



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

Настоящий документ содержит в себе основные рекомендации и требования к проведению работ по фильтрации природных (речных) вод при проведении лабораторных анализов. Существующие стандарты сопоставляются с опытом проведения подобных работ для обоснования выбора фильтра, методов подготовки фильтров, порядка фильтрации. Приводятся как инструкции выполнения конкретных лабораторных действий, так и примеры, основанные на опыте проведения подобных работ.

1. Основные определения
2. Выбор фильтра
3. Подготовка и хранение фильтров
4. Порядок фильтрации. Требования по объему пробы.

1. Основные определения

В России содержание взвешенных частиц определяется на основе стандарта *РД 52.24.468-2005*. По руководящему документу, взвешенных вещества – это вещества которые остаются на фильтре при использовании того или иного способа фильтрования, к ним относятся частицы минерального и органического происхождения, остающиеся на фильтре при фильтровании пробы с диаметром пор 0,45 мкм. Областью применения документа устанавливает границу концентрации взвешенных веществ – более 5 мг/дм³. Рекомендуется использовать фильтры мембранные любого типа с диаметром пора 0,45 мкм или фильтры бумажные обеззоленные «синяя лента».

Общепринятой единицей мутности воды являются весовые единицы: S (в г/м³ или мг/л). Мутность воды в весовых единицах тогда определяется:

$$S = \frac{m}{V}, (1)$$

$$m = F_{\text{фил}} - F_{\text{сух}}, (2)$$

где m – масса наносов в пробе, определяемая с точностью до 0,0001 г, $F_{\text{фил}}$ – масса абсолютно сухого фильтра со взвесью, образовавшейся в ходе фильтрования, $F_{\text{сух}}$ – масса



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

абсолютно сухого фильтра до фильтрования, V – объем профильтрованной пробы воды. Используют также понятие взвешенные вещества - это вещества, которые остаются на фильтре при использовании того или иного способа фильтрования (РД 52.24.468-2005). Общепринятым является отнесение к ним частиц минерального и органического происхождения, остающихся на фильтре при фильтровании пробы через фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

В международной практике используются 2 аббревиатуры: *SSC* (suspended sediment concentration) и *TSS* (total suspended solid) [Murphy, 2020]. В России измеряют содержание взвешенных веществ на основе стандарта ГХИ РД 52.24.468-2005 и мутность воды *SSC* – на основе стандарта ГГИ РД 52.08.104-2002. В США величину *SSC* определяют на основе метода D 3977-97 (American Society for Testing and Materials, 2000), величину *TSS* – на основе стандарта ASTM Standard Test Method 2540 D [American Public Health Association (APHA), 1999].

2. Выбор фильтра

Важную роль играет выбор типа фильтра, определяющий размер и частоту ячеек, т.е. способность фильтра задерживать частицы разной крупности. Используются фильтры, отличающиеся по размеру ячеек.

Действующие руководства

Согласно действующим руководствам на постах УГМС (РД 52.08.104-2002 и РД 52.24.468-2005), обновление которых не проводилось с 2005 г, диаметр пор рекомендуемых для проведения анализа на мутность бумажных фильтров составляет 8-11 мкм. Следовательно, при расчете мутности воды не учитываются коллоидные, глинистые и частично – илестые частицы, и часть взвеси может теряться при определении, поскольку она проходит транзитом через эти фильтры. В странах ЕС бумажные фильтры почти не используются при фильтрации проб (например, в Австрии практикуется исключительное использование мембранных фильтров, также использование мембранных фильтров рекомендуется при проведении измерений в Германии).



