

CZU: 543.8:543.3(282.247.314)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ БИХРОМАТНОЙ И ПЕРМАНГАНАТНОЙ ОКИСЛЯЕМОСТИ ВОД ДНЕСТРА И ЕГО ПРИТОКОВ

Нелли ГОРЯЧЕВА, Виорика ГЛАДКИЙ, Елена БУНДУКИ

Молдавский государственный университет

Представлены результаты статистической обработки показателей окисляемости вод Днестра и его притоков; выявлена корреляционная зависимость бихроматной и перманганатной окисляемости; определена форма уравнений связи; была установлена надежность уровня коэффициента определения.

Ключевые слова: бихроматная окисляемость, перманганатная окисляемость, коэффициенты парной корреляции, уровень надежности.

STUDIUL CORELĂRII OXIDABILITĂȚII BICROMATICE ȘI PERMANGANATICE A APELOR NISTRULUI ȘI AFLUENȚILOR SĂI

Sunt prezentate rezultatele prelucrării statistice a indicilor oxidabilității bicromatice și permanganatice a apelor Nistrului și afluenților săi. A fost stabilită corelarea dintre oxidabilitatea bicromatică și oxidabilitatea permanganatică, obținută relația matematică a acestora și determinată dispersia și abaterea standard.

Cuvinte-cheie: oxidabilitate bicromatică, oxidabilitate permanganatică, ecuație de regresie, nivel de încredere.

INVESTIGATION OF THE INTERACTION OF BICHROMATE AND PERMANGANATE OXIDITY OF THE WATER OF THE DNESTER AND THEIR TRIBUTARIES

The work contains the results of statistical processing of indicators of the oxidizability of waters of the Dniester and tributaries. The revealed correlation dependence of dichromate oxidizability on the permanganate one is presented, the tightness of the bond, the form of the coupling equations, the level reliability of coefficient of determination.

Keywords: bichromate oxidity, permanganate oxidity, statistical series, safety limits.

Введение

Перманганатная (ПО) и бихроматная (БО) окисляемость являются косвенными показателями количественного содержания органических веществ. В мировой гидрохимической практике они применяются для оценки качества природных вод.

Использование при анализе воды в качестве окислителя $K_2Cr_2O_7$ позволяет определить содержание общего (валового) количества органических веществ. При применении в качестве окислителя $KMnO_4$ происходит окисление лишь части растворенных органических веществ, состоящих, в основном, из гуминовых фракций.

Анализ вод бихроматным методом сопряжен с применением токсичных и канцерогенных реактивов, включающих соединения ртути и хрома, являющихся загрязнителями среды и представляющих определённую опасность для исполнителей анализов. Этим вызваны требования экологов, призывающих к запрещению с 2017 г. метода бихроматной окисляемости вод и замене его альтернативными способами определения общего содержания органических веществ [1].

На первом этапе, до разработки надёжного аналитического метода, в качестве альтернативного может быть использован известный в гидрохимии расчетный способ определения прогнозных величин по уравнениям связи между компонентами водной среды [2].

Учитывая тот факт, что количество органических веществ (ОВ), определяемое перманганатным методом, составляет лишь часть (25-40%) от их общего количества в природных водах, определяемого при окислении бихроматом, логично предположить наличие взаимосвязи между показателями ПО/БО. Её выявление позволит находить по известному значению одного из показателей неизвестную величину другого.

Цель исследования – изучить взаимосвязь бихроматной окисляемости и перманганатного индекса вод Днестра и его притоков, определить уровни её значимости, вид регрессионных уравнений связи.

Материал и методы исследования

Материалом служила гидрохимическая база данных многолетних полевых наблюдений 2009-2016 гг. за качеством вод Днестра в створах выше/ниже впадения Реута и Икеля, на притоках Реут и Икель в замыкающих (устьевых) створах, вод Быка, аккумулированных в водохранилищах – Гидигичском (Бык-Днестр) и Данчены (Ишновец-Бык-Днестр).

Для обработки гидрохимического материала использованы методы математической статистики [3, 4]. Данные перманганатной и бихроматной окисляемости вод, являющиеся парными составляющими, предварительно сгруппированы по створам в вариационные ряды. Из них исключались непарные показатели. Выборки по створам отнесены к выборкам малым, число парных вариантов в них составляло менее 30 ($n < 30$). Для вод Днестра, Реута и Икеля объемы выборок равнялись 21 – 24 парным вариантам, для аккумулированных вод Ишновца и Быка – 8-10. Расчеты производились для условий малых выборок [3].

