

## ORGANINIŲ MEDŽIAGŲ IR SPALVOS NUSTATYMO METODAI VANDENYJE

Ramunė Albrektienė<sup>1</sup>, Mindaugas Rimeika<sup>2</sup>*Vilniaus Gedimino technikos universitetas**El. paštas: <sup>1</sup>ramune.albrektiene@vgtu.lt; <sup>2</sup>mindaugas.rimeika@vgtu.lt*

**Santrauka.** Nagrinėjamos organinių medžiagų ir spalvos nustatymo vandenyje metodikos, siekiant ištirti vandens organinių junginių ir vandens spalvos priklausomybę ir įvertinti jų praktinio naudojimo galimybes. Didžioji dalis vandens organinių junginių yra humusinės medžiagos. Šios medžiagos dažniausiai ir sudaro kompleksinius junginius su geležimi. Humusinės medžiagos vandeniui suteikia gelsvai rusvą spalvą. Vandenių perfiltravus per membraninius filtrus, lieka tikroji vandens spalva, kurią sudaro organiniai junginiai. Vandens mėginiuose buvo atlikti bendrosios organinės anglies, permanganato indekso, bichromato skaičiaus, ultravioletinės absorbcijos 254 nm bangos ilgyje ir vandens spalvos nustatymo tyrimai. Tyrimų rezultatai parodė, kad didžiausia priklausomybė yra tarp vandens spalvos ir permanganatinio indekso, taip pat, kad vandens spalva gali būti netiesioginis būdas organinėms medžiagoms vandenyje nustatyti.

**Reikšminiai žodžiai:** organinės medžiagos, bendroji organinė anglis, permanganatinis indeksas, bichromato skaičius, ultravioletinė absorbcija, vandens spalva.

**Įvadas**

Organinė medžiaga – tai visi cheminiai anglies junginiai, išskyrus oksidus ir karbonatus. Labiausiai organinė medžiaga susijusi su gyvais organizmais, tačiau yra ir tokių organinių junginių, kurie neaptinkami gyvajame pasaulyje. Organinių junginių gamtoje ir antropogenizuotoje aplinkoje yra labai daug. Vandenyje jų identifiukuota per 2000, iš kurių 750 aptikti geriamajame vandenyje (Arustienė, Juodkasis 2001).

Svarbiausiu organinės medžiagos rodikliu požeminiame vandenyje yra bendrosios organinės anglies koncentracija (LST EN 1484). Paprastesnis (bet ne tikslesnis) organinės medžiagos kiekio nustatymo būdas yra cheminio deguonies sunaudojimo rodiklio nustatymas. Pastaruoju metu organinėms medžiagoms nustatyti, tiksliau – ištirpusioms organinėms medžiagoms, pradėta naudoti ultravioletinė absorbcija 254 nm bangos ilgyje (UV<sub>254</sub>) (Korshin *et al.* 2009).

Vandenių gali nudažyti įvairios priemonės: humusinės medžiagos vandenių gelsvai rusvina, geležies junginių koloidai suteikia jam rausvai rudos spalvos, mangano oksidai – juodos, dumbliai – žalsvos arba melsvą atspalvį (Sakalauskas *et al.* 2007).

Organinės medžiagos trukdo šalinti geležį, manganą ir amonį iš požeminio vandens, todėl organinių medžiagų savybių tyrimai yra svarbūs siekiant optimizuoti ir pagerinti vandens ruošimo įrenginių darbo efektyvumą (Valentukevičienė *et al.* 2007).

Spalva, kurią vandeniui suteikia ištirpusios medžiagos, patenkančios į vandenį per filtro 0,45 μm poras, vadinamos tikrąja mėginio spalva (LST EN ISO 7887).

Kadangi 40–80 % tirpiųjų ir koloidinių organinių medžiagų sudaro humusinės medžiagos (Vik, Elkebrokk 1989; Muller *et al.* 2004), tai galima teigti, kad kuo spalvotėsnis vanduo filtruotas per membraninius filtrus, tuo daugiau jame organinių junginių, žinoma, jei nėra papildomos antropogeninės taršos, kadangi bendroji organinė anglis, permanganato indeksas, bichromato skaičius ir ultravioletinė absorbcija 254 nm bangos ilgyje parodo suminių organinių medžiagų kiekį (gali rodyti ne tik gamtoje esančius, bet ir dėl žmogaus veiklos atsiradusius organinius junginius).

Todėl šio darbo tikslas įvertinti organinių medžiagų nustatymo metodus ir vandens spalvos priklausomybę nuo organinių medžiagų koncentracijos bei nustatyti jų praktinio naudojimo galimybes.

