности по интегральной интенсивности поглощения к цветности, установленной визуальным путем

воды имели одну и ту же светопоглощающую способность, то значение цветности получались бы одинаковыми как при фотометрическом, так и визуальном определении.

Для подтверждения различий в значениях цветности, определенной разными способами, был приготовлен искусственный образец воды с желто-зеленым цветом, полученный на основе ацетонового экстракта из листьев растений. Проведенный анализ показал, что цветность при визуальном определении составила 125 град., а при фотометрическом – 383 град. Последнее значение в 3 раза выше, чем первое. Следует отметить, что идентичности окрасок стандарта и образца воды достигнуто не было. Значение цветности было установлено по соответствию желтого оттенка в окраске воды стандарту цветности. Еще большее различие (более чем 4-кратное) отмечается для 7 образца воды (см. табл. 2) с зеленым оттенком. Поэтому, учитывая, что спектры поглощения стандартов цветности и природной воды не идентичны, визуальное определение цветности не отражает истинного светопоглощения природной воды. Полученное при этом значение цветности следует считать условным и лучше его именовать как «кажущаяся цветность воды». С учетом окраски природной воды можно ориентировочно оценить визуальную цветность

воды по интегральной интенсивности поглощения света. Для образцов воды с зеленым цветом цветность воды по интегральной интенсивности необходимо уменьшить в 4 раза, с желто-зеленым – в 3, а с коричневым – в 2 раза. Учитывая вышеизложенное, более надежным и физически обоснованным является показатель цветности воды, определенный по интегральной интенсивности поглощения света в видимой области спектра. В этой связи требуется пересмотр существующих аттестованных методик определения цветности воды и переход на более строгую ее размерность (см<sup>2</sup>).

**Определение мутности.** Спектры поглощения различных стандартов мутности и образца природной воды представляют собой монотонно убывающие линии с ростом длины волны (см. рис. 1б). Следует отметить, что спектр мутности природной воды по своей форме ближе к спектру каолина, чем формазина. Для определения мутности построены два градуировочных графика (по интегральной интенсивности и по оптической плотности при  $\lambda=520$  нм) для растворов формазина и каолина (рис. 3). При расчете мутности природных образцов воды получились близкие значения как по интегральной интенсивности, так и по оптической плотности (табл. 3).

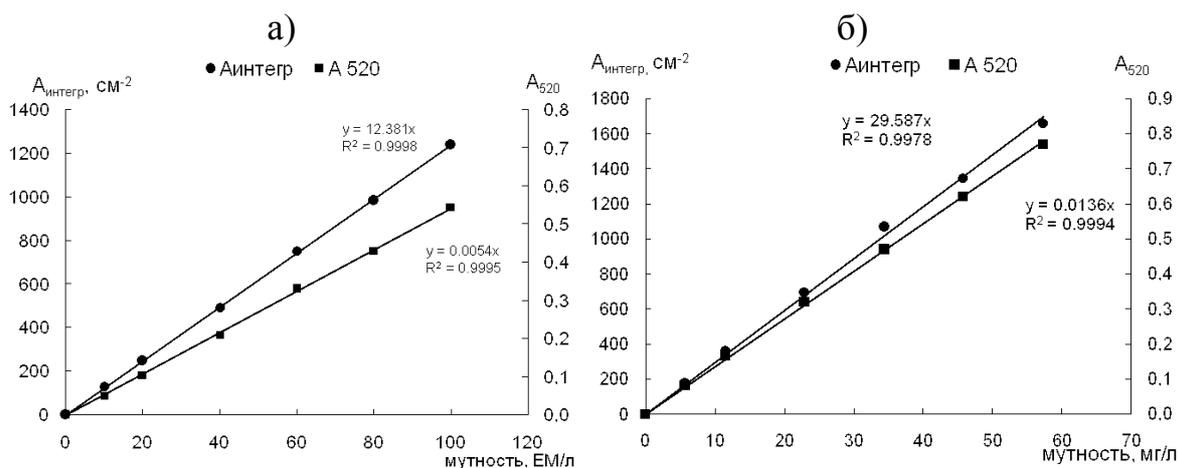


Рис. 3. Зависимость интегральной интенсивности и оптической плотности ( $\lambda=520$  нм,  $l = 5.0$  см) от мутности стандартных растворов: формазина (а), каолина (б).

