

П.А.Стунжас*, В.Е.Мошаров**, В.Н.Радченко**

Институт океанологии им. П.П.Шишова РАН, г.Москва**Центральный аэрогидродинамический институт им. Н.Е.Жуковского, г.Жуковский***О ВНЕДРЕНИИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО
ДАТЧИКА КИСЛОРОДА ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ ГИПОКСИИ**

В 2008 г. на Черном море сравнивались разные методы измерения низких концентраций кислорода: метод Винклера и датчики: электрохимические и фотолюминесцентные разных модификаций. Отечественный фотолюминесцентный датчик (ФЛД), имеющий хорошие технические характеристики: высокую чувствительность к кислороду и полную инертность к сероводороду, возможность калибровки в газовой среде выглядел наиболее перспективным. Для динамической коррекции запаздывания (5 – 6 с) его показаний в режиме зондирования предложена формула, учитывающая 20 смежных отсчетов. Она практически устраняет гистерезис данных на спуске и подъеме. Наилучшие результаты: совпадение данных между собой, возможность разрешать тонкую структуру распределения кислорода и отсутствие слоя сосуществования кислорода и сероводорода, показали ФЛД и безмембранный датчик, использующийся ИО РАН с 1999 г. Остальные методы значительно завышали концентрацию кислорода под его нижней границей, т.е. в субвосстановительной зоне Черного моря. ФЛД показал, что там, как и уже в самом слое сероводорода, концентрация кислорода не превышает 0,02 мкМ.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *Черное море, редокс зона, гипоксия, измерение кислорода.*

Представления о распределении кислорода на границе аэробных и анаэробных вод Черного моря менялись по мере усовершенствования методов его измерения. Сначала было представление о С-слое [1, 3] (наложение распределений O_2 и H_2S), которое сменилось понятием субкислородный слой (*suboxic layer*) [8, 10], когда концентрация O_2 во всем слое от оксиклина до границы H_2S не превышает 1 мкМ, а затем введение субокислительной и субвосстановительной зон [4 – 6] (в первой O_2 присутствует, но он не расходуется на окисление органики, а во второй отсутствует совсем, т.е. ниже предела чувствительности, который сначала был равен 1 – 2 мкМ). Последний результат был получен благодаря использованию безмембранного электрохимического датчика (БД), который начал применяться на Черном море одним из авторов (П.А.Стунжас) с 1999 г. Преимуществом БД является высокое быстродействие, а недостатком – отсутствие лабораторной калибровки и некоторая нестабильность показаний. Основные результаты [3 – 5] были позже подтверждены вольт-амперометрическим методом [7, 9], хотя они интерпретировались в терминах *suboxic layer*.

В настоящее время для работы в условиях гипоксии, т.е. для измерения низких концентраций O_2 , стало возможным использовать фотолюминесцентный датчик (ФЛД) отечественной разработки [2]. Основным преимуществом ФЛД является его уникальная избирательность к O_2 (так как только кислород тушит люминесценцию), а также возможность калибровки в газовой фазе. Основным недостатком – сравнительно большая инерцион-