**Tyrimo metodika**

Vanduo tyrimams buvo imamas iš Juodkrantės, Preilos-Pervalkos, Nidos gręžtinių šulinių, Vilniaus Sereikiškių parko vandenvietės rezervuaro, Vilniaus Kirtimų vandenvietės gręžtinio šulinio ir Ukmergės rajono gyvenviečių vandenviečių: Valų, Tajūnų, Petronių, Tulpiakiemio, Kanciškių. Tyrimams pasirinktos vandenvietės yra skirtingo dydžio, labai skiriasi požeminio vandens parametrai. Tokia įvairovė pasirinkta dėl poreikio įvertinti skirtingus organinių medžiagų nustatymo būdus ir jų santykį su spalva, esant skirtingoms sąlygoms. Vandens

mėginiai buvo imami 2010 metais nuo kovo 24 iki balandžio 25 dienos.

Bendroji organinė anglis buvo nustatyta „Shimadzu“ firmos anglies analizatoriumi TOC-VCSH.

Permanganato indeksui nustatyti buvo naudojama vandens vonia „Memmert WB 14“, kurioje kaitinimo reakcijos metu būna nuo 96–98 °C temperatūra; 10 ml talpos mikrobiuretė „Schott“, kurios padalos vertė 0,02 ml; dozatorius „Thermo Labsystems 4540“. 25 ml vandens mėginio pilama į mėgintuvėlius ir įpilama 5 ml 2 mol/l sieros rūgšties, po to 10 min kaitinama vandens vonelėje, tada įpilama po 5 ml 2 mmol/l kalio permanganato ir dar kaitinama 10 min, po 10 min įpilama 5 ml 5 mmol/l natrio oksalato. Tada viskas įdedama į vandens vonią ir laukiama, kol išbluks spalva, o karštas tirpalas titruojamas 2 mmol/l kalio permanganatu, kol atsiranda šviesiai rožinė spalva.

Bichromato skaičius nustatomas imant 20 ml mėginio ir supilant į 250 ml kūginę kolbą. Tada pridedama 10 ml 0,025 ml/l kalio chromato ir įmetamas korėtas stiklo gabaliukas. Į kolbos kakliuką įstatomas grįžtamasis vandens šaldytuvas ir per jo viršutinę dalį įpilama 30 ml koncentruotos sieros rūgšties, kurioje ištirpintas sidabro sulfatas. Kolba su grįžtamuju šaldytuvu kaitinama 2 valandas. Tada ataušinama iki kambario temperatūros, įlašinama 3 lašai feroino tirpalo ir tironuojama 0,01 mol/l Moro druskos tirpalu.

Ultravioletinei absorbcijai nustatyti buvo naudojamas spektrofotometras „Genesys 10UV/Vis“, 10 mm optinio storio kiuvetės, vakuuminis siurblys „Brant“ ir membriniai nitratų celiuliozės filtrai (porų dydis 0,2 μm). Vandens mėginys buvo perfiltruotas per membrininį filtrą ir išmatuotas spektrofotometru esant 254 nm bangos ilgiui.

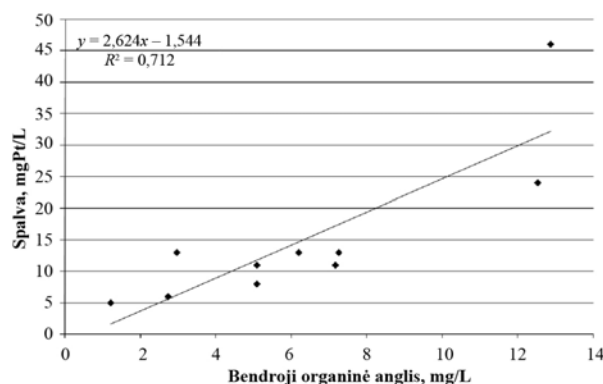
Vandens spalvai nustatyti naudotas spektrofotometras „Genesys 10Vis“, 50 mm optinio storio kiuvetės, vakuuminis siurblys „Brant“ ir membriniai nitratų celiuliozės filtrai (porų dydis 0,45 μm). Vandens mėginys buvo perfiltruotas per membrininį filtrą ir išmatuotas spektrofotometru esant 436 nm bangos ilgiui. Kaip palyginamasis tirpalas, naudotas optiškai skaidrus vanduo (tai dejonizuotas vanduo, du kartus perfiltruotas per 0,1 μm membrininį filtrą).