Таблица 3

**Мутность образцов природных вод**

Образец	По интегральной интенсивности			По ПНД Ф [3]		$\delta$ , %	Взвеш. В-во, мг/л	$A_{\text{муз}}/Взв., \text{см}^{-2} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{л}$
	$\text{см}^{-2}$	мг/л каолина	ЕМ/л формазина	мг/л каолина	ЕМ/л формазина			
1	67	2.0	5.4	1.8	4.4	10	4.2	16
2	121	3.6	9.8	4.0	10.2	11	4.4	28
3	27	0.8	2.2	0.7	1.9	13	1.7	16
4	14	0.4	1.1	0.4	1.1	0	0.9	16
5	26	0.8	2.1	0.8	2.2	0	1.6	16
6	27	0.8	2.2	0.5	1.3	40	1.0	27
7	966	33	78	30	80	9	40	24

Относительное отклонение результатов анализа для большинства проб воды не превышало 13%, за исключением одной пробы (№ 6), где оно достигало 40%. Последнее, видимо, связано с тем, что по методике [3] измерения проводятся при одной длине волны (520 нм), а разная дисперсность взвешенных частиц приводит к различиям в светопоглощении. Содержание взвешенных веществ в этих образцах воды находится в пределах между мутностью по каолину и мутностью по формазину. Мутность по каолину имеет больший физический смысл, чем по формазину, поскольку в состав взвешенных веществ входят как мелкодисперсные частицы, обуславливающие мутность, так и крупные,

не оказывающие существенного влияния на рассеяние света водой. В среднем отношение интегральной интенсивности мутности к содержанию взвешенных веществ составляет около  $20 \text{ см}^{-2} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{л}$ .

В качестве размерности мутности, так же как и цветности воды, лучше использовать  $\text{см}^{-2}$ , которая отражает рассеяние света взвешенными частицами во всем спектральном диапазоне видимой области. Расчеты показывают, что  $1 \text{ см}^{-2}$  мутности соответствует  $0.034 \text{ мг/л}$  каолина и  $0.081 \text{ ЕМ/л}$  формазина. В таком случае единица мутности по формазину ( $1 \text{ ЕМ/л}$ ) равна  $0.42 \text{ мг/л}$  по каолину. Полученное нами соотношение единиц мутности несколько отличается от указанного в

ГОСТе (1 ЕМ/л формазина – 0.52 мг/л каолина) [2]. Расхождение связано не с погрешностями анализа, а с тем, что мутность зависит от степени дисперсности частиц, которую не представляется возможным воспроизвести одинаковым образом при приготовлении стандартов мутности в разных лабораториях. По этой причине также целесообразнее выражать мутность воды в единицах размерности интегральной интенсивности, как и в случае цветности. Погрешность определения мутности по интегральной интенсивности поглощения света составляет 5 см<sup>2</sup> при использовании 5-см кювет или 0.2 мг/л каолина (0.4 ЕМ/л формазина).

**Определение прозрачности.** Для определения прозрачности воды необходимо получить интегральную интенсивность поглощения света исходной воды. Как уже отмечалось, прозрачность ( $z$ ) обратно пропорциональна интегральной интенсивности поглощения света:  $Z=K/(A_{исх})_{интегр}$  (6). Для того чтобы установить коэффициент пропорциональности, рассмотрим опытные данные по прозрачности и интегральной интенсивности поглощения света для образцов воды, отобранной из различных водных объектов (рис. 4а). Наблюдается высокая степень корреляции между  $z$  и  $(A_{исх})_{интегр}$ , из которой следует, что коэффициент  $K=228.81$ . В та-

ком случае расчет  $z$  может быть выполнен по формуле:  $z=229/(A_{исх})_{интегр}$  (7).

