

УДК 550.46:544.77

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ОЦЕНКИ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗДЕЛЕНИЯ ВЗВЕШЕННЫХ И КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ РЕЧНЫХ ВОД ФИЛЬТРАЦИЕЙ И ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕМ

Шулькин Владимир Маркович,
shulkin@tigdvo.ru

Тихоокеанский институт географии ДВО РАН,
Россия, 690041, г. Владивосток, ул. Радио, 7.

Актуальность исследования обусловлена необходимостью контроля полноты разделения взвешенных и коллоидных частиц при использовании методов фильтрации и центрифугирования в ходе анализа химического состава речных вод.

Цель: проверить и оценить возможность использования метода динамического рассеяния света для контроля эффективности сепарации взвешенных и коллоидных частиц речных вод фильтрацией и центрифугированием.

Объекты: воды рек юга Дальнего Востока РФ с различным уровнем антропогенной нагрузки и ландшафтной структурой водосборов, что ведет к заметным вариациям содержания взвеси и концентрации растворенных, коллоидных и взвешенных форм химических элементов в речных водах.

Методы: измерение интенсивности (I) динамического рассеяния света, расчет интенсивности на частицах с определенным размером при помощи прибора Photocor СОМРАСТ Z в нефилтрированных пробах речных вод, а также в фильтрах через капсульные и мембранные фильтры с различной степенью коагулирования и в центрифугах, полученных при различных режимах. Одновременно определяли содержание суммы взвешенных и крупно-коллоидных частиц в исходных пробах речных вод гравиметрически после фильтрации через мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм.

Результаты. Величина интенсивности динамического рассеяния света в нефилтрированных речных водах демонстрирует значимую линейную зависимость от содержания взвеси в интервале 5–150 мг/л, определенной гравиметрически. В фильтрах через мембранный или капсульный фильтр 0,45 мкм интенсивность динамического рассеяния света не зависит от содержания взвеси в исходных пробах. Анализ распределения интенсивности динамического рассеяния света в зависимости от размера частиц её вызывающих в нефилтрированных пробах и в фильтрах подтверждает относительно близкую эффективность удаления частиц крупнее 0,45 мкм как при фильтрации через мембранный или капсульный фильтры, так и при центрифугировании в течение 30` при 4500 об/мин. Метод динамического рассеяния света позволяет охарактеризовать эффективность сепарации взвешенных и крупно-коллоидных частиц в речных водах от тонких коллоидов и растворенных форм при использовании мембранных и капсульных фильтров, а также центрифугирования. Таким образом, появляется возможность контролировать процессы коагулирования фильтров и выбирать оптимальные методы для разделения взвешенных и коллоидных частиц при химическом анализе речных вод.

Ключевые слова:

Динамическое рассеяние света, речные воды, взвешенные и коллоидные частицы, распределение по размерам, фильтрация, центрифугирование.

Введение

Значительная часть химических элементов в речных водах мигрирует в составе взвешенных и коллоидных частиц [1]. Поэтому информация о содержании взвеси, её гранулометрическом составе и размерном распределении коллоидных частиц/агрегатов является важной характеристикой миграции вещества с речным стоком [2]. Размер частиц во многом предопределяет поведение химических соединений в водном потоке, а также их участие в сорбционных процессах, химический состав и биодоступность [3]. Отделение взвешенных частиц от коллоидных и растворенных проводят фильтрацией через фильтры с размером пор 0,45/0,22 мкм или центрифугированием. Общее содержание взвешенных частиц в речных водах наиболее часто определяют гравиметрически по изменению веса фильтров до и после фильтрации 0,5–2 л исследуемых вод [4], особенно если требуется последующий анализ этого материала. Центрифугирование применяют при необходимости накопления достаточно большой массы взвеси [5, 6]. Отделение взвешенных форм фильтрацией 0,45 мкм неизбежно сопровождается артефактами, прежде всего коагулирова-

нием (закупоркой) пор, в результате чего часть коллоидов размером существенно меньше 0,45 мкм задерживается фильтром, что ведет к неконтролируемому занижению концентрации ряда химических элементов в фильтрате [7, 8]. Количественная характеристика степени прохождения коллоидных частиц через коагулированный фильтр позволила бы оценить и контролировать процесс, однако на практике коагулирование и его влияние на результаты анализа вод игнорируются [7]. При центрифугировании коагуляции места нет, однако для корректного расчета условий осаждения частиц определенного размера необходима информация об их реальной плотности [9], которая обычно отсутствует. Расчеты интенсивности центрифугирования, основанные на законе Стокса, свидетельствуют о том, что частицы размером более 0,4 мкм должны достаточно эффективно удаляться из раствора [10]. Однако есть данные, что даже после 5 ч центрифугирования при 4000 об/мин просвечивающая электронная микроскопия показала наличие частиц 0,4 мкм в центрифугате, что объяснялось наличием органоминеральных агрегатов малой плотности [3]. Таким образом, очевидно, что и при

центрифугировании необходима оценка количества коллоидных частиц, остающихся в центрифугате.

Кроме гравиметрического определения содержания взвешенного материала, разработан ряд методов, основанных на изменении оптических и электрических свойств воды в зависимости от содержания взвеси. Среди этих методов можно выделить разнообразные датчики, измеряющие рассеяние света *in-situ*, а также ряд методов, используемых для анализа воды в лабораторных условиях. При изучении распределения взвешенных и коллоидных частиц по различным размерным фракциям доминируют оптические методы, основанные на исследовании рассеяния монохромных и лазерных источников света [11, 12] вследствие высокой чувствительности и возможности проведения анализа в малом объеме пробы или *in-situ*. В то же время оптические методы изучения взвешенных и коллоидных частиц не позволяют определить их химический состав и морфологию, и наибольший эффект может дать их сочетание с электронной микроскопией и рентгеноспектральными методами [3, 11, 13].