© П.А.Стунжас, В.Е.Мошаров, В.Н.Радченко, 2013

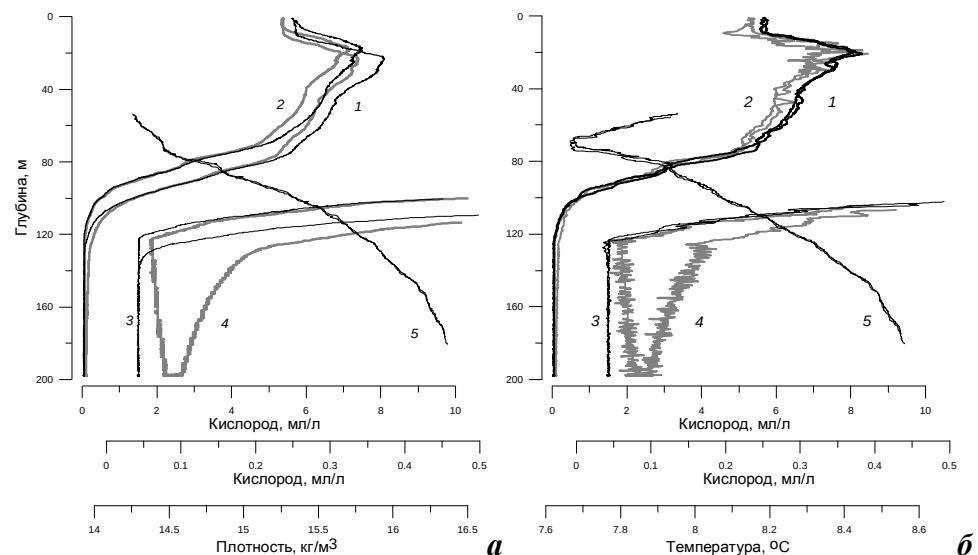
ность, особенно в первых выпусках, включая оптоды фирмы *Aanderaa*. Описываемый ФЛД имел инерционность 5 – 6 с, влияние последней удалось компенсировать динамической коррекцией данных. Стандартная формула коррекции по двум точкам позволяет хорошо воспроизводить тонкую структуру распределения O_2 , но значительно увеличивает шумы даже после сглаживания по косинус фильтру с основанием 10. Нами выведена формула, по которой скорректированный отсчет вычисляется по 21 первичному отсчету:

$$S_k(i) = S(i) + k / 770 \cdot \sum_{j=1}^{10} (S(i+j) - S(i-j)) \cdot j$$

Формула, включая коэффициент 770, получена нахождением производной квадратичной аппроксимации по 21 точке, k – теоретически равен отношению времени запаздывания к интервалу между отсчетами. Такая коррекция воспроизводит основные особенности распределения O_2 (его повышенные и пониженные градиенты) и позволяет в значительной степени убрать гистерезис данных при спуске и подъеме без увеличения уровня шума, получаемого при коррекции по 2-м точкам, так что она может рекомендоваться для обработки сигналов ФЛД (в нашем случае было такое соотношение параметров: скорость зондирования 0,8 м/с, частота опроса 8 Гц, запаздывание 5 – 6 с).

Экспериментальные работы проводились с 8 по 19 июля 2008 г. в районе г.Геленджик.

На рис.1, *а* показаны профили O_2 , одновременно полученные на ст.14.5 при помощи ФЛД и мембранного датчика *SBE-43*. В слое высоких концентраций O_2 датчики показывают примерно одинаковый гистерезис между