Для выполнения корреляционно-регрессионного анализа использовался табличный процессор EXCEL [4].

Значение перманганатной окисляемости (ПО) принималось за независимое переменное, величина бихроматной окисляемости (БО) являлась зависимой переменной, другими словами, бихроматная окисляемость являлась функцией перманганатного индекса: $BO = f(ПО)$.

Статистическая обработка материала включала определение следующих показателей:

- объем выборки по створам – число парных вариантов (n);
- среднее арифметическое значение коррелирующих показателей каждой выборки – $M_x = \sum X / n - 1$, $M_y = \sum Y / n - 1$;
- среднеквадратическое отклонение средних значений показателей (δ);
- стандартные ошибки средних арифметических величин (m), $m_x = \delta / \sqrt{n - 1}$, $m_y = \delta / \sqrt{n - 1}$;
- значимость и достоверность (t_M) средних арифметических значений каждой выборки в сравнении с табличными значениями t_{st} по критерию Стьюдента для числа степеней свободы $n - 1$;
- значения коэффициентов парной корреляции (r), их ошибки (m_r), уровни значимости и вероятности (t_r), $m_r = \pm \sqrt{(1 - r^2) / (n - 2)}$; $t_r = r \cdot \sqrt{n - 2} / (1 - r^2)$, сравнение со стандартными значениями t_{st} по Стьюденту для числа степеней свободы при малой выборке $n - 2$;
- вид уравнений регрессии.

Результаты исследования

По результатам исследований 2009 – 2016 гг. количество органического вещества, окисляемого перманганатом, составляло в водах Днестра и его притоков в среднем 27-37% от его валового содержания, определяемого по бихроматной окисляемости.

Статистическая обработка гидрохимических данных выявила изменчивость окисляемости вод по створам. Средние показатели перманганатной окисляемости вод Днестра варьировали от $5,44 \pm 0,76$ мг_О/л до $6,18 \pm 1,08$ мг_О/л, вод его притоков – в диапазоне $9,41 \pm 1,15$ мг_О/л – $11,2 \pm 1,68$ мг_О/л.

Бихроматная окисляемость вод днестровского потока изменялась по створам в направлении от Дубоссар к Вадул-луй-Водэ от $14,74 \pm 1,73$ мг_О/л до $22,8 \pm 2,88$ мг_О/л, повышаясь в его притоках до $30,0 \pm 9,92$ мг_О/л – $34,96 \pm 7,39$ мг_О/л.

Соотношения среднеарифметических показателей ПО и БО с ошибками средних (M/m) превосходили допустимую величину 1,96. Показатели критерия достоверности выборочных средних – $t_{набл}$, превышали табличные стандартные критерии достоверности Стьюдента t_{st} для уровня значимости 0,05. Иными словами, в водах каждого из изученных створов $M/m > 1,96 > t_{st}$, что позволяет говорить о том, что полученные расчетные средние значения показателей ПО и БО достоверны. Они подтверждаются 95% уровнем надежности (Табл.1).

Принятый уровень значимости 0,05 является приемлемым и достаточным для доказательства предположительной взаимосвязи типов окисляемости вод; граница уровня ошибки в этом случае составляет 5%.

Таблица 1

Статистический анализ величин перманганатной и бихроматной окисляемости вод Днестра и его притоков

Створ	Объем выборки, n	Перманганатная окисляемость, мгО/л				Бихроматная окисляемость, мгО/л			
		Среднее арифметическое, $M \pm m_x$	Станд. откл., δ	Критерий дост., $t_{наб}$	Уровень вероятности t_{st} при $\alpha=0,05$	Среднее арифметическое, $M \pm m_x$	Станд. откл., δ	Критерий дост., $t_{наб}$	Уровень вероятности t_{st} при $\alpha=0,05$
Днестр ниже Дуб. плотины	24	5,44±0,76	3,67	7,16	2,069	14,74±1,73	8,30	8,52	2,069
Днестр ниже устья Реута	22	6,32±1,01	4,61	6,06	2,080	22,84±2,88	13,20	7,92	2,080
Днестр ниже устья Икеля	24	5,72±1,09	5,21	5,25	2,069	18,76±2,90	13,91	6,47	2,069
Устье р.Реут	24	1,2±1,68	8,05	6,62	2,069	33,2±3,31	15,90	10,03	2,069
Устье р.Икель	21	9,73± 1,13	5,13	8,18	2,086	32,37±2,90	9,34	14,89	2,086
Данчены, р.Ишновец	10	10,8± 2,75	8,26	3,93	2,262	34,96±7,39	22,07	4,73	2,262
Гидигич, р.Бык	10	14,3± 3,58	10,73	3,94	2,365	40,0±11,32	33,97	3,02	2,262

В результате регрессионного анализа выявлена линейная зависимость ПО/БО для вод Днестра и его притоков. Теснота связи для вод Днестра, Ишновца и Быка характеризовалась как сильная с коэффициентами корреляции 0,71-0,84. Теснота связи ПО/БО для вод Реута и Икеля определялась как средняя, с коэффициентами корреляции $r=0,69$. Определен вид уравнений связи, который соответствовал линейной аппроксимации (Табл.2).