Одним из наиболее разработанных оптических методов для изучения размерного распределения коллоидных частиц является метод динамического рассеяния света (ДРС) (другое название – фотонная корреляционная спектроскопия (ФКС)). Метод ДРС основан на измерении и анализе временных флуктуаций интенсивности рассеяния падающего лазерного излучения в объеме, содержащем коллоидные частицы. Суть метода заключается в измерении малых частотных сдвигов рассеянного излучения, вызванных броуновским движением частиц в жидких средах. Метод ДРС обладает высокой чувствительностью и производительностью, не вносит возмущений в исследуемый объект, процедура анализа проста, и объем требуемой пробы не превышает 2–3 мл [14, 15]. Наиболее широко ДРС применяется для изучения монодисперсных коллоидных систем при изготовлении наночастиц и исследовании их свойств в биологии, фармацевтике и производстве полимеров [11, 13, 16]. Поскольку рассеяние света пропорционально шестой степени размера частиц, очевидно, что главным ограничением применения метода ДРС к речным водам является высокая природная полидисперсность взвеси и коллоидов в реках [3]. Соответственно, ДРС может дать только приблизительную оценку распределения по размерам всего спектра коллоидных и взвешенных частиц [17], поскольку более крупные частицы будут давать непропорционально сильный сигнал и подавлять сигнал от мелких коллоидов. Еще одной особенностью является зависимость сигнала ДРС от формы частиц или агрегатов: при несферической форме результаты расчета гидродинамического диаметра будут существенно ниже реального размера [13]. Все эти ограничения объясняют, почему метод ДРС не очень часто применяют для характеристики размерного спектра частиц в природных, в частности речных, водах [3]. Однако простота и скорость измерения (10–15 проб/час), малый объем пробы, необходимой для анализа (0,5–2 мл), и широкий размерный диапазон регистрируемых частиц (0,001–10 мкм) поз-

воляют предположить, что ДРС все же может быть полезным для характеристики общего содержания и распределения по размерам частиц речной взвеси и коллоидов. Кроме того, ДРС может оказаться подходящим методом для контроля влияния фильтрации и центрифугирования на содержание и распределение по размерам взвешенных и коллоидных частиц в процессе сепарации.

Целью данной работы является проверка возможности использования ДРС для оценки эффективности разделения взвешенных и коллоидных частиц фильтрацией и центрифугированием, а также для характеристики общего содержания и гранулометрического состава речной взвеси на примере рек юга РФ, дренирующих водосборы различной величины и с различным уровнем хозяйственного освоения.

Материалы и методы

Эксперименты проводились на пробах речной воды, отобранных в нижнем течении рек юга Приморского края РФ: Туманная, Раздольная, Уссури и Амур (рис. 1, а). Бассейны всех рек расположены в умеренной зоне, однако ландшафтные условия водосборов сильно различаются. Реки Туманная и Раздольная с площадью водосборов 33,2 и 16,8 тыс. км², соответственно, дренируют ландшафты с высокой степенью хозяйственного освоения, что отражается в повышенном содержании взвеси и биогенных веществ [18–20]. Реки бассейна Уссури (Уссури, Большая Уссурка и Бикин) имеют площади водосборов 21,4–29,5 тыс. км² с преобладанием таежных лесных ландшафтов, низким уровнем антропогенной нагрузки, но с широким развитием обширных заболоченных пойм в нижнем течении. Особенности состава вод рек бассейна Уссури является невысокое содержание взвеси, не превышающее 30–40 мг/л даже в летние паводки, и повышенная концентрация растворенных форм углерода (РОУ) и железа [19, 20]. Крупнейшая река региона Амур имеет бассейн площадью более 1800 тыс. км² со всем спектром ландшафтов на водосборе от степей с высоким уровнем аграрного освоения на юге до тайги со спорадической многолетней мерзлотой на севере. Особенностью среднего течения р. Амур вблизи г. Хабаровска, где проводилось опробование, является наличие трех четко обособленных струй в период отбора проб: собственно Амура, сформированного стоком рек Зеи и Буреи, под левым берегом (А4), струю р. Сунгари в центре потока, которая впадает в Амур в 200 км выше по течению от г. Хабаровска (А5), и струю р. Уссури под правым берегом (А6) [21].

Речные воды отбирались с берега или с резиновой лодки в двухлитровые полиэтиленовые емкости, закрепленные на четырехметровом пластиковом шесте. Емкости предварительно отмывались 1Н HCl, деионизованной водой (18 МОм) и несколько раз ополаскивались отбираемой водой. Электропроводность, температуру, рН измеряли во время отбора. Краткая характеристика проб и водного режима рек в период опробования приведена в таблице. Все исходные нефилтрованные пробы хранились в холодильнике и гомогенизировались встряхиванием емкостей перед анализом методом ДРС.

Таблица. Характеристика проб речной воды исследованных методом ДРС
Table. Characteristics of the river waters studied by dynamic light scattering (DLS) method

Река River	№ пробы Sample no.	Дата отбора Sampling date	Водный режим Water condition	Взвесь Suspended solids	POY DOC	ЕС, мкС/см EC, uS/cm
				мг/л/mg/L		
Гуманная/Tumannaya	T66	25.07.19	паводок/flood	341±15	4,3±0,1	116±3
Раздольная/Razdolnaya	R216	10.09.20	паводок/flood	449±15	10,6±0,2	63±2
	R221	03.08.22	высокая вода/high water	89±5	7,9±0,2	92±3
	R223	08.09.22	паводок/flood	126±6	8,8±0,2	99±3
	R224	27.10.22	межень/low water	32±2	5,7±0,1	114±3
	R225	28.11.22		29±2	4,9±0,1	121±3
	R226	20.12.22	ледостав/ice cover	14±1	5,0±0,1	160±3
Амур/Amur	A4	21.08.21	высокая вода/high water	69±3	9,3±0,2	56±2
	A5	21.08.21		108±5	8,5±0,2	96±3
	A6	21.08.21		15±1	8,4±0,2	46±2
Уссури/Ussuri	U9	19.09.22	спад паводка/flood decline	24±2	10,8±0,2	38±2
	U10	19.09.22		28±2	7,8±0,2	45±2

ЕС – электропроводность, POY – растворенный органический углерод.
 EC – electro conductivity, DOC – dissolved organic carbon.

Пробы р. Раздольная R224, R225, R226 были изучены методом ДРС наиболее детально по следующей схеме. Пробы разделяли на несколько аликвот при интенсивном перемешивании. Первую аликвоту (0,3–0,5 л) фильтровали через капсульный фильтр Pall GWV 0,45 мкм мало подверженный коагулированию из-за большой площади фильтрации (700 см²). Ещё 0,5–1 л фильтровали через предварительно взвешенные мембранные фильтры Millipore Durapore с размером пор 0,45 мкм, диаметром 47 мм и площадью фильтрации 13 см². Фильтрация через мембранные фильтры проводилась последовательно 100 мл порциями через один и тот же фильтр для оценки динамики коагулирования мембраны. После высушивания в течении 6 ч. при 85 °С мембранные фильтры со взвесью взвешивали с точностью 0,1 мг для определения её содержания в речной воде. Еще несколько аликвот центрифугировали в 50 мл полипропиленовых пробирках на центрифугах Elmi и Heraeus Multifuge при 7 различных режимах: 5°/1500; 12°/1500; 6°/3000; 10°/3000; 15°/3000; 20°/3500; 30°/4500 об/мин.