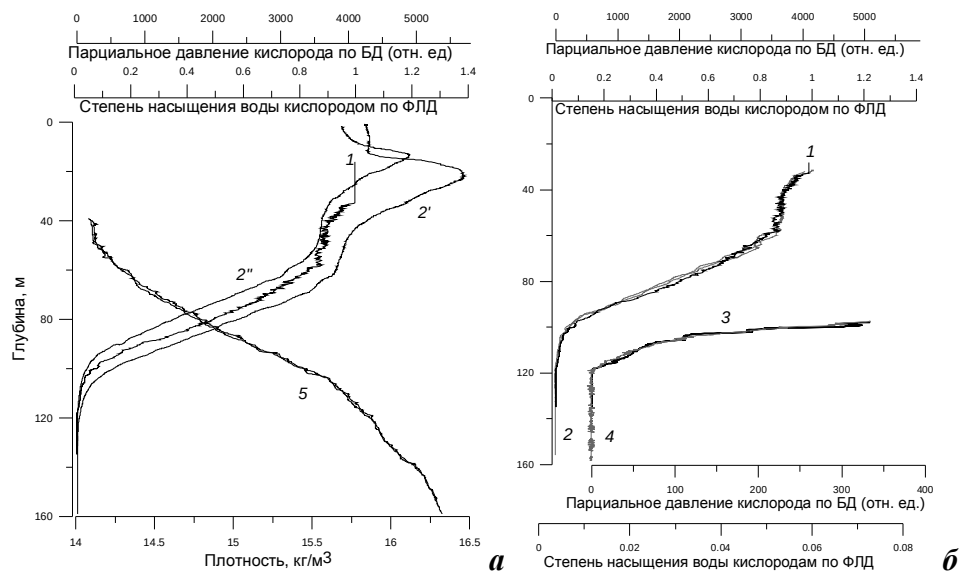


Р и с . 1 . Распределение кислорода по ФЛД и датчику *SBE-43* при спуске и подъеме: без коррекции (*а*), с динамической коррекцией (*б*). 1 – данные ФЛД в слое 0 – 200 м, 2 – то же для *SBE-43*, 3 – нижняя часть профиля ФЛД при увеличении масштаба в 20 раз, 4 – то же для *SBE-43*, 5 – плотность (*а*) и температура на спуске и подъеме (*б*).

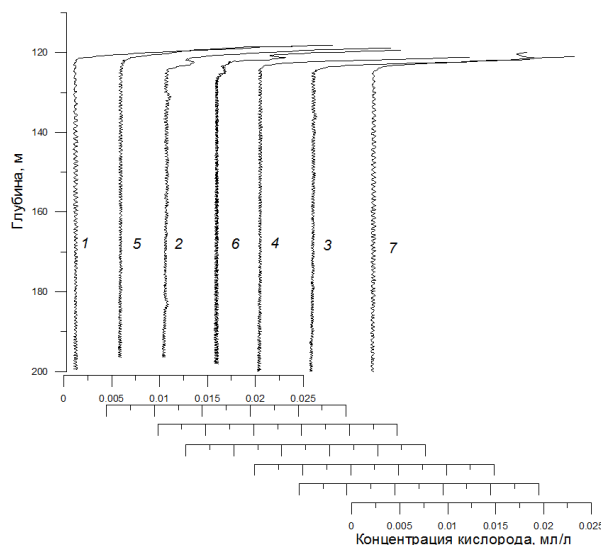
профилями на спуске и подъеме (инерционность обоих 5 – 6 с). Но при увеличении масштаба в 20 раз видны большие расхождения. Из рис.1, б видно, что коррекция практически убирает гистерезис показаний ФЛД во всем слое 0 – 200 м, а для *SBE-43* – только для высоких концентраций, так как при низких O_2 его выход на нулевые показания затягивается примерно на 100 с. Поэтому датчик *SBE-43* практически не пригоден для работы в редокс зоне в зондирующем режиме.

На рис.2 показано сравнение данных фотолюминесцентного и безмембранного датчиков на ст.19.1 (БД опускался в режиме свободного падения). На рис.2, а ФЛД без коррекции показывает два профиля – на спуске и подъеме, а сигнал БД располагается между ними. После введения коррекции оба профиля значительно сближаются между собой и с профилем БД, причем не только в мелком, но и в увеличенном масштабе (на рис.2, б показаны данные ФЛД на подъеме при коррекции по 2 точкам). Здесь данные БД и ФЛД взаимно подтверждают друг друга. ФЛД как в данном случае эталонный прибор, подтверждает, что БД правильно измеряет парциальное давление O_2 , а БД подтверждает правильность динамической коррекции данных ФЛД, так как показания БД такой коррекции не требуют. Этот результат представляется нам очень важным, так как ранее данные БД не имели независимого (т.е. измерения другим датчиком) подтверждения, кроме как по методу Винклера, хотя он не очень для этого подходит.

Способность ФЛД работать в режиме повышенной чувствительности



Р и с . 2 . Сравнение профиля O_2 на ст.19.1 по данным БД (они коррекции не требуют) и данным ФЛД: первичные данные ФЛД, т.е. без коррекции на влияние температуры и запаздывание (а), с коррекцией (б). 1 – профиль O_2 по БД на спуске, (2', 2'', 2) – по ФЛД на спуске, на подъеме и совмещение этих профилей после коррекции по 21 точке соответственно (шкалы вверх), 3 – нижняя часть профиля O_2 по БД при увеличении масштаба в 17,5 раза, 4 – то же по ФЛД при подъеме, коррекция по 2-м точкам (шкалы вниз), 5 – профиль плотности при спуске и подъеме.