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

Таблица 2.1 - Методики измерения мутности воды, принятые в государственных программах мониторинга в РФ и некоторых странах ЕС

Тип измерений		РФ		ЕС (Германия)	ЕС (Австрия)
Гравиметрический метод	Бумажный фильтр	Белая лента (10 мкм) или желтая лента	Синяя лента (2-3 мкм размер пор)	(2-3 Количественный (<2 мкм размер пор) или качественный (2-10 мкм размер пор))	Не рекомендуется
	Мембранный фильтр	Отсутствует в руководствах		0,45 мкм размер пор	Исключительно использование мембранных фильтров (размер пор 0,45 мкм)
	Стекловолоконный фильтр	Отсутствует в руководствах		0,5-1,5 мкм фибр, 0,3-1 мкм размер пор для низких концентраций (<20 мг/л) и агрессивных средств (кислоты)	Не рекомендуется
Оптическая мутность (НТУ)		Отсутствует в руководствах		Возможно применение в качестве дополнительных измерений	Возможно использование в качестве основного параметра мутности на посту при наличии региональной калибровочной зависимости
Регламентирующий документ		РД 52.08.104-2002 «Методические указания. Мутность воды...»	РД 52.24.468-2005 «Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах. ...»	DIN 38409 German Standard methods for the examination of water, waste water and Sludge; general measures of effects and substances (group H); determination of the non-filterable substances and the residue on ignition (H 2)	Руководство по наблюдению за транспортом взвешенных веществ [Haimann et al., 2014]



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

Практический опыт

Результаты измерения взвешенных наносов отличаются из-за применения разных фильтров. Для определения мутности воды, анализов гранулометрического состава взвешенных наносов на лазерных гранулометрах, отбора проб взвеси для определения микроэлементного состава методами ICP-MS рекомендуются к использованию мембранные фильтры с размером пор 0,45 мкм.

Для оценки влияния типа фильтров на результат измерений мутности воды были проведены лабораторные эксперименты с пробами, отобранными в июле 2018 года в бассейне оз. Большой Вудъявр, Хибинский горный массив на р. Юкспорйок, руч. Гакмана и техногенных ручьях участков добычи нефелиновой руды. Концентрация взвешенных наносов рассчитывалась на основе результатов фильтрования через фильтр «белая лента» (размер пор около 10 мкм) и через мембранный фильтр 0.45 мкм. Погрешность фильтрации оценивалась как $SSC_m - SSC_{бл}$, где SSC_m – мутность воды при определении пробы с помощью мембранного фильтра с диаметром пор 0.45 мкм (мг/л); $SSC_{бл}$ – мутность воды при определении пробы с помощью бумажного фильтра «белая лента» (мг/л). Результаты сопоставлялись с анализом гранулометрического состава проб взвешенных наносов (рис. 2).

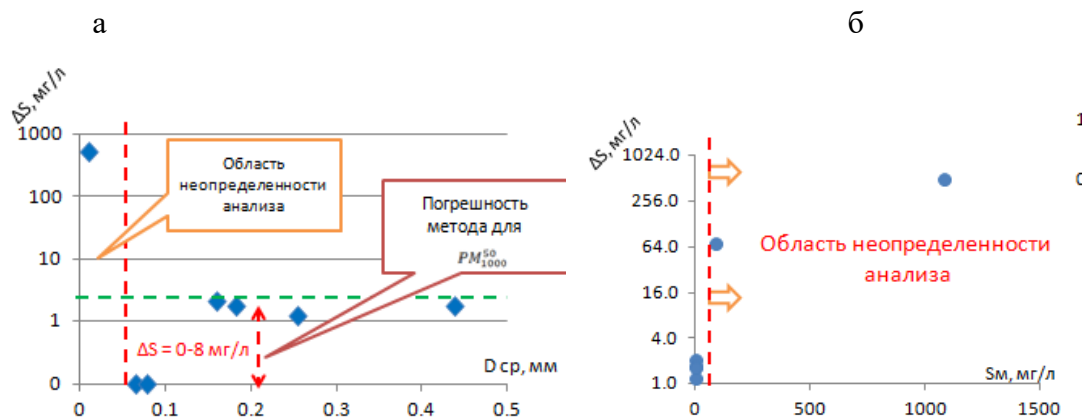


Рисунок 1. Связь отклонений мутности воды SSC и среднего диаметра взвешенных наносов (мм) (а) и связь отклонений мутности воды (мг/л) от концентрации взвешенных наносов S_m (б),