Режимы центрифугирования выбирали исходя из известной формулы (1), связывающей время и скорость центрифугирования с размером и плотностью осаждаемых частиц, с учетом геометрии центрифуг [22]:

$$t = 18\eta \ln(R_1/R_2) / \omega^2 * D^2 * (d_p - d_w), \quad (1)$$

где t – время центрифугирования частиц (агрегатов) диаметром D (см) и плотностью d_p (г/см³) в воде с плотностью $d_w = 1,0$ г/см³ и динамической вязкостью $\eta = 0,01$ г/(см·сек), угловой скоростью вращения ω (рад/сек) и расстоянием от оси вращения до уровня осадения R_1 и до уровня поверхности суспензии R_2 .

Принимая, что при наиболее интенсивном из применявшихся 30-минутном центрифугировании со скоростью 4500 об/мин осаждаются взвешенные частицы и агрегаты крупнее 0,45 мкм, расчёт плотности осаждаемых частиц по формуле (1) дает оценку $d_{0,45} = 1,184$ г/см³. Это значительно меньше плотности алюмосиликатных алевритовых/пелитовых частиц почв, составляющей 2,42 г/см³ [10], а также органоминеральных флоккул, образующихся при взмучива-

нии донных отложений 1,65 г/см³ [9], и свидетельствует о «рыхлости» по крайней мере части органоминеральных агрегатов коллоидного размера, мигрирующих в изученных речных водах и, вероятно, о присутствии органического вещества в составе речной взвеси. Приняв плотность частиц/агрегатов в центрифугируемой воде $d_{0,45} = 1,184$ г/см³, можно рассчитать размеры частиц, которые осаждаются при различных использованных режимах центрифугирования. В частности, минимальные размеры сферических частиц/агрегатов, осаждающихся при использованных нами режимах, должны составлять 2,96; 1,9; 1,35; 1,0; 0,85; 0,63 и 0,45 мкм. Общая схема обработки проб для оценки эффективности разделения взвешенных, коллоидных и растворенных частиц в речных водах методом ДРС приведена на рис. 1, б.

Гомогенизированную аликвоту нефильтрованной воды, а также центрифугаты и фильтраты исследовали методом ДРС на приборе PHOTOCOR Compact Z. В качестве источника света в приборе используется термостабилизированный полупроводниковый лазер 638 нм с регулируемой мощностью 10–200 мВт и возможностью уменьшения интенсивности рассеянного света (аттенуатор) и угла его регистрации (90° и 160°), имеется система термостатирования с точностью 0,1 °С и встроенный коррелятор Photocor FC с минимальным временем выборки 10 нс. Объем пробы 1,5–3 мл. Обработка результатов проводилась в программе DynaLS.

Съемку проводили в кюветах из оптического полиметилметакрилата. Исходные гомогенизированные пробы, а также фильтраты и центрифугаты снимались в 2–3 повторностях. Кроме того, исходные пробы несколько раз переснимались с интервалом от 1–3 дней до 2–3 месяцев для характеристики возможного дрейфа прибора и процессов коагуляции в пробах при хранении при 4 °С. Изменения в интенсивности ДРС при хранении и параллельных измерениях не превышали 5 % от первоначального значения. Использовалась мощность лазера 15 мВт с аттенуатором 1 и/или 3,8, время накопления сигнала 3 мин. Интенсивность рассеянного света в исходных пробах старались под-

держивать на уровне 50000–1000000 имп/с (cps – counting per second) в соответствии с рекомендациями производителя, исходя из технических параметров прибора PHOTOCOR Compact Z.



Рис. 1. Схема района работ (а) с расположением точек отбора речных вод (1) и схема обработки нефильтрованных проб речной воды (б) с использованием различных способов фильтрации и режимов центрифугирования: мб – фильтрация через мембрану 0,45 мкм, цф – центрифугирование с расчетным минимальным диаметром осаждаемых частиц, μm (мкм)

Fig. 1. Study area (a) with sampling points (1) and diagram of the unfiltered water processing (b) with different filtration scheme, and centrifugation: мб – filtration through membranes 0,45 μm, цф – centrifugation at different regimes with calculated minimal diameter of sedimented particles, μm

Теоретические основы и математический аппарат метода ДРС изложены во многих источниках, например, в монографии Шмитца [16]. Метод основан на том, что броуновское движение в пробе воды сопровождается флуктуациям локальной концентрации коллоидных частиц. Результатом этого являются вариации показателя преломления и, соответственно, флуктуации интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через пробу. Метод ДРС позволяет определить коэффициент диффузии дис-

персных частиц в жидкости путем анализа корреляционной функции этих флуктуаций. Далее из коэффициента диффузии рассчитывается «гидродинамический» радиус частиц. При этом математически строгое определение размера частиц по флуктуациям рассеяния и корреляционной функции возможно только для монодисперсных коллоидных частиц близкого размера. Для полидисперсных образцов интерпретация экспериментальных данных усложняется. Кроме того, ДРС имеет достаточно слабое разрешение, т. е. размеры частиц должны различаться как минимум в 2–3 раза, чтобы дать отдельные пики [23].

Результаты и обсуждение

Анализ исходных неразделенных проб речных вод методом ДРС показал наличие значимой корреляционной связи в достаточно широком диапазоне между интенсивностью рассеяния и содержанием взвеси в пробе, определенной гравиметрически (рис. 2). При этом, если рассматривать данные для речных вод с содержанием взвеси менее 150 мг/л и интенсивностью рассеяния менее 1500000 имп/сек, т. е. в условиях, когда использование метода ДРС наиболее корректно [17], можно констатировать линейную зависимость между интенсивностью рассеяния и содержанием взвеси (рис. 2). Это позволяет предположить, что интенсивность ДРС в центрифугатах и фильтрах, полученных при различных режимах центрифугирования и фильтрации, также будет пропорциональна общему содержанию коллоидных частиц. Соответственно, данные по интенсивности ДРС в центрифугатах и фильтрах можно было бы использовать как показатель эффективности разделения растворенных, коллоидных и взвешенных частиц.