## Tyrimų rezultatai

Atlikus tyrimus, buvo ieškoma priklausomybės tarp vandens spalvos ir bendrosios organinės anglies koncentracijos, tarp spalvos ir permanganato indekso, tarp spalvos ir bichromato skaičiaus ir tarp spalvos ir ultravioletinės absorbcijos 254 nm bangos ilgyje. Taip pat buvo nagrinėjama, kaip vieno organinių medžiagų nustatymo metodo

duomenys priklauso nuo kito organinių medžiagų nustatymo metodo duomenų.

1 paveiksle pateikta vandens spalvos priklausomybė nuo bendrosios organinės anglies koncentracijos.

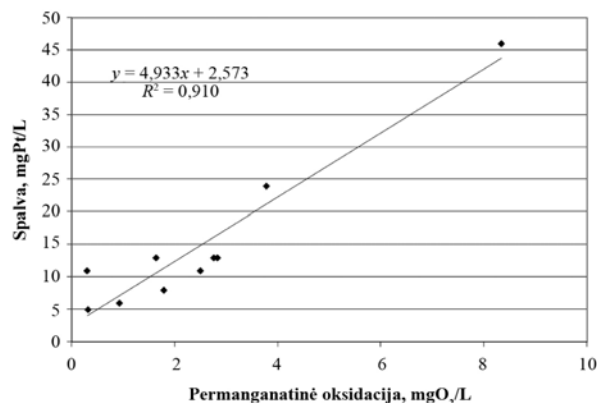


1 pav. Vandens spalvos priklausomybė nuo bendrosios organinės anglies koncentracijos

Fig. 1. Water color dependence of the total organic carbon concentration

Iš pateikto paveikslo matyti, kad vandens spalvos ir bendrosios organinės anglies koncentracijos priklausomybė yra, tačiau koreliacijos koeficientas – tik 0,71, kai idealiu atveju turėtų būti lygus vienetui. Tokie rezultatai gaunami todėl, kad bendrosios organinės anglies koncentracija rodo suminį visų vandenyje esančių organinių junginių kiekį, tai gali būti ir gamtinės kilmės, ir žmogaus taršos organiniai junginiai. Spalvoti organiniai junginiai yra gamtinės kilmės humusinės medžiagos, kurios vandeniui suteikia spalvą. Dėl šios priežasties koreliacijos koeficientas nelabai artėja prie vieneto.

2 paveiksle pateikta vandens spalvos priklausomybė nuo permanganato indekso. Iš šio paveikslo matyti, kad priklausomybė tarp vandens spalvos ir permanganato indekso labai aiški, koreliacijos koeficientas yra 0,91, o tai gana geras rodiklis.

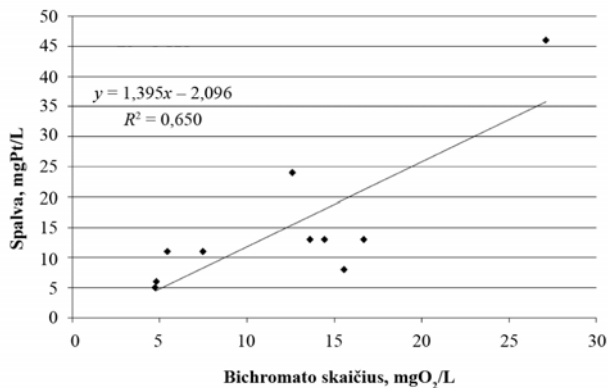


2 pav. Vandens spalvos priklausomybė nuo permanganatinio indekso

Fig. 2. Water color dependence of the permanganate index

Gautą rezultatą galima paaiškinti tuo, kad kalio permanganatas nėra labai stiprus oksidatorius, jis geba oksiduoti tik dalį organinių junginių ir tai dažniausiai būna gamtinės kilmės organiniai junginiai. O gamtinės kilmės junginiai suteikia vandeniui spalvą. Todėl ir gaunamas koreliacijos koeficientas, artimas vienetui.

3 paveiksle pateikta vandens spalvos priklausomybė nuo bichromato skaičiaus.



3 pav. Vandens spalvos priklausomybė nuo bichromato skaičiaus

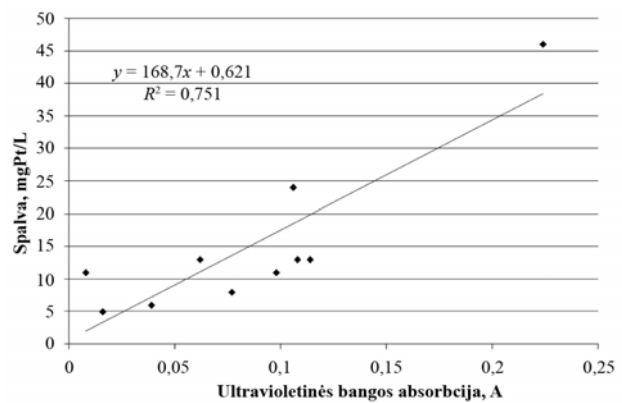
Fig. 3. Water color dependence of the bichromate number