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

где S_m – мутность воды при определении пробы с помощью мембранного фильтра 0.45 мкм (мг/л); $S_{бл}$ - мутность воды при определении пробы с помощью бумажного фильтра «белая лента» (мг/л);

При увеличении мутности воды, соответствующем снижению среднего диаметра взвешенных наносов, погрешности определения мутности с помощью фильтра «белая лента» увеличиваются. При среднем диаметре ниже 60 мкм (в среднем мутность воды выше 40-70 мг/л), большая доля частиц, транзитом проходящих через бумажные фильтры с диаметром пор 10-12 мкм, приводит к погрешности определения мутности воды по протоколу РД 52.08.104-2002 и РД 52.24.468-2005 в несколько сотен процентов. При сходных экспериментах с пробами взвешенных наносов рек Сейнава-Гальмоэнанского горного узла (Корякия, бассейн р. Вывенки) в области низких значений ($SSC < 20$ мг/л) коэффициент вариации зависимости SSC и оптической мутности T достигает $c_v = 0.35$. При $SSC > 20$ мг/л ряды $SSC=f(T)$ характеризуются $c_v = 0.99$. Важную роль играют потери мелких фракций при малых значениях мутности, определяющие погрешность анализа. При большой мутности поры фильтров быстро заполняются взвесью, что снижает потери мелкой взвеси.

Обобщение данных о гранулометрическом составе взвешенных наносов, отобранных в 2017–2018 гг. на реках бассейна Западной Двины, показало, что до 50% состава взвеси составляют частицы PM10 (рис. 2), которые не улавливаются фильтрами, используемыми на гидрометрической сети.