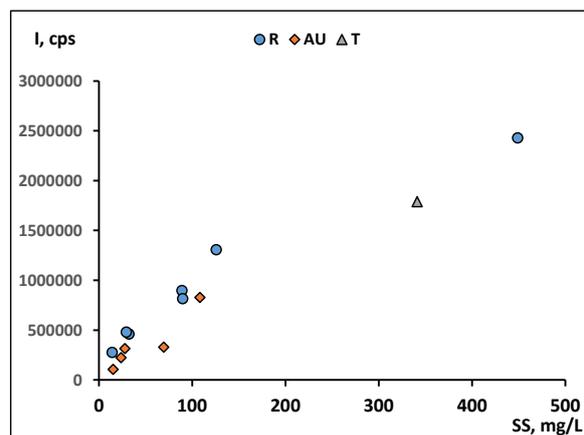


Рис. 2. Зависимость интенсивности рассеяния света (I, имп/сек) от содержания взвеси (SS, мг/л) при исследовании нефильтрованных проб вод р. Раздольная (R), Амур и Уссури (AU), и Туманная (T) методом ДРС

Fig. 2. Intensity of scattered light (I, cps) of the unfiltered waters from Razdolnaya river (R), Amur and Ussury rivers (AU), and Tummannaya river (T) with different content of suspended solids (SS, mg/L)

На рис. 3 приведены результаты измерения интенсивности ДРС в ходе центрифугирования и фильтра-

ции наиболее детально изученных проб р. Раздольная R224, R225, R226, отобранных осенью и зимой 2022–2023 гг. Максимальная интенсивность рассеяния регистрируется в исходных нефильтрованных пробах речной воды. При центрифугировании наблюдается закономерное снижение интенсивности ДРС по мере увеличения скорости и времени центрифугирования. Если соотнести параметры центрифугирования с диаметром частиц, которые должны при этом осаждаться, исходя из плотности частиц $1,184 \text{ г/см}^3$, можно констатировать постепенное снижение количества и размера коллоидных частиц в центрифугатах по мере увеличения интенсивности центрифугирования (рис. 3, а). Интенсивность ДРС в центрифугатах, полученных при 30' центрифугировании на скорости 4500 об/мин, уменьшается до уровня близкого к фильтрату, полученному после капсульного фильтра GWV с размером пор 0,45 мкм (рис. 3, б). Это подтверждает справедливость исходной гипотезы о том, что ДРС может быть использовано для оценки эффективности центрифугирования при разделении взвешенных и коллоидных/растворенных частиц,

и что центрифугирование в течение 30' при 4500 об/мин можно достаточно корректно использовать для выделения частиц $<0,45 \text{ мкм}$.

Фильтрат первых 100 мл через мембранный фильтр (0,45_Milli) по интенсивности ДРС также сравним с центрифугатом 30'/4500 и фильтратом через капсульный фильтр GWV (рис. 3, б). Однако фильтрование через ту же мембрану двух следующих 100 мл аликвот (Milli-200, Milli-300) значительно снижает интенсивность ДРС в фильтратах. То есть коагулирование мембранного фильтра даже после 100 мл речной воды уменьшает количество коллоидных частиц в фильтрате в 10–20 раз при содержании взвеси осенью 29–32 мг/л (R224, R225). В начале зимы при содержании взвеси 14 мг/л (R226) количество коллоидов после коагулирования также снижается, но всего в 2 раза (рис. 3, б). Можно предположить, что в ледостав размер коллоидных частиц в речных водах уменьшается, их коагулирующая способность снижается, и, соответственно, большая часть коллоидов попадает в фильтрат.

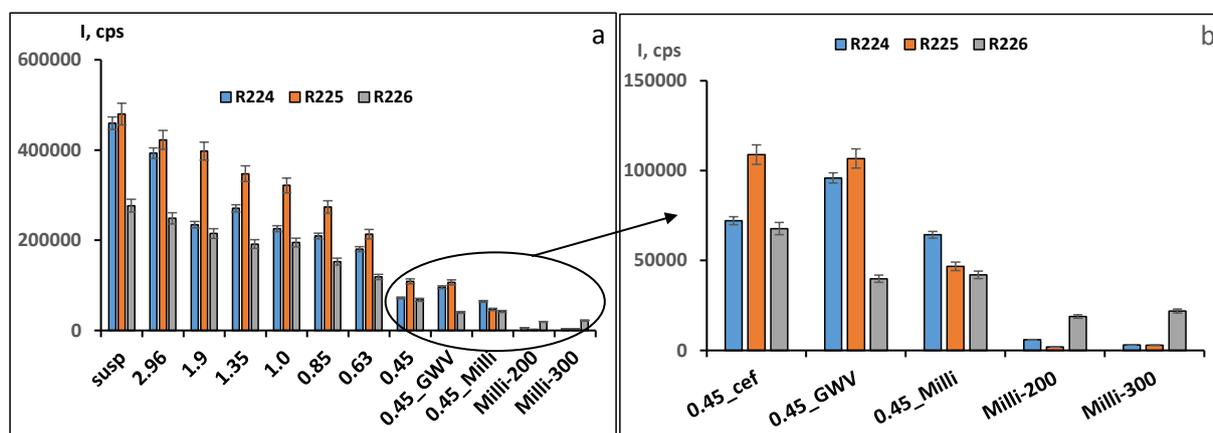


Рис. 3. (а) Изменение интенсивности ДРС (I , имп/сек) в центрифугатах и фильтратах проб R224, R225, R226 вод р. Раздольная, полученных при различных режимах центрифугирования и фильтрации. *Susp* – нефильтрованная вода; 2,96–0,45 – максимальный размер частиц в декантате при центрифугировании; 0,45_GWV – фильтрат после капсульного фильтра; 0,45_Milli – фильтрат 100 мл после мембранного фильтра 0,45 мкм; Milli-200 – фильтрат вторых 100 мл через тот же мембранный фильтр 0,45 мкм; Milli-300 – фильтрат третьих 100 мл через тот же мембранный фильтр 0,45 мкм; (б) Изменение интенсивности ДРС фильтратов и центрифугата 30'/4500 в укрупненном масштабе

Fig. 3. (a) Comparison of DLS intensity (I , cps) in the unfiltered waters, filtrates and supernatants obtained at different regimes for the samples R224, R225, R226. *Susp* – unfiltered water; 2,96–0,45 – upper limit of particles size in supernatants after centrifugation; 0,45_GWV – filtrate after capsule filter; 0,45_Milli – filtrate of 100 ml after membrane 0,45 μm ; Milli-200 – filtrate of second 100 ml after the same membrane; Milli-300 – filtrate of third 100 ml after the same membrane; (b) upscaled DLS results for the filtrates and centrifugates 30'/4500