Šiuo atveju vandens spalvos priklausomybė nuo bichromatinio skaičiaus labai maža, koreliacijos koeficientas yra tik 0,65. Tokie rezultatai gauti todėl, kad kalio bichromatas yra stipresnis oksidatorius už kalio permanganatą ir gali oksiduoti daugiau organinių junginių. Jis gali oksiduoti ne tik gamtinius organinius junginius, bet ir dirbtinai į vandenį patekusius organinius junginius. Vandens spalva priklauso nuo gamtinių organinių junginių.

4 paveiksle pateikta vandens spalvos priklausomybė nuo ultravioletinės absorbcijos 254 nm bangos ilgyje. Nustatyta, kad vandens spalvos priklausomybė nuo ultravioletinės absorbcijos 254 nm bangos ilgyje yra panaši kaip ir vandens spalvos ir bendrosios organinės anglies koncentracijos. Koreliacijos koeficientai panašūs: pirmuoju atveju yra 0,71, o antruoju atveju – 0,75. Tai reiškia, kad ultravioletinė absorbcija 254 nm bangos ilgyje absorbuoja ne tik spalvotus gamtinius organinius, bet ir kitus organinius junginius.

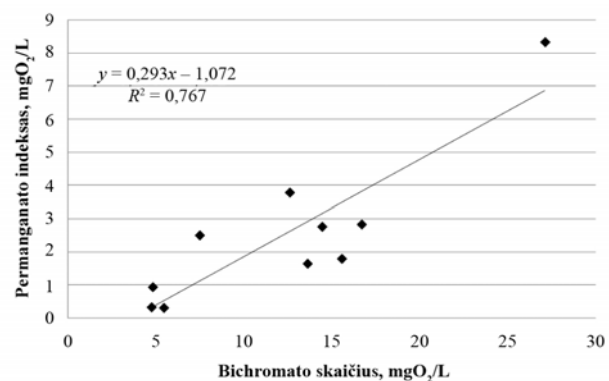
5 paveiksle pateikta permanganatinio indekso priklausomybė nuo bichromato skaičiaus. Matyti, kad permanganato indekso ir bichromato skaičiaus koreliacijos koeficientas yra 0,76.

6 paveiksle pateikta permanganato indekso ir bichromato skaičiaus priklausomybė nuo bendrosios organinės anglies koncentracijos. Iš pateikto paveikslo matyti, kad geresnė priklausomybė yra tarp bendrosios organinės anglies ir permanganato indekso. Permanganato indekso



4 pav. Vandens spalvos priklausomybė nuo ultravioletinės absorbcijos 254 nm bangos ilgyje

Fig. 4. Water color dependence of the ultraviolet absorbance at 254 nm

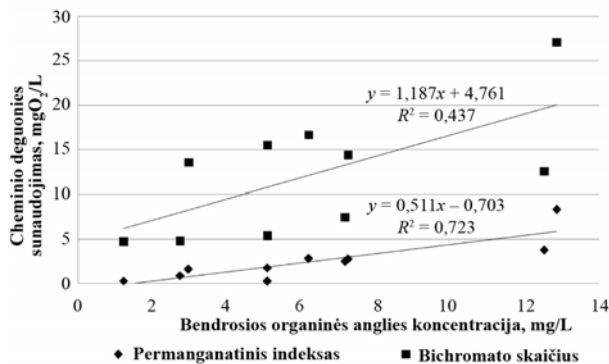


5 pav. Permanganato indekso priklausomybė nuo bichromato skaičiaus

Fig. 5. Permanganate index dependence of the bichromate number

ir bendrosios organinės anglies koreliacijos koeficientas yra lygus 0,72, o bichromato skaičiaus ir bendrosios organinės anglies – 0,43. Ir dar šis paveikslas padeda pagrįsti anksčiau minėtą teiginį, kad vykstant permanganato oksidacijai oksiduojama tik dalis organinių junginių, o vykstant permanganato oksidacijai oksiduojama daugiau organinių junginių. Tai ir matyti, nes vykstant permanganato oksidacijai sunaudojama mažiau deguonies, o bichromato oksidacijai – daugiau.