Таблица 2

Результаты регрессионного анализа, проверка на достоверность уравнений связи БО= f (ПО)

Створ	Вид уравнения связи	Коэффициент парной корреляции, r	Ошибка r, m_r	Достоверность $t_{наб}$	Критерий достоверности по Стьюденту t_{st}	Уровень надежности
Днестр ниже Дуб.плотины	БО=1,616·ПО+5,95	0,71	±0,14	4,71	2,074	95%
Днестр ниже устья Реута	БО=2,12·ПО+9,44	0,74	±0,14	4,93	2,086	95%
Днестр ниже устья Икеля	БО=2,02·ПО+7,17	0,76	±0,14	5,50	2,075	95%
Устье р. Реут	БО=1,36·ПО+18,33	0,69	±0,14	4,49	2,075	95%
Устье р. Икель	БО=1,78·ПО+15,07	0,69	±0,17	4,17	2,093	95%
Данчены, р.Ишновец	БО=2,014·ПО+13,1	0,75	±0,24	3,20	2,306	95%
Гидигич, р. Бык	БО=2,64·ПО+2,24	0,84	±0,26	4,41	2,306	95%

Для проверки надежности коэффициентов корреляции, определяющих их статистическую достоверность, выполнялись расчеты значений $t_{\text{набл}}$ для многолетних данных с использованием формулы для малых выборок, которые сравнивались со стандартными критериями достоверности $t_{\text{ст}}$ по таблице Стьюдента.

Расчеты показали, что эмпирические значения $t_{\text{набл}}$ превышали значения критериев достоверности по Стьюденту для уровня значимости $\alpha=0,05$, $t_{\text{набл}} > t_{\text{ст}}$ (Табл.2). Это позволяет считать полученные коэффициенты корреляции и уравнения связи ПО/БО статистически достоверными. Они могут быть использованы при проведении дальнейших гидрохимических исследований на Днестре в створах ниже впадения Реута и Икеля, на устьевых створах водотоков – Реут, Икель, на водоемах – Данчены и Гидигичском. Полученные уравнения связи дают возможность заменить трудоемкое аналитическое определение бихроматной окисляемости безошибочными прогнозными расчетами БО по показателю перманганатного индекса, подставляя в уравнения связи эмпирические значения ПО. Уровень надежности расчетного метода – 95% , уровень ошибки – 5%.

Выводы

Изучена взаимосвязь бихроматной окисляемости и перманганатного индекса вод Днестра и его притоков. Определены коэффициенты линейной корреляции, вид регрессионных уравнений связи, их достоверность и уровни надежности. Полученные уравнения связи могут быть использованы для прогнозных значений величин бихроматной окисляемости.

Литература:

1. VANADIR, M., KOLB, M., TEICHGRABER, B. Mercury and dichromate free determination of chemical oxygen demand (COD). Abstract Book. In: *The 6th International Conference Ecological&Environmental chemistry*, march 2-3, 2017. Moldova. Chișinău, p.146.
2. ГОРЯЧЕВА, Н., ЖУРБА, М., ЛЕВИТАНСКАЯ, П. Гидрохимический режим малых водотоков региона МССР (Том I). В: *УкрНИИГиМ, № 02850014176*. Минск, 1985. 150 с.
3. www.statistica.ru/theor.
4. КОКШАРОВА, Т.Е., ЦЫДЫПОВ, Ц. *Методические указания по математической обработке результатов исследования с использованием табличного процессора EXCEL*. Улан-Удэ, 2002. 20 с.

Notă: Lucrarea a fost efectuată în cadrul Proiectului Instituțional „Elaborarea procedeeilor de epurare a apelor reziduale de poluanți greu biodegradabili și compoziția, autopurificarea chimică, posibilități de valorificare a apelor din bazinul Nistrului de jos”, din cadrul direcției strategice 50.07 „Materiale, tehnologii și produse inovative”, înscris în Registrul de stat al proiectelor din sfera științei și inovării cu cifrul 15.817.02.35A

Prezentat la 03.10.2017