Р и с . 3 . Распределение минимальных концентраций O_2 по ФЛД на вдольбереговом разрезе. Ст.16.1 – 16.7 расставлены по мере заглубления границы аэробных вод, их реальный порядок обозначен цифрами. Сигнал ФЛД на подъеме, коррекция по 21 точке. На ст. 16.6 скорость зондирования была понижена в 2 раза.

показана на рис.3. Измерения были выполнены на глубинах примерно 500 м на разрезе протяженностью около 20 км напротив г.Геленджик. Глубины, на которых сигнал ФЛД переставал меняться, соответствовали условным плотностям $15,85 - 15,90 \text{ кг/м}^3$, а верхняя граница H_2S соответствовала условной плотности $16,15 - 16,20 \text{ кг/м}^3$, т.е. она была на 15 – 20 м ниже. На 200 м плотность была $16,51 - 16,52 \text{ кг/м}^3$, что соответствует хорошо выраженной сероводородной зоне. На рис.3 размах шкалы 0 – 0,025 мл/л, т.е. примерно 1 мкМ, и видна изменчивость распределения O_2 вблизи границы аэробных вод: сама эта глубина на разрезе менялась примерно на 5 м, кроме того заметно менялся градиент концентрации O_2 , иногда (как на ст.16.2 и 16.6) в содержании кислорода регистрировались "ступеньки" и экстремумы. Слабые искажения сигнала видны только на профилях 16.2 и 16.3. Это могут быть следы турбулентного заброса кислорода к зоне сероводорода, но могут быть и шумами электроники, проверить это, не имея статистики измерений, невозможно.

На рис.3 чувствительность ФЛД, определяемая уровнем шума электроники, составляла примерно 0,0004 мл/л или 0,02 мкМ. Таким образом, нами установлено, что на границе субокислительной и субвосстановительной зон O_2 расходуется практически полностью, т.е. с точностью измерений, сравнимой с таковой для большинства других химических параметров – сероводород, марганец, железо и пр. Причем ни в одном случае нет такой ситуации, чтобы низкие концентрации O_2 в сотые доли микромоля тянулись в виде "хвоста" на большие глубины. Нет, во всех случаях можно указать резкую границу, ниже которой кислород отсутствует, т.е. он полностью расходуется на границе субокислительной и субвосстановительной зон, так что в непосредственном окислении сероводорода молекулярный кислород никакого участия уже не принимает. Это, насколько нам известно, максимально высокая чувствительность для измерений кислорода на Черном море.

Таким образом, по нашему мнению, в настоящее время нет идеального способа измерения низких концентраций растворенного в воде кислорода, т.е. такого, чтобы измерения проводились быстро, точно и с высокой чувст-