Для оценки применимости формулы (7) рассмотрим связь между интегральной интенсивностью поглощения света природной водой и ее прозрачностью, установленной *in situ*, на примере 60 водных объектов Карелии.  $A_{интегр}$  природной воды рассчитаем по ее цветности и содержанию взвешенных веществ, поскольку прямых измерений поглощения света не имеется. Оценку интегральной интенсивности за счет мутности воды проведем по ее соотношению с содержанием взвешенных веществ, полученному в ходе эксперимента (см. табл. 2):  $(A_{мут})_{интегр}/Взв. в-во=20 \text{ см}^2 \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{л}$ , а за счет цветности – по ее связи с интегральной интенсивностью ( $A_{интегр} = ЦВ \cdot 1.43 \cdot 2 = 2.86 ЦВ$ ) Как видно из рис. 4б, наблюдается высокая степень корреляции между  $z$  и  $1/(A_{интегр})_{исх}$  ( $r=0.90$ ), а эмпирическое уравнение расчета прозрачности воды очень близко к ранее установленному:  $Z_{эмп} = 222/(A_{интегр})_{исх}$  (8). Некоторое различие коэффициентов в формулах (< 3%) связано с тем, что использованы расчетные значения  $(A_{интегр})_{исх}$ , а не ее прямые вычисления. Кроме того, определение прозрачности воды *in situ* по белому диску также имеет свои погрешности, связанные с разной чувствительностью людей к восприятию света и цвета.

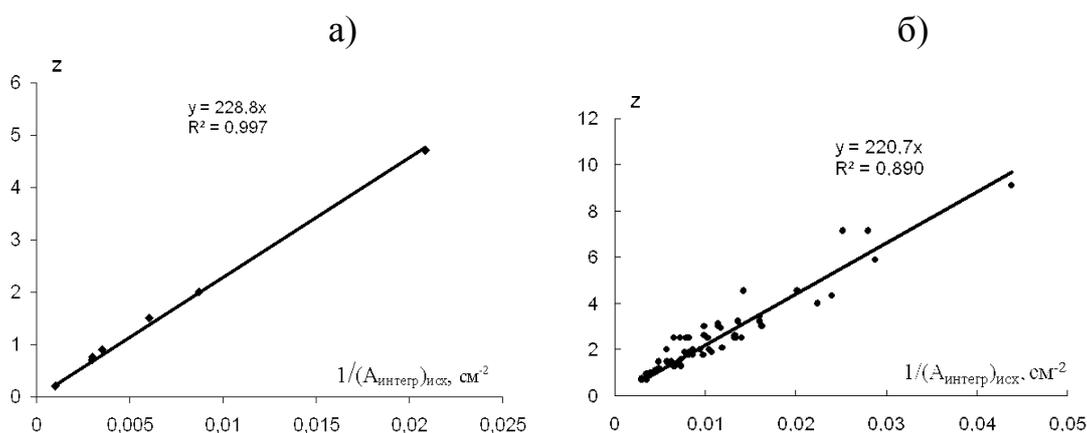


Рис. 4. Зависимость прозрачности воды водных объектов Карелии от интегральной интенсивности поглощения света по прямым измерениям (а) и косвенным (по цветности и содержанию взвешенных веществ) (б).

В целом полученные данные свидетельствуют, что по интегральной интенсивности поглощения света можно надежно определить три важнейших характеристики природных вод: прозрачность, цветность и мутность и перейти на новую размерность последних двух показателей ( $\text{см}^{-2}$ ). Для получения достоверных данных необходимо проводить измерения светопоглощения на приборах, прошедших поверку в центрах стандартизации и метрологии, или же самостоятельно осуществлять их калибровку по длинам волн и проценту пропускания.

ЛИТЕРАТУРА И ИСТОЧНИКИ:

1. Алекин О.А., Семенов А.Д., Скопинцев Б.А. Руководство по химическому анализу вод суши. – Л.: Гидрометеиздат, 1973. – 268 с.
2. [ГОСТ 3351-74] Межгосударственный стандарт. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. Фотометрический метод определения мутности / дата введения 01.07.1975 г.
3. [ПНД Ф 14.1:2:4.213–05] Методика выполнения измерений мутности питьевых, природных и сточных вод турбидиметрическим методом по каолину и по формазину / разработчик ФГУ «ФЦАО», 2005.
4. [РД 52.24.497-95] Методические указания. Методика выполнения измерений цветности поверхностных вод суши фотометрическим методом. – Ростов-на-Дону: Гидрохимический институт, 1995. – 7 с.
5. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 542 с.
6. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – Л.: Химия, 1985. – 248 с.
7. [ISO 7887:1994] Water quality – Examination and determination of colour.
8. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (USA: AWWA, APHA, WEF) [сайт]. – URL: [www.standardmethods.org](http://www.standardmethods.org) (дата обращения: 02.12.2013 г.)