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

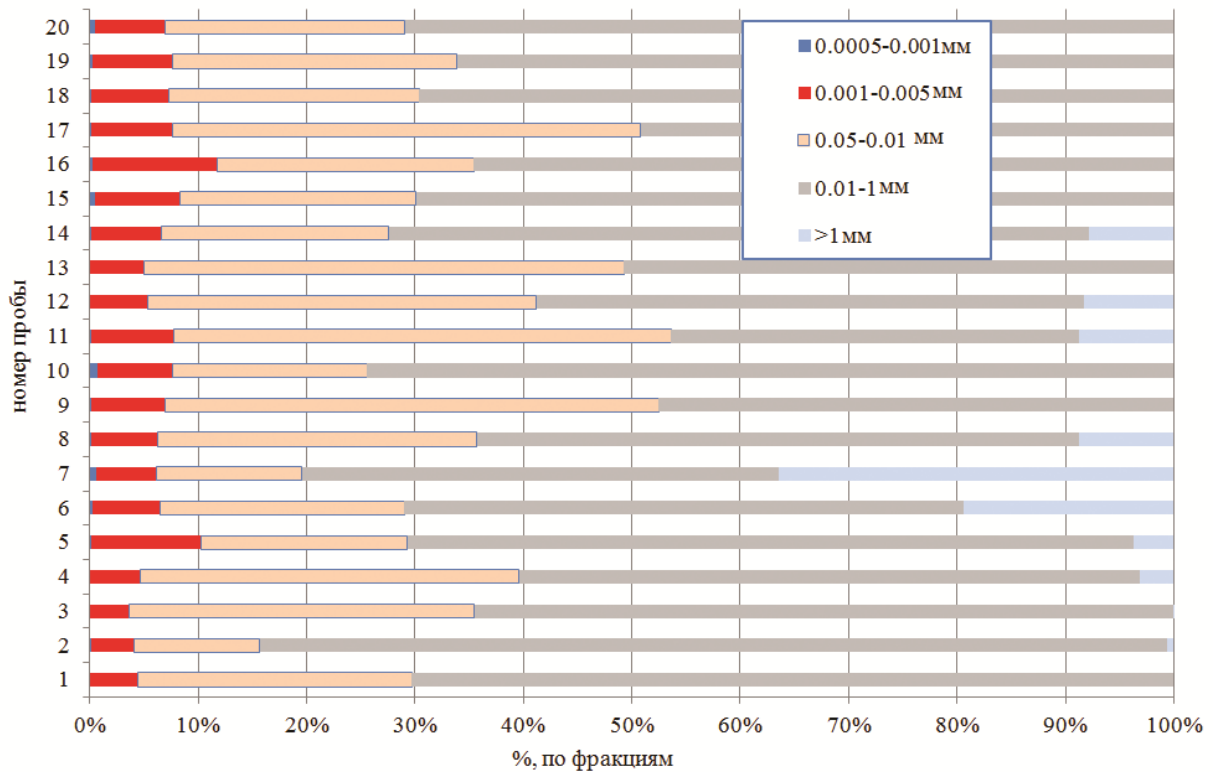


Рисунок 2. Распределение гранулометрического состава взвешенных наносов р. Западная Двина

Красным цветом показана часть взвеси, которая может теряться при фильтрации (диаметр частиц меньше диаметра пор «белой ленты» = 10 мкм).

Мембранные фильтры существенно сокращают разброс значений в поле точек $SSC=f(T)$. Анализ графика (рис. 3) показывает, что устойчивость связи $SSC=f(T)$ зависит от размера частиц. В области низких значений ($SSC < 20$ мг/л), которые характерны для чистых водотоков с более крупным составом взвеси ($d > 0,1$ мм) и для слабо загрязненных водотоков, в составе взвеси которых уже много более мелких фракций, колебания оптической мутности при одной и той же концентрации взвешенных частиц SSC достигают 20 нту (коэффициент вариации $C_v = 0.35$). При $SSC > 20$ мг/л ряды значений SSC и T соотносятся с $C_v = 0.99$. С этим связано также уменьшение точности измерения мутности воды при ее малых значениях.



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

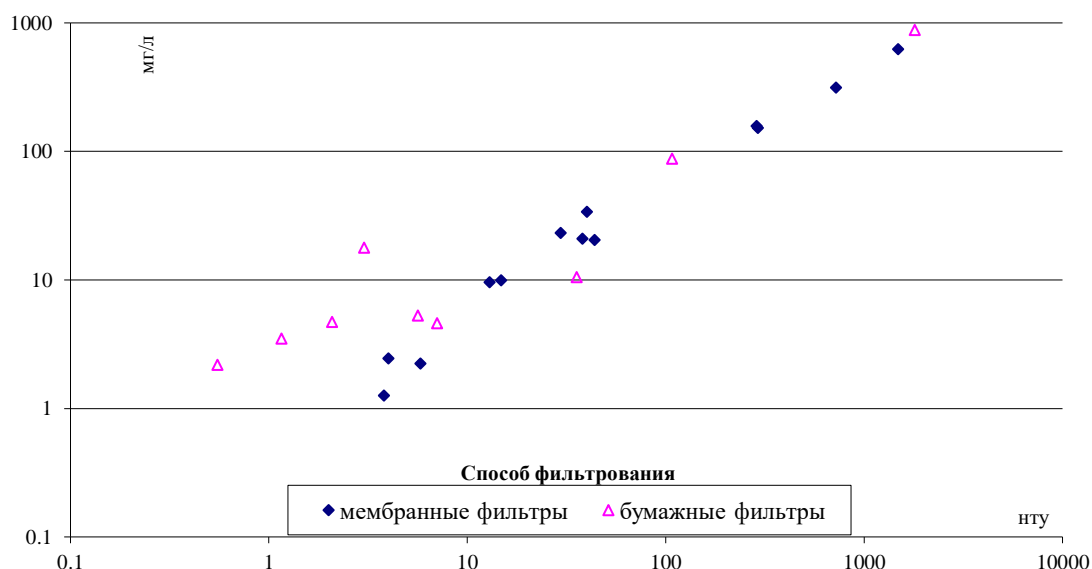


Рисунок 3. Зависимость между оптической мутностью (Т, НТУ) и содержанием взвешенных веществ (SSC, мг/л)

3. Подготовка и хранение фильтров

Действующие руководства

Методика первичной обработки проб воды (фильтрации) на определение мутности, гранулометрического состава основа на *РД 52.08.104-2002* (Мутность воды. Методика выполнения измерений) и *РД 52.24.468-2005* (Взвешенные вещества и общее содержание примесей в водах).