Išnagrinėjus visus vandens organinių junginių tyrimo metodus nustatytos jų priklausomybės. Tačiau darbe norima pateikti organinių junginių nustatymo būdą, kurį taikant būtų greičiau nustatomi organiniai junginiai. Visi standartiniai organinių medžiagų nustatymo būdai reikalauja specialių prietaisų ir ilgo laiko. Ultravioletinės absorbcijos naudojimas organinėms medžiagoms nustatyti yra paprastas ir greitas būdas, todėl galimas, kai nereikia ypatingo rezultatų tikslumo. Tyrimai atlikti su požeminiu vandeniu iš skirtingų šalies vietų, tačiau lyginant tyrimų



6 pav. Permanganato indekso ir bichromato skaičiaus priklausomybė nuo bendrosios organinės anglies koncentracijos  
**Fig. 6.** Permanganate index and bichromate number dependence of the total organic carbon

duomenis iš vienos vandenvietės galima teigti, kad priklausomybės yra gerokai stipresnės, nes vienoje vandenvietėje vandens kokybė svyruoja siaurame intervale, todėl taikant ultravioletinės absorbcijos metodą galima greitai ir objektyviai nustatyti vandens ruošimo įrenginių darbo efektyvumą; tyrimus galima atlikti vietoje (objekte), jie nesudėtingi, siūloma naudoti įranga yra standartinė, todėl šis naujas metodas leistų gerokai palengvinti paleidimo ir derinimo darbus ir įrenginių eksploatavimą.

## Išvados

1. Vandens spalvos priklausomybė nuo bendrosios organinės anglies koncentracijos, bichromato skaičiaus ir ultravioletinės absorbcijos yra, tačiau bendrosios organinės anglies koncentracija, bichromato skaičius ir ultravioletinė absorbcija 254 nm bangos ilgyje rodo visų vandenyje esančių organinių junginių koncentraciją, ne tik gamtinių organinių junginių, kurie vandeniui suteikia spalvą.
2. Tyrimais nustatyta, kad geriausiai koreliuoja vandens spalva ir permanganato indeksas, taip yra todėl, kad kalio permanganatas geba suoksiduoti ne visus organinius junginius, o dažniausiai tik gamtinės kilmės, kurie vandeniui suteikia spalvą.
3. Atliekant paprastesnius vandens spalvos nustatymo tyrimus, lyginant su bendrosios organinės anglies,

bichromato skaičiaus, permanganato indekso tyrimais, galima netiesiogiai nustatyti, ar vandenyje yra, ar nėra gamtinių organinių junginių.

## Literatūra

- Arustienė, J.; Juodakazis, V. 2001. Gėlo požeminio vandens organinės medžiagos suminių rodiklių koreliaciniai ryšiai, *Hidrogeologija* 44: 44–55.
- Korshin, G.; Chow, Ch. W. K.; Fabris, R.; Drikas, M. 2009. Absorbance spectroscopy based examination of effects of coagulation on the reactivity of fractions of natural organic matter with varying apparent molecular weights, *Water Research* 43: 1541–1548. doi:10.1016/j.watres.2008.12.041
- Muller, M. B.; Fritz, W.; Lankes, U.; Frimel, F. H. 2004. Ultrafiltration of nonionic surfactants and dissolved organic matter, *Environmental Science & Technology* 38: 1124–1132. doi:10.1021/es0300416
- Sakalauskas, A.; Šulga, V.; Jankauskas, J. 2007. *Vandentiekla. Vandens ruošimas*. Vilnius: Technika. 575 p.
- Valentukevičienė, M.; Rimeika, M. 2007. Development of a Fluidized Batch Process Using Natural Powdered Zeolite (Clinoptilolite), *Polish J. Of Environ. Stud.* 16(2): 283–288.
- Vik, E. A.; Eikebrokk, B. 1989. Coagulation process for removal of humic substances from drinking water, in *Aquatic humic substances: influence on Fate and Treatment of pollutants*. Washington, 385–408.

## METHODS FOR DETERMINING ORGANIC MATTER AND COLOUR IN WATER

R. Albrektienė, M. Rimeika

Abstract

The article examines different methods for determining organic matter and colour in water. Most of organic compounds in water have a humic substance. These substances frequently form complexes with iron. Humic matter gives water a yellow-brownish colour. Water filtration through conventional sand filters does not remove colour and organic compounds, and therefore complicated water treatment methods shall be applied. The methods utilized for organic matter determination in water included research on total organic carbon, permanganate index and the bichromate number of UV absorption of 254 nm wave length. The obtained results showed the greatest dependence between water colour and permanganate index. However, UV adsorption could be used for organic matter determination during the operation of a water treatment plant and the start-up of plants as easy and fast methods.

**Keywords:** organic matter, total organic carbon, permanganate index, bichromate number, UV absorbance, colour of water.