Рассматривая зависимость интенсивности динамического рассеяния света не только нефильтрованных вод (рис. 2), но также фильтратов и центрифугатов от исходного содержания взвеси (рис. 4), можно отметить, что для фильтратов и центрифугатов, содержащих коллоиды менее 0,45 мкм, зависимость от исходного содержания взвеси практически отсутствует. Это подтверждает эффективность применявшихся методов сепарации, а также то, что содержание относительно мелких коллоидных частиц $<0,45 \text{ мкм}$ в изученных водах р. Раздольной мало зависит от количества взвеси. В то же время для центрифугатов (1cf), полученных

после 10' при 3000 об/мин, т. е. при осаждении частиц $>1 \text{ мкм}$, наблюдается значимая тенденция увеличения интенсивности рассеяния при возрастании общего содержания взвеси (рис. 4). Это говорит о том, что в отличие от коллоидов $<0,45 \text{ мкм}$, количество крупных коллоидных частиц размером 0,45–1 мкм в водах р. Раздольной прямо зависит от содержания взвеси, т. е. от водного режима. Максимальное количество крупных коллоидов (0,45–1 мкм) будет наблюдаться в период паводков и половодья, хотя необходимы дополнительные работы на других реках для оценки универсальности этого предположения.

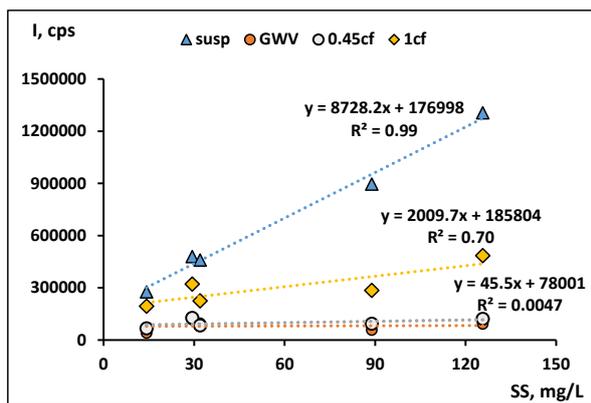


Рис. 4. Зависимость интенсивности рассеяния света (I , имп/с) от содержания взвеси (SS , мг/л) для нефльтрованных проб р. Раздольной (*susp*), фильтратов через капсульный фильтр 0,45 мкм (*GWV*), центрифугатов 30'/4500 об/мин (*0,45cf*) и центрифугатов 10'/3000 об/мин (*1cf*)

Fig. 4. Dependence of the intensity of scattered light (I , cps) on the suspended solids content (SS , mg/L) for the unfiltered waters of Razdolnaya river (*susp*), filtrates after 0,45 μm capsule (*GWV*), supernatants 30'/4500 (*0,45 cf*) and supernatants 10'/3000 (*1 cf*)

Кроме общей оценки интенсивности рассеяния, метод ДРС позволяет оценить, какие именно размерные фракции взвешенных и коллоидных частиц отвечают за рассеяние падающего лазерного излучения. Полидисперсность состава взвеси и коллоидов речных вод позволяет рассматривать данные об

их гранулометрическом составе, полученные методом ДРС, только как ориентировочные [3]. Тем не менее из распределения величины интенсивности рассеяния ДРС нефльтрованной пробы R224, отобранной в р. Раздольной осенью при содержании взвеси 32 мг/л, очевидно доминирование в этой пробе частиц/агрегатов двух размерных фракций: с медианным диаметром 0,19 мкм, обуславливающих 22 % интенсивности рассеяния, и диаметром 38 мкм, отвечающих за 78 % всей интенсивности рассеяния (рис. 5, а).

Фильтрация через капсульный фильтр *GWV* 0,45 мкм привела к тому, что 98 % интенсивности рассеяния происходит за счет частиц с диаметром 0,16 мкм (рис. 5, б), что свидетельствует о высокой эффективности сепарации крупных частиц. Судя по спектру интенсивности рассеяния, эффективность сепарации при центрифугировании также высока (рис. 5, в). Фильтрация 100 мл через мембранный фильтр 0,45 мкм сопровождается увеличением доли частиц диаметром 0,14 мкм до 46 %, однако в фильтрате остается заметная доля (21 %) крупных частиц размером более 20 мкм (рис. 5, г). Появление в спектре рассеяния после фильтрации пиков от частиц размером менее 0,001 мкм (<1 нм) (рис. 5, б, г) обусловлено либо вымыванием коллоидных частиц из материала фильтров, либо это артефакт расчета программой *DynaLS*, поскольку 1 нм является нижней границей оценки размера частиц методом ДРС [3, 17].

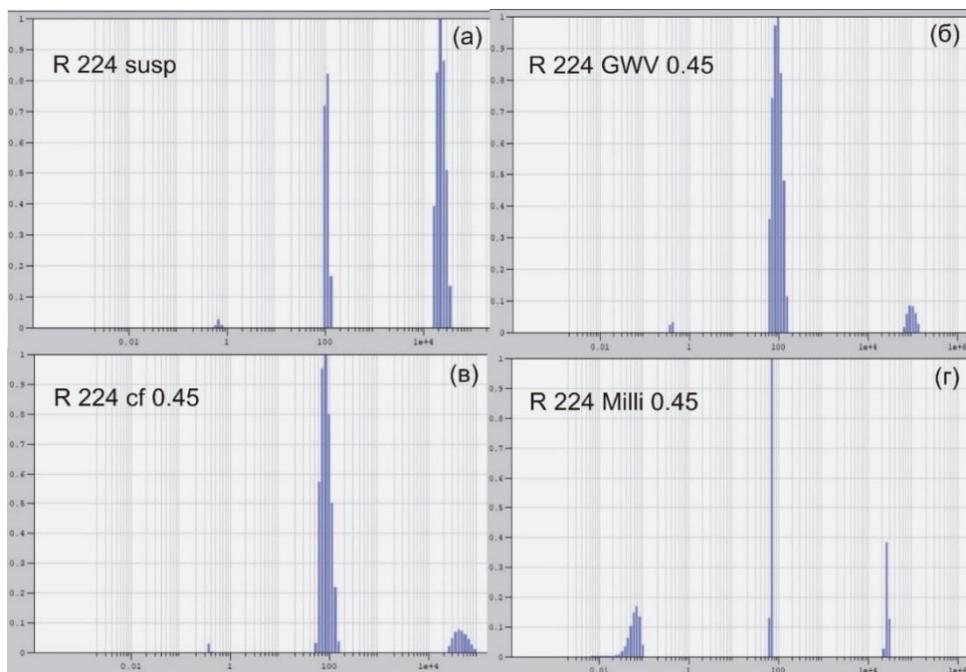


Рис. 5. Распределение интенсивности рассеяния на частицах различных размеров для нефльтрованной пробы R 224 *susp* (а) и той же пробы, профильтрованной через капсульный фильтр 0,45 мкм (б), центрифугированной 30' при 4500 об/мин (в), и профильтрованной через мембранный фильтр Millipore, диаметром 47 мм и размером пор 0,45 мкм (г); ось абсцисс – радиус частиц, нм; ось ординат – нормированная интенсивность (скриншоты *DynaLS*)