Измерение и вычисление величины S проводится на основе стандарта *ГГИ РД 52.08.104-2002*. Стандартным методом измерения мутности воды S является гравиметрический, который состоит в отборе проб и их последующем фильтровании через среднефильтрующие беззольные фильтры диаметром 11 см с белой или желтой (№ 89) лентой, что соответствует размеру пор 8-12 мкм. Подготовка мембранных фильтров состоит из первичной обработки, включающей в себя трёхкратное кипячение в дистиллированной воде по 5-10 минут и последующее их сушение в сушильном шкафу



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

при температуре 60 в течение 1 часа. По стандарту *ГГИ РД 52.08.104-2002* пробы на первом этапе обработки должны пройти предварительный отстой, время которого зависит от объема пробы и температуры воздуха в помещении. Для ускорения отстоя и коагуляции наносов предлагается использовать 20%-ый раствор хлористого кальция (из расчета 1 мл раствора на каждые 100 мл пробы).

Практический опыт

Чистые фильтры высушиваются при температуре 105 °С в сушильном шкафу в течение 2 часов. После сушки фильтры помещаются в эксикатор. Определение массы фильтров проводится с помощью электронных аналитических весов с точностью до 0,0001 г. Вес чистого фильтра записывается на конверте фильтра и в ведомости. Не допускается запись непосредственно на фильтре.

4. Порядок фильтрации. Требования по объему пробы.

Действующие руководства

Стандарт *ГГИ РД 52.08.104-2002* предполагает фильтрацию целиковой пробы (мутности более 100 мг/л) или насыщенной наносами части пробы после отстаивания. Для фильтрования использовать фильтровальные шкафы или прибор Куприна ГР-60. После фильтры с наносами высушивают в помещении до воздушно-сухого состояния и определяют массу (с погрешностью до 0,0001 г) и концентрацию наносов.

Для определения *TSS* в США согласно действующему протоколу [American Public Health Association (APHA), 1999] отбирается только 100 мл воды из пробы, что приводит к измерению только тонкой фракции; крупные частицы оседают на дно. В результате обе определяемые величины могут существенно отличаться друг от друга [Gray et al., 2000], особенно в реках со значительной долей песчаных наносов.

На точность определения концентрации взвешенных наносов влияет также объем профильтрованной пробы, определяющий массу фильтра после фильтрования. Ни один из действующих нормативов не дает конкретных рекомендаций по этому вопросу. Приводится только следующая информация: «масса осадка взвешенных вещества на фильтре должна быть не менее 2 мг и не более 200 мг» (*РД 52.24.468-2005*).



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

Практический опыт

Объём отбираемых проб воды выбирался в соответствии с необходимостью получения на фильтре навески массой не менее 0,1 г [7]. Осаждение взвешенных частиц производится с помощью фильтровальной системы «Millipore», в состав которой входит: мерный стакан на фильтродержателе; вакуумный насос, увеличивающий скорость фильтрации; приемная колба (рис. 4)



Рисунок 4. Вакуумная фильтровальная система (мерный стакан на фильтродержателе; вакуумный насос; приемная колба; общий вид установки)

Опыт показывает, что объем проб воды должен назначаться в зависимости от мутности потока с таким расчетом, чтобы массы осадка наносов на фильтре было достаточно для его последующего взвешивания и лабораторных исследований на гранулометрический состав. Чем меньше мутность воды, тем больше должен быть объем пробы V , чтобы обеспечить одинаковую относительную погрешность фильтрования пробы (табл. 1)