вительностью. Фотолюминесцентный датчик разработки ЦАГИ, несмотря на недостатки, присущие такому методу измерений, является удобным и перспективным прибором для измерения низких концентраций кислорода в режиме зондирования. В настоящее время наиболее точные и достоверные данные по распределению кислорода лучше всего получать, по нашему мнению, при одновременном применении датчиков обоих типов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Безбородов А.А., Еремеев В.Н.* Черное море. Зона взаимодействия аэробных и анаэробных вод.– Севастополь: МГИ АНУ, 1993.– 299 с.
2. *Власов В.Л., Коновалов Б.В., Мошаров В.Е. и др.* Лабораторные и океанологические исследования фотолюминесцентных сенсоров растворенного в морской воде кислорода // *Океанология.*– 2010.– т.50, № 1.– С.130-141.
3. *Сорокин Ю.И.* К оценке скоростей процессов образования и окисления сероводорода в Черном море в холодный период года // *Океанология.*– 2011.– т.51, № 6.– С.1030-1038.
4. *Стунжас П.А.* О строении зоны взаимодействия аэробных и анаэробных вод Черного моря по измерениям безмембранным датчиком кислорода // *Океанология.*– 2000.– т.40, № 4.– С.539-545.
5. *Стунжас П.А.* Тонкая структура вертикального распределения кислорода в Черном море // *Комплексные исследования северо-восточной части Черного моря* / Под ред. Зацепина А.Г., Флинта М.В.– М.: Наука, 2002.– С.133-139.
6. *Стунжас П.А., Якушев Е.В.* О тонкой гидрохимической структуре редокс зоны в Черном море по результатам измерений открытым датчиком кислорода и по батометрическим данным // *Океанология.*– 2006.– т.46, № 5.– С.672-684.
7. *Glazer B.T., Luther G.W. III, Konovalov S.K., et al.* Documenting the suboxic zone of Black Sea via high-resolution real-time redox profiling // *Deep-Sea Res.*– 2006.– II, v.53.– P.1756-1768.
8. *Murray J.W., Jannasch H.W., Honjo S., et al.* Unexpected changes in the oxic/anoxic interface in the Black Sea // *Nature.*– 1989.– v.338, № 6214.– P.411-413.
9. *Murray J.W., Konovalov S.K., Luther G.W. III, et al.* 2001 R/V Knorr cruise: New observations and variations in the structure of the suboxic zone // *Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea: Similarities and differences of two interconnected basins* / Ed. by Yilmaz A.– Proc. on the 2nd Intern. Conf. on Oceanography of the Eastern Mediterranean and Black Sea.– Ankara: TUBITAK Publishers, 2003.– P.545-557.
10. *Murray J.W., Top Z., OzsoyE.* Hydrographic properties and ventilation of the Black Sea // *Deep-Sea Res.*– 1991.– v.38 (supp.2)– P.S633-S689.

Матеріал поступив в редакцію 08.08.2013 г.

АНОТАЦІЯ У 2008 р. на Чорному морі порівнювалися різні методи вимірювання низьких концентрацій кисню : метод Вінклера і датчики: електрохімічні та фотолюмінесцентні різних модифікацій. Вітчизняний фотолюмінісцентного датчик (ФЛД), що має хороші технічні характеристики : високу чутливість до кисню і повну інертність до сірководню, можливість калібрування в газовому середовищі виглядав найбільш перспективним. Для динамічної корекції запізнювання (5 – 6 с) його показань в режимі зондування запропонована формула, що враховує 20 суміжних відліків . Вона практично усуває гістерезис даних на спуску і підйомі. Найкращі результати : збіг даних між собою , можливість дозволяти тонку структуру

розподілу кисню і відсутність шару співіснування кисню і сірководню , показали ФЛД і безмембранних датчик , що використовується ІС РАН з 1999 р. Решта методів значно завищували концентрацію кисню під його нижньою межею , тобто в суб-восстановительной зоні Чорного моря. ФЛД показав , що там , як і вже в самому шарі сірководню , концентрація кисню не перевищує 0,02 мкМ .

ABSTRACT In July 2008, on the Black Sea new photoluminescent sensor domestic production was tested. When measuring low oxygen concentrations compared the traditional method of Winkler and sensors: membrane and membrane-free electrochemical and photoluminescent in 2 modifications. The best results (agreement between both sensors and the lack of the layer of co-existence of oxygen and hydrogen sulfide) showed membrane-free sensor used on the Black Sea since 1999, and domestic photoluminescent sensor. The latter has good technical characteristics: high sensitivity to oxygen and the total inert to hydrogen sulfide, a calibration in the gas phase, a relatively small time constant (5 – 6 sec). The formula for dynamical corrective action has been proposed, it largely eliminates hysteresis between data on the descent and ascent of the probe. It is shown that above the layer of hydrogen sulfide in the subreduction zone of the Black Sea oxygen concentration does not exceed 0.02 μM .