Fig. 5. Intensity size distribution of unfiltered Razdolnaya river sample R 224 *susp* (а), filtered through *GWV* 0,45 μm capsule (б), centrifugate 30' at 4500 min^{-1} (в), and filtrated trough Millipore membrane 47 mm, 0,45 μm pore size (г); abscissa – particle radius, nm, ordinate – normalized intensity (screen shots from the *DynaLS*)

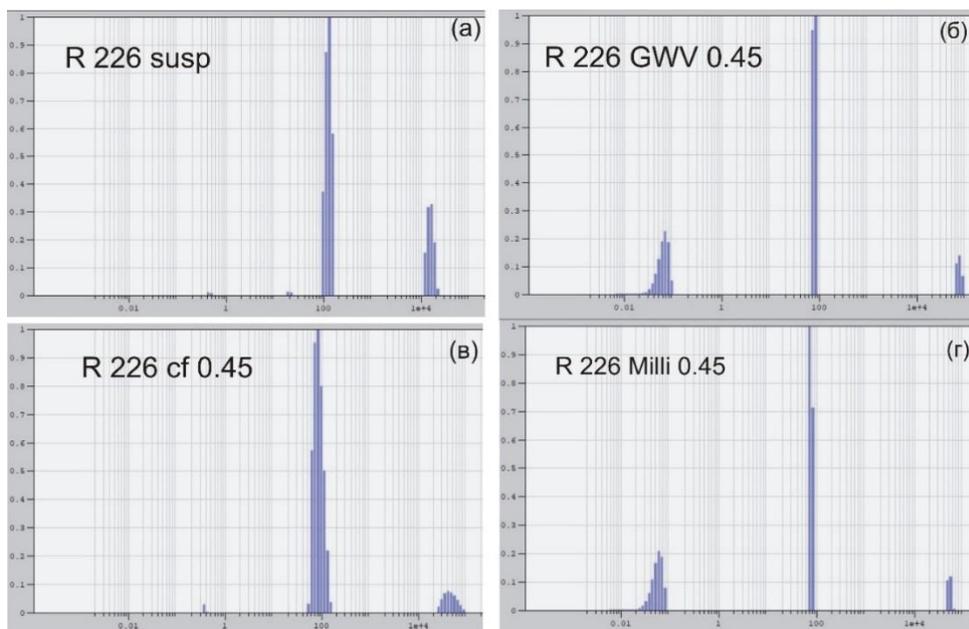


Рис. 6. Аналогично рис. 5, но для пробы R 226
Fig. 6. The same as Fig. 5, but for the river water sample R 226

Близкий характер распределения интенсивности рассеяния в зависимости от размера частиц при фильтрации и центрифугировании демонстрирует проба R 225, также отобранная в осеннюю межень и имевшая сходное содержание взвеси – 29 мг/л (на рисунках не показана).

Проба R 226, содержащая 14 мг/л взвешенного вещества, отобранная в декабре 2022 г. в период ледостава, показала другое распределение интенсивности рассеяния на частицах различных размеров. В нефильтованной пробе R 226 доминируют коллоидные частицы 0,26 мкм (74 % от всей интенсивности), а крупные частицы размером 32 мкм отвечают лишь за 26 % интенсивности рассеяния (рис. 6, а). После фильтрации через капсульный фильтр доминирование мелких частиц 0,16 мкм сохранилось, а роль крупных частиц в интенсивности рассеяния снижается до 10 %. Однако при этом заметную роль (25 %) в рассеянии стали играть тонкие коллоиды с расчетным диаметром 0,0002 мкм (0,2 нм) (рис. 6, б). Схожий характер распределения интенсивности рассеяния показывает фильтрат R 226, полученный при фильтрации через мембранный фильтр (рис. 6, в). Центрифугат R 226 демонстрирует аналогичное фильтратам снижение роли крупных частиц в интенсивности рассеяния, однако сигналы от тонких коллоидов отсутствуют (рис. 6, в), как и в центрифугате R 224 (рис. 5, в). Это позволяет предположить, что появление рассеяния от тонких коллоидов в фильтратах – это все же последствие вымывания коллоидных частиц из фильтров. То есть это артефакт, но не расчета, а фильтрации.

Заключение

Таким образом, данные по распределению интенсивности рассеяния света в зависимости от размера

частиц свидетельствуют об эффективности удаления частиц крупнее 0,45 мкм как при фильтрации через мембранный или капсульный фильтры, так и при центрифугировании в течение 30' при 4500 об/мин. Однако не исключено, что при фильтрации возможно вымывание тонких коллоидных частиц (<0,2 нм) из фильтрующих материалов в фильтрат, поэтому центрифугирование с точки зрения изучения изменения размерного состава коллоидов является предпочтительным.