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

Таблица 1. Зависимость объема пробы от мутности

Мутность воды, мг/л	Объем пробы, л
>500	<1
100	1 -2 л
50-100	2-3
20-50	3-5
<20	5-10

В качестве выбора объема фильтрования, не имея возможности количественно оценить массу накопившейся навески на фильтре, можно прибегнуть к относительной и максимально объективной оценке: фильтровать до того момента, пока фильтр не забьется и через фильтр будет капать по капле (условно капля в минуту). Однако такой подход индивидуален для каждой из проб, так как определяющим фактором объема фильтруемой пробы является гранулометрический состав наносов. Для рек с наносами крупных фракций для фильтрования будет достаточно 500-1000 мл, так как фильтр быстро накопит на себе взвесь, и фильтрование не займет много времени. Противоположная ситуация свойственна водам рек с большей долей мелкой фракции, где фильтр уже при первых 300 мл забивается взвесью и фильтрование ее до объемов 1000 мл может занять более 24 часов. Например, результаты экспедиционных исследований на р. Обь, воды которой содержат высокую долю органики и мелкой фракции, наглядно демонстрируют, что объем профильтрованной воды – это важный фактор для получения качественных результатов (рис. 5).



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

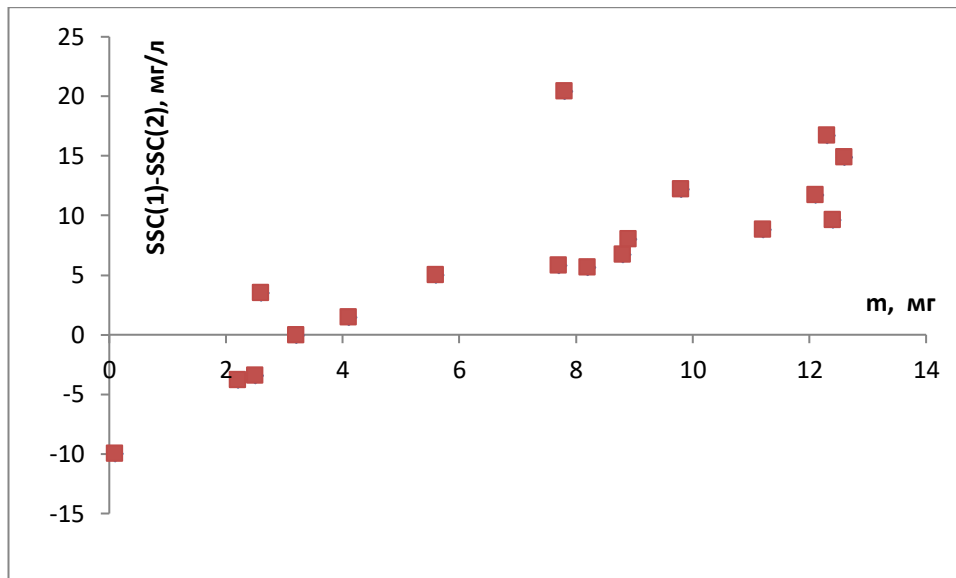


Рисунок 5. – Отклонения мутности воды SSC, определенной при фильтрации через 2 серии фильтров (с достаточным, 1, и недостаточным, 2, объемами фильтрования) при увеличении массы осадка на фильтре 2

Порядок фильтрации следующий:

1. Фильтр с известным весом укладывается на фильтродержатель. При этом фильтр не рекомендуется трогать руками, для работы с фильтром используется пинцет. Фильтр хранится в зип-пакетах или чашках петри (рис. 6).
2. Отобранная проба воды взбалтывается и заливается в стакан на фильтродержателе. Одновременно проводится контрольное измерение оптической мутности воды на турбидиметре. Стакан закрывается крышкой, чтобы избежать попадание частиц из воздуха, что особенно актуально для полевых условий.
3. Фильтруется количество воды, фиксируется объем профильтрованной воды. **Одна проба фильтруется на 1 фильтр!** На разные виды анализа может потребоваться фильтрация отобранной пробы объемом от 1 до 3 литров. Вес навески на фильтре должен быть не меньше веса чистого фильтра. Практически это означает, что через фильтр с известным весом фильтруется проба воды до



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

того момента, пока фильтр не забьется и через фильтр вода практически проходить не будет. Визуальным «критерием» достаточности фильтрования является наличие на фильтре слоя свободных частиц, т.е. не сцепленных в порах фильтра (рис. 7). Эти частицы можно использовать для проведения гранулометрического анализа на лазерных дифрактометрах. Они же обеспечивают достаточный вес для определения мутности воды. В результате диапазон фильтрования может быть от 100 мл до 3 л.



Рисунок 6. Хранение фильтра перед фильтрацией и укладка фильтра на фильтродержатель

Фильтр после фильтрования с достаточной навеской для проведения анализов: на поверхности фильтра присутствуют свободные частицы, формирующие утолщение по периметру фильтра

Фильтр после фильтрования с недостаточной навеской для проведения анализов:



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

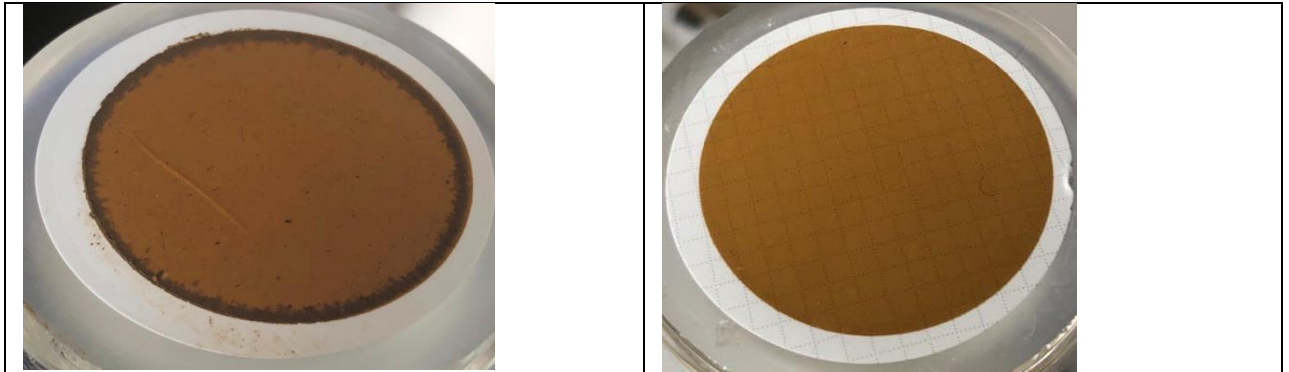


Рисунок 7. Пример фильтра после достаточного (слева) и недостаточного (справа) фильтрования для определения мутности воды и гранулометрического состава (пробы р. Обь, 2021 г)

На удачном примере отчетливо видны отдельные частицы, находящиеся на фильтре и образующие, в частности, характерный «ободок» по периметру фильтра. На неудачном фильтре все частицы находятся в порах фильтра, на его поверхности отсутствует навеска, необходимая как для дальнейших анализов фильтра, так и в целом для достаточного веса фильтра.

4. Непосредственно процесс фильтрования содержит ряд нюансов, к которым следует быть готовыми:
 - в конце фильтрования взвесь может налипать на стенки фильтровального стакана; в таком случае можно пластиковой палочкой аккуратно взбалтывать остающуюся в конце фильтрования воду, что позволяет смыть налипшую взвесь и переместить ее на фильтр
 - следует внимательно отслеживать объемы приемной колбы и заранее сливать из нее воду, что позволит избежать переполнения.
5. Рекомендуемый формат записи результатов фильтрования представлен в табл. 1. Непосредственно перед снятием с фильтродержателя фильтр фотографируется, что бывает полезно при интерпретации результатов. В частности, фотографии фильтров дают информацию об отличии состава взвесей (рис. 8).
6. После фильтрации фильтр подсушивается при комнатной температуре на фильтродержателе, закрывается (сворачивается) по 4 направлениями («конвертик») и убирается в чистый бумажный пакет (рис. 9). При отборе проб



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

на химический состав фильтрат (чистая профильтрованная вода) отливается 100 мл в бутылку и убирается в холодильник.