Наши данные свидетельствуют о линейной связи общей интенсивности рассеяния света измеренной методом ДРС с содержанием взвешенных и коллоидных частиц в нефильтованных речных водах в интервале 5–150 мг/л. Откалибровать величины интенсивности ДРС, полученные непосредственно в фильтратах и центрифугатах, в единицах веса не представляется возможным, однако логично предположить, что интенсивность рассеяния в них также будет пропорциональна количеству и размеру коллоидных частиц, и по степени снижения интенсивности ДРС можно судить о количестве коллоидов, прошедших через фильтр или оставшихся в центрифугате. Таким образом, использование метода ДРС позволяет оценить эффективность применения различных методов и условий фильтрации и центрифугирования для сепарации растворенных, коллоидных и взвешенных частиц. Основой такой оценки является зависимость уровня интенсивности рассеяния от общего содержания взвешенного и коллоидного материала в исходной речной воде, а также в фильтратах и в центрифугатах.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ, проект 23-27-00029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гордеев В.В., Лисицын А.П. Геохимическое взаимодействие пресноводной и морской гидросфер // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55. – № 5–6. – С. 721–744.
2. Савенко В.С. Химический состав взвешенных наносов рек мира. – М.: ГЕОС, 2006. – 175 с.
3. Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations / M. Filella, J. Zhang, M.E. Newman, J. Buffle // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. – 1997. – V. 120. – P. 27–46.
4. РД 52.24.468-2005. Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. Методика выполнения измерений массовой концентрации гравиметрическим методом. – Ростов-на-Дону: Федеральная служба по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 2005. – 17 с.
5. Гордеев В.В. Геохимия системы река–море. – М.: ИП Матушкина И.И., 2012. – 452 с.
6. Major and trace elements in suspended matter of western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds / I.V. Krickov, A.G. Lim, R.M. Manasypov, S.V. Loiko, S.N. Vorobyev, V.P. Shevchenko, O.M. Dara, V.V. Gordееv, O.S. Pokrovsky // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 2020. – V. 269. – P. 429–450.
7. Horowitz A.J. A review of selected inorganic surface water quality-monitoring practices: are we really measuring what we think, and if so, are we doing it right? // Environ. Sci. Technol. – 2013. – V. 47. – P. 2471–2486.
8. Shulkin V., Bogdanova N., Elovskiy E. Influence of clogging at the filtration on analysis of dissolved and particulate forms of chemical elements in boreal rivers of the Russian Far East // Minerals. – 2022. – V. 12. – P. 773–792.
9. Can flocs and water stable soil aggregates be differentiated within fluvial systems? / I.G. Droppo, K. Nackaerts, D.E. Walling, N. Williamset // Catena. – 2005. – V. 60. – P. 1–18.
10. How do colloid separation and sediment storage methods affect water mobilizable colloids and phosphorus? An insight into dam reservoir sediment / D.N. Nguyen, M. Grybos, M. Rabiet, V. Deluchat // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – V. 606. – P. 125505.
11. Xu R. Light scattering: a review of particle characterization applications // Particuology. – 2015. – V. 18. – P. 11–21.
12. A comparative study of submicron particle sizing platforms: accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions / W. Anderson, D. Kozak, V.A. Coleman et al. // Journal of Colloid and Interface Science. – 2013. – V. 405. – P. 322–330.
13. Towards reproducible measurement of nanoparticle size using dynamic light scattering: important controls and considerations / D. Langevina, E. Raspada, S. Mariota et al. // NanoImpact. – 2018. – V. 10. – P. 161–167.
14. ГОСТ Р 8.774-2011. Дисперсный состав жидких сред. Определение размера частиц по динамическому рассеянию света. – М.: Стандартинформ. 2019. – 36 с.
15. Куликов К.Г., Кошлан Т.В. Определение размеров коллоидных частиц при помощи метода динамического рассеяния света // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – Вып. 12. – С. 26–32.
16. Schmitz K.S. An introduction to dynamic light scattering by macromolecules. – Boston: Academic Press, 1990. – 472 p.
17. Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not // Journal of Controlled Release. – 2016. – V. 235. – P. 337–351.
18. Влияние реки Раздольной на экологическое состояние вод Амурского залива (Японское море) / Т.А. Михайлик, П.Я. Тищенко, А.М. Колтунов, П.П. Тищенко, М.Г. Швецова // Водные ресурсы. – 2011. – № 4. – С. 474–484.
19. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Перпелятников Л.В. Пространственно-временная изменчивость химического состава речных вод юга Дальнего Востока РФ // Водные ресурсы. – 2009. – № 4. – С. 1–12.
20. Шулькин В.М., Богданова Н.Н., Еловский Е.В. Влияние кольматирования фильтров на определение концентрации истинно-растворенных и коллоидных форм миграции химических элементов в речных водах // Водные ресурсы. – 2022. – Т. 49. – № 1. – P. 91–102.
21. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М. Сезонная и пространственная изменчивость содержания аммонийного азота в воде реки Амур у Хабаровска в 2018–2019 годах // Тихоокеанская география. – 2020. – № 3. – С. 56–62.
22. Comparison of centrifugation and filtration techniques for the size fractionation of colloidal material in soil suspensions using sedimentation field-flow fractionation / L.J. Gimbert, P.M. Haygarth, R. Beckett, P.J. Worsfold // Environ. Sci. Technol. – 2005. – V. 39 (6). – P. 1731–1735.
23. Resolving concentrated particle size mixtures using dynamic light scattering / M. Kaszuba, M.T. Connah, F.K. McNeil-Watson, U. Nobbmann // Particle & Particle Systems Characterization. – 2007. – V. 24.3. – P. 159–162.

Поступила: 22.02.2023 г.

Прошла рецензирование: 10.04.2023 г.

Информация об авторах

Шулькин В.М., доктор географических наук, руководитель лаборатории геохимии Тихоокеанского института географии ДВО РАН.

UDK 550.46:544.77

USE OF THE DYNAMIC LIGHT SCATTERING TO ASSESS THE EFFICIENCY OF SEPARATION OF SUSPENDED AND COLLOIDAL PARTICLES IN RIVER WATERS BY FILTRATION AND CENTRIFUGATION

Vladimir M. Shulkin,
shulkin@tgdvo.ru

Pacific Geographical Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences,
7, Radio street, Vladivostok, 690041, Russia.

The relevance of the study is stipulated by the need to control the completeness and accuracy of separation of suspended and colloidal particles using filtration and centrifugation methods during the analysis of chemical composition of river waters.

The main aim: to test and evaluate the possibility of using the method of dynamic light scattering to monitor the effectiveness of separation of suspended and colloidal particles of river waters by filtration and centrifugation.

Objects: waters of typical rivers of the south of the Russian Far East with different levels of anthropogenic load and landscape structure of watersheds, which leads to obvious variations in the concentration levels of dissolved, colloidal and suspended forms of chemical elements in rivers, as well as to different content and grain size composition of suspended matter.

Methods: measurement of the dynamic light scattering intensity, including its size distribution, using the Photocor COMPACT Z device in unfiltered samples of river waters, as well as in the filtrates through capsule and membrane filters with varying degrees of clogging, and in the supernatants obtained under various conditions. At the same time, the sum content of suspended and coarse-colloidal particles in the initial samples of river waters was determined gravimetrically after filtration through membrane filters with a pore size of 0,45 μm .