Дистиллированной водой также промывается стакан и фильтродержатель, а при отборе проб фильтрата на дальнейшие анализы – и колба.

Таблица 2. Рекомендуемый формат записи результатов фильтрования

Номер вертикали	X	Y	Глубина общая, м	Горизонт отбора, м	NTU _{ср} изм	Масса чистого фильтра $F_{\text{сух}}$, мкг	Объём пробы V, л	Вес фильтра с навеской $F_{\text{фил}}$, мкг	S, мг/л
-----------------	---	---	------------------	--------------------	-----------------------	--	------------------	---	---------

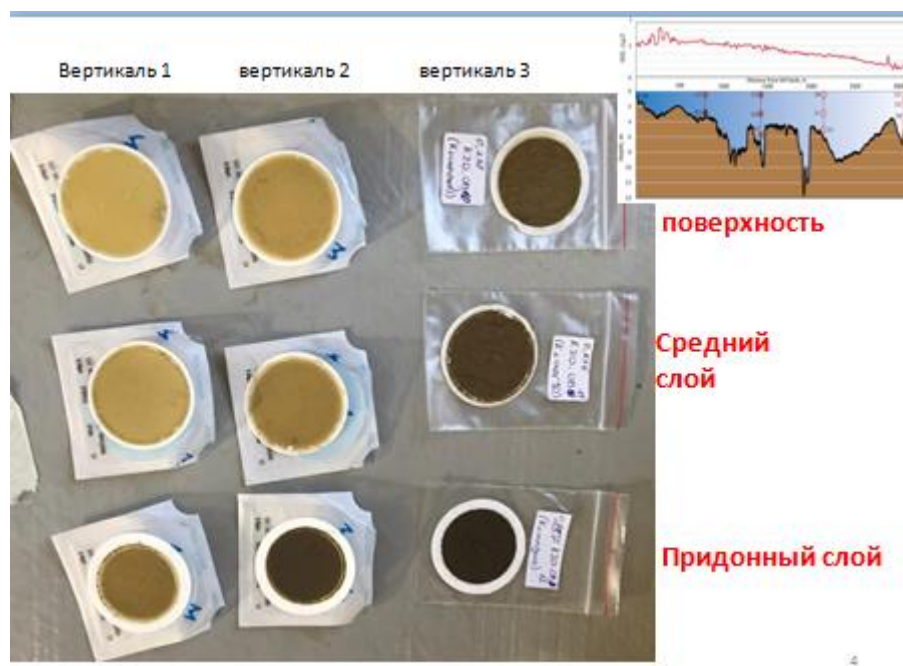


Рисунок 8. Пример фотографий фильтров после фильтрования (р. Колыма, створ г. Черский, июль 2020)



Рекомендации по фильтрации речных вод для определения мутности и отбора проб на механический и химический состав взвеси

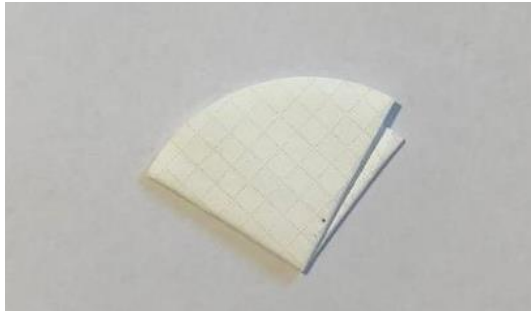


Рисунок 9. Хранение фильтра после фильтрации в свернутом виде «конвертик»