Results. The dynamic light scattering intensity in unfiltered river waters demonstrates a significant linear dependence on the suspension content in the range of 5–150 mg/l, determined gravimetrically. In filtrates via a membrane or capsule filter of 0,45 μm , the dynamic light scattering intensity does not depend on suspension content in the unfiltered samples. Analysis of the size distribution of dynamic light scattering intensity in the unfiltered samples, and in the filtrates confirms the removal efficiency of particles larger than 0,45 μm both at the filtration through membrane or capsule filters, and at the centrifugation for 30' at 4500 rpm. The dynamic light scattering allows characterizing the efficiency of separation of suspended and coarse-colloidal particles in river waters from thin colloids and dissolved forms using membrane and capsule filters, as well as centrifugation. Thus, it becomes possible to control the processes of filters clogging and choose the optimal method for separation of suspended and colloidal particles at chemical analysis of river waters.

Key words:

Dynamic light scattering, river waters, suspended and colloidal particles, size distribution, filtration, centrifugation.

The research was supported by the RSF grant, project 23-27-00029.

REFERENCES

- Gordeev V. V., Lisitzin A.P. Geochemical interaction between the freshwater and marine hydrospheres. *Geology and geophysics*, 2014, vol. 55, no. 5–6, pp. 721–744. In Rus.
- Savenko V.S. *Khimichesky sostav vzheshennykh nanosov rek mira* [Chemical composition of the river suspended solids]. Moscow, GEOS Publ., 2006. 175 p.
- Filella M., J. Zhang, Newman M.E., Buffle J. Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: capabilities and limitations. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 1997, vol. 120, pp. 27–46.
- RD 52.24.468-2005. *Vzveshennye veshchestva i obshee sodержanie primesy v vode. Metod izmereniya mass kontsentratsii gravimetrichesky* [Suspended solids and overall content of admixtures in water. Gravimetric measurement of the mass content]. Rostov-Don, Hydromet Publ., 2005. 17 p.
- Gordeev V.V. *Geokhimiya sistemy reka-more* [Geochemistry of the river-sea system]. Moscow, Matushkin Publ., 2012. 452 p.
- Krickov I.V., Lim A.G., Manasyov R. M., Loiko S.V., Vorobyev S.N., Shevchenko V.P., Dara O.M., Gordeev V.V., Pokrovsky O.S. Major and trace elements in suspended matter of western Siberian rivers: first assessment across permafrost zones and landscape parameters of watersheds. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 2020, vol. 269, pp. 429–450.
- Horowitz A.J. A review of selected inorganic surface water quality-monitoring practices: are we really measuring what we think, and if so, are we doing it right? *Environ. Sci. Technol.*, 2013, vol. 47, pp. 2471–2486.
- Shulkin V., Bogdanova N., Elovskiy E. Influence of clogging at the filtration on analysis of dissolved and particulate forms of chemical elements in boreal rivers of the Russian Far East. *Minerals*, 2022, vol. 12, pp. 773–792.
- Droppo I.G., Nackaerts K., Walling D.E., Williamset N. Can flocs and water stable soil aggregates be differentiated within fluvial systems? *Catena*, 2005, vol. 60, pp. 1–18.
- Nguyen D.N., Grybos M., Rabiet M., Deluchat .. How do colloid separation and sediment storage methods affect water mobilizable colloids and phosphorus? An insight into dam reservoir sediment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, vol. 606, p. 125505.
- Xu R. Light scattering: a review of particle characterization applications. *Particuology*, 2015, vol. 18, pp. 11–21.
- Anderson W., Kozak D., Coleman V.A. A comparative study of submicron particle sizing platforms: Accuracy, precision and resolution analysis of polydisperse particle size distributions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, vol. 405, pp. 322–330.
- Langevina D., Raspauda E., Mariota S. Towards reproducible measurement of nanoparticle size using dynamic light scattering: Important controls and considerations. *NanoImpact*, 2018, vol. 10, pp. 161–167.
- GOST R 8.774-2011. *Dispersny sostav zhidkih sred. Opredelenie razmera chastits po dinamicheskomu rasseyaniyu sveta* [SS R 8.774-2011. Particle composition of the liquids. Determination of the particles size by dynamic light scattering]. Moscow, StandardInform Publ., 2019. 36 p.
- Kulikov K.G., Koshlan T.V. Determination of the colloidal particles size by dynamic light scattering. *Journal of technical physics*, 2015, vol. 85, no. 12, pp. 26–32. In Rus.
- Schmitz K.S. *An introduction to dynamic light scattering by macromolecules*. Boston, Academic Press, 1990. 472 p.
- Bhattacharjee S. DLS and zeta potential – What they are and what they are not. *Journal of Controlled Release*, 2016, vol. 235, pp. 337–351.

18. Mihailik T.A., Tishchenko P.Ya., Koltunov A.M., Tishchenko P.P., Shvetsova M.G. Influence of Razdolnaya River on the ecological state of the Amursky Bay (Sea of Japan). *Water Resources*, 2011, no. 4, pp. 474–484. In Rus.
19. Shulkin V.M., Bogdanova N.N., Pereplyatnikov L.V. Spatial-temporal variability of the chemical composition of river waters within south part of the Russian Far East. *Water Resources*, 2009, no. 4, pp. 1–12. In Rus.
20. Shulkin V.M., Bogdanova N.N., Elovskiy E.V. Effect of filter clogging on the determination of concentrations of chemical elements migrating in river water as components of true solutions or in colloidal forms. *Water Resources*, 2022, vol. 49, pp. 122–133.
21. Shesterkin V.P., Shesterkina N.M. Seasonal and spatial variability of the ammonium nitrogen content in the Amur river near Khabarovsk in 2018–2019. *Pacific Geography*, 2020, no. 3, pp. 56–62. In Rus.
22. Gimbert L.J., Haygarth P.M., Beckett R., Worsfold P.J. Comparison of centrifugation and filtration techniques for the size fractionation of colloidal material in soil suspensions using sedimentation field-flow fractionation. *Environ. Sci. Technol.*, 2005, vol. 39, no. 6, pp. 1731–1735.
23. Kaszuba M., Connah M.T., McNeil-Watson F.K., Nobbmann U. Resolving concentrated particle size mixtures using dynamic light scattering. *Particle & Particle Systems Characterization*, 2007, vol. 24.3, pp. 159–162.

Received: 22 February 2023.

Reviewed: 10 April 2023.

Information about the authors

Vladimir M. Shulkin, Dr. Sc., head of the geochemistry laboratory, Pacific Geographical Institute, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences.