

**РУКОВОДСТВО  
ПО  
ХИМИЧЕСКОМУ  
АНАЛИЗУ**

**МОРСКИХ  
ВОД**

РД 52.10.243 – 92



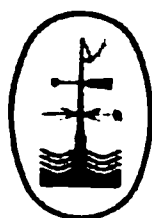
САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ГИДРОМЕТЕОРИЗДАТ  
1993

**Федеральная служба России по гидрометеорологии  
и мониторингу окружающей среды**

**РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ**

**РУКОВОДСТВО  
ПО  
ХИМИЧЕСКОМУ  
АНАЛИЗУ  
МОРСКИХ  
ВОД**

**РД 52.10.243–92**



**САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1993**

# СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие . . . . .	4
Введение . . . . .	5
Соленость . . . . .	7
Общая щелочность . . . . .	23
Водородный показатель (рН) . . . . .	34
Растворенный кислород . . . . .	47
Растворенный кислород в присутствии сероводорода . . . . .	55
Сероводород . . . . .	59
Общие рекомендации по определению биогенных веществ фотометрическими методами . . . . .	74
Фосфаты . . . . .	75
Общий фосфор . . . . .	81
Кремний . . . . .	87
Нитриты . . . . .	93
Нитраты . . . . .	98
Аммонийный азот . . . . .	109
Общий и органический азот . . . . .	119
Нефтепродукты . . . . .	126
Фенолы . . . . .	135
Хлорированные углеводороды . . . . .	154
Тяжелые металлы . . . . .	169
Общая растворенная ртуть . . . . .	186
Синтетические поверхностно-активные вещества (детергенты) . . . . .	197
Симм-триазиновые гербициды . . . . .	207
Гербициды группы 2,4-Д . . . . .	220
Ксантогенаты . . . . .	232
Дитиофосфаты . . . . .	241
Система идентификации нефтяных разливов в море . . . . .	248
Приложение 1. Определение параметров колонки и детектора при анализе фенолов, хлорированных углеводородов и гербицидов . . . . .	260
Приложение 2. Методика измерения содержания хлорированных углеводородов на газовом хроматографе с капиллярной колонкой . . . . .	262

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕНО Комитетом по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Решение от 28 апреля 1992 г.
2. РАЗРАБОТЧИКИ С. Г. Орадовский, доктор хим. наук, профессор; Г. Г. Лятиев, канд. хим. наук; И. С. Матвеева, канд. хим. наук; Е. С. Лебедева, канд. хим. наук; А. К. Прокофьев, канд. хим. наук; И. Г. Орлова, канд. хим. наук; С. М. Черняк, канд. хим. наук; И. М. Кузнецова, В. В. Георгиевский, А. Н. Кузьмичев, В. В. Сапожников, доктор геогр. наук; Е. П. Кириллова, канд. геогр. наук; В. А. Михайлов, канд. хим. наук; Ф. А. Дмитриев, канд. хим. наук; А. В. Игнатченко, Т. В. Копылова, Т. В. Степанченко, Л. Н. Георгиевская, Е. А. Веселова
3. СОГЛАСУЮЩИЕ ОРГАНИЗАЦИИ Управление мониторинга окружающей среды Роскомгидромета
4. ЗАРЕГИСТРИРОВАН В базовой организации по стандартизации и метрологии (ГОИН) за № 52.10.243—92 от 8 мая 1992 г.
5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

## РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

---

**РУКОВОДСТВО  
ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ  
МОРСКИХ ВОД**

РД.52.10.243—92

---

Срок введения установлен с 1 июля 1993 г.

Настоящий руководящий документ (РД) распространяется на морские воды и устанавливает порядок проведения их химического анализа.

Руководство является обязательным для работников химических лабораторий Управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, научно-исследовательских судов и научно-исследовательских учреждений Росгидромета, других организаций Министерства экологии и природных ресурсов Российской Федерации, которые ведут гидрохимические наблюдения и исследования в морях России и Мировом океане и осуществляют мониторинг загрязнения морской среды.

## ПРЕДИСЛОВИЕ

„Руководство по химическому анализу морских вод“ является основным методическим пособием для работников химлабораторий Управлений по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, научно-исследовательских судов и научно-исследовательских учреждений Роскомгидромета, других организаций Министерства экологии и природных ресурсов Российской Федерации, проводящих гидрохимические наблюдения и исследования, мониторинг загрязнения морской среды в морях России и Мировом океане. В отличие от 1-го издания<sup>1</sup>, настоящее Руководство полностью переработано в соответствии с требованиями Руководящего документа Госкомгидромета РД 52.24-127-87<sup>2</sup>. В Руководство включены в большинстве случаев метрологически аттестованные методики химического анализа морских вод, однако сохранены и некоторые неаттестованные методики, поскольку полученные с их применением данные представляют большой научный интерес. Второе издание дополнено рядом новых методик, прежде всего, касающихся определения загрязняющих веществ в морской воде: нитро-, хлор- и алкилфенолов, ксантогенатов и дитиофосфатов, гербицидов симм-триазинового ряда и группы 2,4-Д, анионных, катионных и неионогенных синтетических поверхностно-активных веществ, а также содержит аналитическую систему идентификации нефтяных разливов в море.

В число разработчиков настоящего РД вошли составители тех разделов 1-го издания, которые не претерпели существенных изменений.

---

<sup>1</sup> Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоздат, 1977.

<sup>2</sup> Требования к разработке, изложению, метрологической аттестации, оформлению, утверждению и внедрению методик химического анализа объектов природной среды. Методические указания. — М.: Гидрометеоздат, 1986.

## ВВЕДЕНИЕ

Со времени выхода в свет 1-го издания настоящего Руководства прошло 15 лет. За эти годы Государственным океанографическим институтом были разработаны и изданы еще несколько методических пособий по химическому анализу морских вод и донных отложений<sup>1</sup>, позволивших создать современную химико-аналитическую базу для Общегосударственной службы наблюдений за химическим состоянием морской среды (ОГСН) и научно-исследовательских учреждений гидрометеослужб России и стран СНГ, которые занимаются морскими гидрохимическими исследованиями.

Новое издание Руководства призвано повысить качество и информативность морских гидрохимических данных, приблизить применяемые в нашей стране методы анализа морских вод к мировому уровню. Качество данных о химическом состоянии морской среды во многом зависит от метрологического обеспечения средств измерений и методик выполнения измерений (МВИ). Разработанные в 80-х годах Госстандартом государственные стандарты (ГОСТ), регламентирующие основные требования к МВИ, не учитывали специфику анализа проб объектов природной, в частности, морской среды, что вызвало необходимость разработки соответствующих отраслевым стандартам (ОСТ) Руководящих документов (РД) в рамках Госкомгидромета, Минводхоза, других министерств и ведомств, осуществляющих наблюдения и контроль за состоянием окружающей природной среды. Они определяли требования к метрологическим исследованиям и аттестации МВИ, что, несомненно, способствовало повышению качества получаемой информации.

При разработке настоящего Руководства соблюдались требования Руководящего документа Госкомгидромета 52.24-127-87. Вместе с тем следует подчеркнуть, что метрологические исследования и аттестация касаются только МВИ, т. е. конечной стадии химического анализа проб. Стадии же пробоотбора и пробоподготовки метрологически не исследуются и не аттестуются, так как при современном уровне метрологического обеспечения технических средств и приемов отбора, обработки, подготовки к анализу проб объектов морской и других природных сред унифицировать эти работы не представляется возможным. Между тем именно эти

---

<sup>1</sup> Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях, № 43. — М.: Гидрометеониздат, 1979; Методические указания по определению загрязняющих веществ в морской воде на фоновом уровне, № 45. — М.: Гидрометеониздат, 1982; Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей. № 46. — М.: Гидрометеониздат, 1984, и др.

стадии химического анализа могут обуславливать наибольшие погрешности в результатах проведения химического мониторинга морской среды. Недостаточно корректное выполнение этих стадий анализа приводит к получению недостоверной информации, хотя затраты сил и средств на ее сбор являются, как правило, весьма значительными.

В последние годы эти проблемы оказались в центре внимания Межправительственной океанографической комиссии (МОК) ЮНЕСКО и Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП), которые издали ряд соответствующих руководств, рекомендованных для выполнения международных программ мониторинга загрязнения морской среды. Разумеется, не все рекомендации этих руководств можно осуществить по чисто техническим причинам. Тем не менее при составлении отдельных разделов настоящего Руководства были учтены многие рекомендации методического пособия МОК ЮНЕСКО<sup>1</sup> и некоторых других документов.

Для повышения информативности химического мониторинга морской среды во 2-е издание были включены новые методики определения специфических загрязняющих веществ в морской воде: нитро-, хлор- и алкилфенолов, анионных, катионных и неионогенных СПАВ, ксантогенатов и дитиофосфатов, гербицидов симм-триазинового ряда и группы 2, 4-Д, общей растворенной ртути и ряда других токсичных металлов, причем все эти методики метрологически аттестованы. Были сохранены и некоторые неаттестованные методики, имеющие большое значение для информативности гидрохимических исследований океанов и морей. Метрологическая аттестация последних в настоящее время невозможна в связи с техническими трудностями. Следует также отметить, что отдельные методики, входящие в 1-е издание Руководства и не вошедшие во 2-е издание (например, колориметрические — по определению фенолов и детергентов, спектрографическая — по определению тяжелых металлов, газохроматографическая — по определению фосфорорганических пестицидов) могут применяться в практике мониторинга для полуколичественных оценок состояния загрязнения морских вод. Вместе с тем, во 2-е издание включены некоторые методики (определение хлорированных углеводов с применением капиллярной газожидкостной хроматографии, идентификация нефтяных разливов в море с применением спектрофлуорометрии, жидкостной хроматографии и капиллярной хроматографии), которые предназначены в основном для тонких гидрохимических исследований, а не для сетевых работ.

---

<sup>1</sup> Chemical methods for use in marine environmental monitoring. IOC Manuals and guides, № 12. — UNESCO, 1983.



# СОЛЕННОСТЬ

Соленостью морской воды ( $S \text{ ‰}$ ) называют выраженную в граммах суммарную массу всех твердых растворенных веществ, содержащихся в 1 кг морской воды, при условии, что все твердые вещества высушены до постоянной массы при  $480^\circ\text{C}$ , органические соединения полностью минерализованы, бромиды и иодиды заменены эквивалентной массой хлоридов, а карбонаты превращены в окислы. Следовательно, морская вода в действительности содержит немного больше солей по сравнению с определенными таким образом значениями солености.

Соленость в океанографии является одной из основных характеристик водных масс, распределения морских организмов, элементов морских течений и т. д. Особую роль она играет в формировании биологической продуктивности морей и океанов, так как многие организмы очень восприимчивы к незначительным ее изменениям.

Соленость может изменяться в весьма значительных пределах, и тем не менее соотношение отдельных компонентов солевого состава морской воды остается практически постоянным, за исключением сильно опресненных районов, прилегающих к устьям рек.

Соленость морской воды определяют обычно аргентометрическим титрованием (по хлорности) и электрометрическим на солемерах [5, 6], а также комплексами „Гидрозонд“ [1].

## 1. Аргентометрический метод<sup>1</sup>

Аргентометрический метод определения солености основан на нахождении хлорности морской воды ( $Cl \text{ ‰}$ ), под которой понимают суммарную массу в граммах галогенидов (хлоридов, бромидов и иодидов) за исключением фторидов, содержащихся в 1 кг морской воды в пересчете на эквивалентное содержание хлоридов. Хлорность определяют титрованием пробы морской воды раствором нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$  до полного осаждения всех галогенидов, кроме фторидов.

Количественно значение хлорности определяют из соотношения

$$Cl = 0,3285234 Ag$$

<sup>1</sup> Настоящая методика метрологически не аттестована.

( $A_g$  — масса химически чистого серебра в граммах, необходимая для осаждения всех галогенидов, содержащихся в 1 кг морской воды), а значение солёности — из соотношения

$$S = 1,80655 \text{ Cl.}$$

Значения солёности, вычисляемые в интервале 32—38 ‰ по старому уравнению Кнудсена  $S = 0,030 + 1,8050 \text{ Cl}$  и по новой формуле, отличаются не более чем на 0,0026 ‰.

### 1.1. Сущность метода анализа

Пробу морской воды титруют раствором нитрата серебра, используя в качестве индикатора хромат калия. Поскольку массу солей выражают в граммах, а массу воды — в килограммах, то в результате объёмного химического анализа необходимо вводить поправку на плотность пробы. Для этого в качестве стандарта применяют так называемую нормальную воду, с помощью которой устанавливают титр раствора нитрата серебра. Определив аргентометрическим методом хлорность пробы морской воды, находят затем по таблицам [3] ее солёность, выраженную непосредственно в единицах массы (промилле).

Важно отметить, что этим методом можно определять солёность только таких морских вод, для которых выпускается нормальная вода, т. е. вод открытых частей морей и океанов. Если же массы пробы и нормальной воды отличаются, то в результаты титрования вводят поправки к отсчетам по бюретке. При определении хлорности солоноватых вод Каспийского, Азовского и Аральского морей необходимо использовать таблицы [4].

В случае же сильно опресненных вод ( $S \leq 1\text{‰}$ ) настоящий метод вообще нельзя применять [5].

### 1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;

бюретки морские, автоматические, калиброванные на 15 мл (рис. 1);

Кнудсена — для всех солёностей,

ГОИН — для высокой солёности,

ГОИН — для всех солёностей,

ГОИН — для низкой солёности;

пипетка автоматическая на 15 мл — по ГОСТ 20292;

толстостенный химический стакан на 100—150 мл — по ГОСТ 25336;

склянка с притертой пробкой и колпаком на 300 мл для хранения нормальной воды — по ТУ 6—19—6;

капельница для индикатора — по ТУ 25—11—1126;

бутыль из темного стекла (или из светлого, но покрытого снаружи сплошным слоем черной краски) на 5—10 л для хранения азотнокислого серебра — по ТУ 6—19—45;

промывалка на 0,5—1,0 л для дистиллированной воды — по ТУ 64—1—596;

палочка стеклянная для перемешивания титруемой пробы (при отсутствии магнитной мешалки) — по ТУ 25—11—1049;

банка (склянка) с широким горлом для сливания остатков хлористого серебра — по ТУ 6—19—6;

нормальная морская вода соленостью 35 ‰;

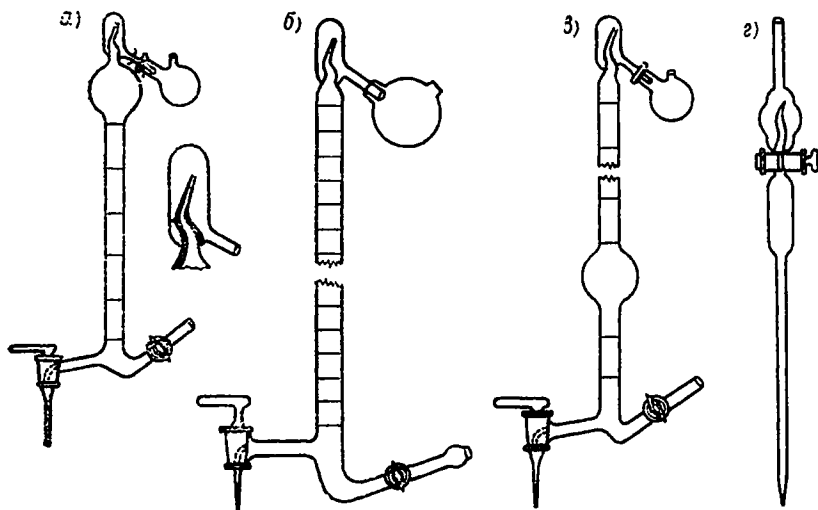


Рис. 1. Автоматические бюретки и пипетки ГОИН разных типов.

*а* — бюретка для определения хлорности морской воды с высокой соленостью (крупно дано устройство для автоматической установки нулевого деления бюретки) с раствором азотнокислого серебра; *б* — бюретка для определения солености в широком диапазоне; *в* — бюретка для определения низкой солености; *г* — пипетка.

серебро азотнокислое, х. ч. — по ГОСТ 1277;

калий хромовокислый, х. ч. — по ГОСТ 4459.

### 1.3. Отбор проб

Отбор проб морской воды для определения солености производят после взятия проб на рН и растворенный кислород. Пробы отбирают из батометра через резиновую трубку в любые склянки объемом 100—250 мл с хорошо подогнанными резиновыми пробками. Перед взятием пробы склянки 2—3 раза ополаскивают водой из батометра и затем заполняют водой, но не до пробок во избежание выталкивания при изменении температуры. В случае длительного хранения проб необходимо надеть поверх пробок резиновые колпачки.

Допускается хранение проб в течение нескольких недель в склянках, закрытых восковыми пробками (их отмачивают 30—40 с в расплавленном парафине, дают стечь его избытку и высу-

шивают на доске на воздухе), а также в целиком запарафинированных склянках. В таком виде пробы хранятся несколько лет без изменения солености [5].

Определение солености при вскрытии склянок нельзя задерживать более чем на час.

## 1.4. Подготовка к анализу

### 1.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

1. *Нормальная морская вода* служит основным стандартным раствором. Она представляет собой фильтрованную океаническую воду, хлорность которой близка к 19,38‰, что соответствует солености 35,00‰, т. е. средней солености воды океана, поэтому она и называется нормальной. Этот стандартный раствор со значением хлорности, определенным до третьего знака после запятой включительно, поступает в лаборатории в запаянных стеклянных баллонах емкостью 250 мл<sup>1</sup>. Перед работой трубочки баллона надрезают напильником и отламывают, а нормальную воду переливают в чистую склянку с шлифованной пробкой и колпаком.

2. *Раствор азотнокислого серебра* готовят растворением 37,1 г нитрата серебра в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л. Обычно готовят 5—10 л раствора и хранят его в темной бутылке. Раствор должен быть совершенно прозрачным. Если же он мутный, то его отстаивают в темном месте до полного осветления и затем сифонируют в чистую бутылку.

3. *Раствор индикатора — хромовокислого калия* получают растворением 10 г чистой соли в 90 мл дистиллированной воды (10 %-ный раствор).

### 1.4.2. Определение поправки к титру раствора азотнокислого серебра по нормальной воде

Ополоснув предварительно пипетку нормальной водой, переносят 15,0 мл ее в стакан для титрования и после добавления пяти капель индикатора титруют раствором азотнокислого серебра. Во время титрования раствор должен энергично перемешиваться. До появления оранжевых пятен труднорастворимого оранжевого хромата серебра раствор титруют при полностью открытом кране, а затем по каплям. Титрование заканчивают после появления слабой оранжевой окраски осадка, не исчезающей при перемешивании в течение 20 с. Через 15 с записывают отсчет бюретки с точностью до 0,01 деления. Затем титрование проводят вторично при строгом соблюдении тех же условий. Расхождение в отсчетах двух последовательных титрований не должно превышать 0,01 деления, в противном случае выпол-

<sup>1</sup> В СНГ нормальную воду изготавливает аналитическая лаборатория Института океанологии РАН.

няют третье титрование. Если же и в этом случае расхождение превышает указанное значение, то необходимо еще раз тщательно перемешать раствор азотнокислого серебра в бутылки и обратить внимание на единообразие в процессе титрования. При вычислении поправки берут среднее арифметическое результатов двух последовательных титрований.

Разность  $\alpha$  между отсчетом бюретки ( $A$ ) и хлорностью нормальной воды ( $N$ ), указанной на этикетке баллона, не должна выходить за пределы  $+0,145$  или  $-0,150$  делений. Если  $\alpha$  выходит за эти пределы, то приготовленный раствор либо крепче ( $A < N$ ), либо слабее ( $A > N$ ), чем дол-

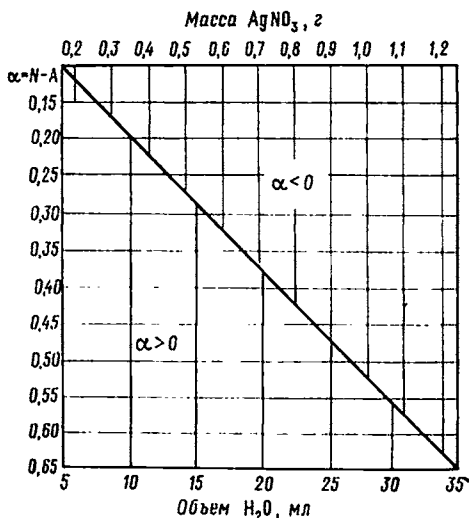


Рис. 2. Номограмма для приведения концентрации раствора азотнокислого серебра к нормальному значению.

жен быть, и поэтому необходимо добавить соответствующее количество дистиллированной воды или нитрата серебра.

Расчет исправления концентрации раствора азотнокислого серебра проводят по следующим формулам:

1) раствор крепче нормы, т. е.  $A < N$  ( $N - A = +\alpha$ ), тогда

$$X = (V - a) \frac{\alpha}{A},$$

где  $X$  — объем дистиллированной воды, который необходимо добавить в раствор, мл;  $V$  — первоначальный объем раствора, мл;  $a$  — объем раствора, израсходованного на промывку бюретки, мл;  $A$  — объем раствора, пошедшего на титрование нормальной воды, мл;  $N$  — хлорность нормальной воды;  $\alpha$  — абсолютное значение разности  $N - A$ ;

2) раствор слабее нормы, т. е.  $A > N$  ( $N - A = -\alpha$ ), тогда

$$X = \frac{(V - a) \alpha \cdot 37,1}{A \cdot 1000},$$

где  $X$  — масса азотнокислого серебра, которое необходимо добавить в раствор, г.

Для быстрого нахождения количества дистиллированной воды или азотнокислого серебра, которое необходимо добавить в раствор для приведения величины  $\alpha = N - A$  в пределы, допускаемые „Океанографическими таблицами“ [3], очень удобна номограмма, изображенная на рис. 2.

На номограмме горизонтальные линии отвечают определенным значениям  $\alpha = N - A$ , причем в правом столбце  $\alpha < 0$ , а в левом  $\alpha > 0$ . Отыскав на диагонали точку, соответствующую определенному значению  $\alpha$ , и проведя от этой точки вертикальную линию вниз, когда  $\alpha > 0$ , или вверх, когда  $\alpha < 0$ , на нижней горизонтали находят объем воды, мл, а на верхней — массу азотнокислого серебра, г, которую необходимо добавить в расчете на каждый литр раствора азотнокислого серебра. После изменения концентрации раствора необходимо вновь определить его титр по нормальной воде.

### 1.5. Проведение анализа

К титрованию приступают только тогда, когда температура проб морской воды достигнет комнатной. Для этого их необходимо выдержать в помещении лаборатории не менее часа.

Сполоснув исследуемой водой пипетку, отбирают 15,0 мл пробы и переносят ее в химический стакан. Титрование проводят аналогично определению поправки раствора азотнокислого серебра по нормальной воде. Контрольные титрования нормальной воды следует проводить при изменении условий освещения или температуры воздуха, а также после 15—20 титрований проб.

Оттитрованную пробу с осадком хлористого серебра сливают в склянку для остатков серебра. По ее заполнении отстоявшуюся жидкость декантируют и выбрасывают, а хлористое серебро собирают, высушивают и сдают для регенерации.

Стакан для титрования не обязательно ополаскивать дистиллированной водой от частиц хлористого серебра при правильном титровании, однако если проба перетитрована, то перед внесением в стакан следующей пробы его следует тщательно промыть.

При возникновении каких-либо сомнений в правильности титрования необходимо его повторить.

По окончании работы пипетку заполняют дистиллированной водой, а бюретку — раствором азотнокислого серебра и накрывают последнюю чехлом из плотной черной материи.

### 1.6. Вычисление результатов анализа

После окончания титрования проб вычисляют хлорность по формуле

$$Cl = a + k,$$

где  $a$  — исправленный отсчет бюретки после титрования пробы;  $k$  — поправка титрования, определяемая по „Океанографическим таблицам“ [3].

Чтобы найти по таблицам  $k$ , необходимо вычислить значение  $\alpha = N - A$  (разность между хлорностью нормальной воды  $N$  по которой определялся титр раствора азотнокислого серебра, и исправленным отсчетом бюретки  $A$  после титрования нормальной

воды). В графе  $\alpha$  таблиц [3] находят соответствующее значение и, согласно отсчету по бюретке  $a$ , определяют значение  $k$ . Далее в табл. 1.5 „Соотношение значений величин.  $Cl$  ‰,  $S$  ‰,  $\delta_0$ ,  $\rho_{17.5}$ “ находят значение  $S$  ‰.

Необходимо иметь в виду, что таблицы соотношения значений хлорности, солёности и условной плотности  $\rho_{17.5}$  рассчитаны для океанической воды, имеющей строго определённые соотношения солеобразующих ионов, и поэтому ими можно пользоваться только для морей, имеющих хороший водообмен с океаном. Для морей, изолированных от океана и имеющих затруднённый водообмен с ним (Каспийское, Аральское) или подверженных сильному воздействию берегового стока (Азовское море), пользоваться „Океанографическими таблицами“ [3] нельзя вследствие отличия солевого состава вод этих морей от вод океана. В этом случае надо пользоваться справочными таблицами [4].

## 2. Электрометрический метод

### 2.1. Сущность метода анализа

Электрометрический метод определения солёности основан на измерении относительной электропроводности морской воды с помощью бесконтактного индукционного солемера, что позволяет ускорить и в принципе увеличить точность ее определения по сравнению с аргентометрическим титрованием.

В СНГ в судовых условиях используется солемер ГМ-65, принцип работы которого основан на изменении электропроводности морской воды в зависимости от количества растворённых в ней солей. Измерения проводят бесконтактным датчиком, состоящим из двух индуктивно связанных трансформаторов с автоматической компенсацией влияния температуры на электропроводность.

Значения электропроводности в относительных единицах с помощью „Международных океанографических таблиц“ [2] переводят в солёность. Принципиальная схема прибора приведена на рис. 3. Пробу морской воды заливают в датчик — прозрачный сосуд, в котором жестко укреплены тороидальные трансформаторы  $T_1$  и  $T_2$ , являющиеся индикаторами электропроводности. Они индуктивно связаны друг с другом короткозамкнутым жидкостным витком с сопротивлением  $R_v$ , причем сила этой связи зависит от внутреннего объема датчика, геометрических размеров тороидов и электропроводности воды. Трансформаторы также связаны компенсирующей цепью из обмотки делителя  $W_g$ , компенсационной обмотки  $W_k$  и цепи термокомпенсации из  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_t$ . Поскольку  $W_v$  и  $W_k$  имеют противоположные полярности обмоток, то магнитные потоки, создаваемые в сердечнике  $T_2$  токами  $I_v$  и  $I_k$ , направлены друг к другу.

Генератор низкой частоты питает первичную обмотку  $T_1$ , а на вторичной обмотке можно добиться отсутствия сигнала на входе усилителя при регулировании напряжения путем изменения числа витков  $W_g$ . Электрическая проводимость прямо пропорциональна числу витков, что позволяет проводить калибровку в единицах электропроводности, которую измеряют по показаниям делителя напряжения декадных трансформаторов в относительных единицах.

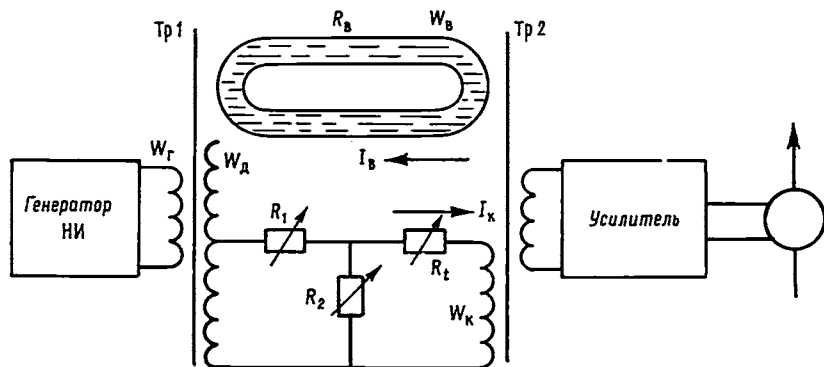


Рис. 3. Упрощенная схема солемера.

ТР<sub>1</sub>, ТР<sub>2</sub> — торондальные трансформаторы;  $W$  — обмотка генератора;  $W$  — обмотка делителя;  $W$  — компенсационная обмотка;  $R_b$  — сопротивление короткозамкнутого жидкостного витка;  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_t$  — сопротивление цепи термокомпенсации.

Для устранения влияния температуры на результаты измерения электропроводности морской воды, в солемере предусмотрена термокомпенсация с помощью термистора  $R_t$ , соединенного последовательно с обмоткой  $W_k$ . Компенсацию в рабочем диапазоне значений температуры производят переменным шунтирующим сопротивлением  $R_2$ , которое устанавливают при изменении температуры в помещении на 1—2 °С. К каждому прибору прилагается таблица зависимости величины  $R_2$  от температуры. Погрешность 0,01 °С вследствие неполной термокомпенсации вносит в определяемое значение солёности ошибку 0,01 ‰.

Солемер ГМ-65 используют как в стационарных условиях, так и на борту судна при температуре воздуха и проб от 10 до 35 °С, относительной влажности до 98 % при 20 °С и атмосферном давлении в диапазоне 9600—10 400 Н/м<sup>2</sup>.

Необходимо отметить, что электропроводность изменяется в зависимости от давления не более чем на 2,5—10 % начиная с глубины 500 м [1].



## 2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:  
солемер ГМ-65;

склянки для нормальной и субнормальной воды емкостью 300 мл с пришлифованными пробками и колпаками (кислотные склянки) — по ТУ 6—19—6;

нормальная вода (см. п. 1.4.1.)

## 2.3. Отбор проб

Пробы морской воды отбираются так же, как указано в п. 1.3.

## 2.4. Подготовка солемера к работе

2.4.1. Солемер вместе с посудой с пробами морской воды и нормальной водой необходимо установить в точке, защищенной от прямого попадания солнечных лучей, теплового влияния приборов и воздействия конвективных потоков воздуха с резкими колебаниями температуры. Температура в помещении не должна изменяться более чем на 1—2 °С. Приступать к измерениям можно только после выравнивания температуры помещения, прибора, проб морской и нормальной вод.

2.4.2. Нормальную воду из запаянных баллонов переливают в кислотные склянки. Очень удобно для текущей работы, с целью уменьшения влияния тепловой инерции морской и нормальной вод на скорость измерений солености, отбирать их в систему, состоящую из двух склянок (рис. 4).

Воду засасывают в датчик (ячейку) солемера через пропущенную сквозь резиновую пробку 3 стеклянную трубку 4 диаметром около 10 мм, доходящую до дна колбы 1 объемом 800—1000 мл. На верхний конец трубки 4 надевают кусок резиновой трубки 5, закрытой стеклянной палочкой 6. Давление в колбе регулируют стеклянной трубкой 7, проходящей сквозь пробку 3 и соединенной с небольшой промывалкой 8, в которой находится такая же вода, что и в колбе, тем самым предотвращая испарение. Эта система особенно удобна в тропических условиях.

2.4.3. Датчик наполняют пробой следующим образом. Надевают левый шланг датчика на трубку 4, после чего открывают его левый кран и закрывают правый. Поворотом ручки насоса наполняют измерительную камеру до появления пробы в сливной камере. Последнюю нельзя заполнять целиком, так как при этом выходит из строя насос. Если хода насоса не хватает для наполнения датчика, то следует закрыть левый и открыть правый краны, вернуть ручку насоса в исходное положение, затем закрыть правый и открыть левый краны и продолжить заполнение датчика пробой. При появлении пробы в сливной камере закры-

вают левый и открывают правый краны, и излишки пробы сливают.

При заполнении датчика пробой выключатель „питание“ должен быть выключен.

Для предотвращения появления пены и пузырьков воздуха в датчике необходимо отрегулировать скорость вращения мешалки путем поворота оси переменного сопротивления через отверстие в кране датчика, а также быстроту наполнения последнего путем изменения скорости угла поворота ручки насоса.

Необходимо помнить, что присутствие пузырьков воздуха в измерительной камере абсолютно недопустимо.

2.4.4. При измерении солёности на солемере расходуется много нормальной воды. Поэтому допускается использование субнормальной воды, которая представляет собой морскую воду из-

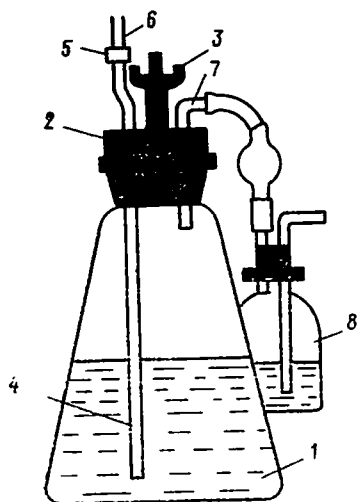


Рис. 4. Рекомендуемый способ хранения проб морской воды, эталонного раствора нормальной воды и дистиллированной воды для текущей работы на приборе.

1 — колба; 2, 3 — пробки резиновые; 4 — трубка стеклянная; 5 — трубка резиновая; 6 — палочка стеклянная; 7 — трубка стеклянная; 8 — промывалка.

вестной хлорности, приготовленную самостоятельно в лаборатории или на судне и проверенную по нормальной воде. Для ее приготовления берут морскую воду (отбор делать в открытом океане ниже глубины 50 м) с хлорностью выше 18‰. Пробу стабилизируют добавлением нескольких кристаллов тимола и затем быстро переливают в бутыль. Ее хлорность определяют титрованием относительно нормальной воды, причем расхождение двух последовательных определений не должно превышать 0,02 делений бюретки. В этом случае берут среднее из двух определений.

Субнормальную воду хранят в темной бутылки, плотно закрытой запарафинированной пробкой с сифонной трубкой, через которую производят ее отбор. Хлорность субнормальной воды необходимо проверять не реже одного раза в неделю, причем она не должна изменяться более чем на 0,02‰.

2.4.5. После подготовки рабочего места к работе проверяют солемер. Для этого поворотом арретира ставят при отключенном приборе стрелку индикатора на нуль, подключают шнур питания к батарее аккумуляторов, включают тумблеры „питание“ и „нагрев“, переключатель „*v-k-t*“ переводят в положение „*v*“. Стрелка индикатора должна находиться на окрашенном участке шкалы, в противном случае необходимо зарядить аккумуляторы.

При отсутствии реакции стрелки индикатора необходимо поменять его полярность.

2.4.6. Температуру нормальной воды и проб морской воды измеряют ртутным термометром с точностью  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$ , причем разность температур не должна превышать  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . По таблице приложения 1 к паспорту прибора определяют положение переключателя „компенсация“, соответствующее измеренной температуре.

#### **2.4.7. Калибровка солемера**

Калибровка солемера производится в соответствии с инструкцией к прибору.

#### **2.4.8. Проверка температурной компенсации**

Необходимо не реже одного раза в шесть месяцев производить проверку температурной компенсации солемера. Для этого его калибруют (см. выше), после чего включают на 3—5 мин тумблер „нагрев“ и через 3 мин после его выключения измеряют относительную электропроводность. Разность между начальным и измеренным значениями электропроводности не должна превышать  $\pm 0,0002$  при изменении температуры в пределах, указанных в таблице приложения 1 к паспорту солемера. В этом случае компенсацию можно считать удовлетворительной. Затем проводят проверку точности компенсации во всем рабочем диапазоне температур, т. е. от 10 до 35  $^{\circ}\text{C}$ . Если же относительная электропроводность изменяется более чем на  $\pm 0,0002$ , то таблицу приложения 1 надо составить заново.

Для этого 1—2 л нормальной воды выдерживают полчаса при 50  $^{\circ}\text{C}$  для удаления растворенных в ней газов и переливают в закрытую литровую колбу. Относительную электропроводность начинают измерять при 10  $^{\circ}\text{C}$ . Температуру пробы изменяют переключателем „нагрев“ и измеряют температуру через 2—3 мин после его включения. Экспериментально находят такие значения положений переключателя „компенсация“ в рабочем диапазоне температур, при которых обеспечивается температурная компенсация по относительной электропроводности не менее чем на  $\pm 0,0002$ . Если относительная электропроводность возрастает при нагреве воды на 1—2  $^{\circ}\text{C}$ , то следует увеличить значение „компенсации“, если убывает — уменьшить. Полученные данные записывают в таблицу приложения 1 к прибору.

### **2.5. Выполнение измерений**

Склянки с пробами выдерживают 2—3 ч недалеко от солемера для принятия ими температуры лабораторного помещения. Измерения электропроводности проб морской воды следует проводить в порядке возрастания солености, поскольку в этом случае сокра-

щается число промывок и, следовательно, повышается производительность работы на солемере.

После калибровки солемера из датчика сливают нормальную воду и промывают его пробой один-два раза. Затем вновь заполняют ячейку пробой, причем появляющиеся пузырьки воздуха следует удалить. Проверяют температуру пробы, которая должна находиться в пределах установленной термокомпенсации. Калибровка прибора сохраняется для всей серии проб. Значение электропроводности отсчитывают по показаниям лимбов переключателя „электропроводность“, при этом стрелка индикатора должна быть установлена на нуль. Затем пробу сливают и в датчик наливают новую.

Промывать ячейку пробой каждый раз не обязательно, однако это необходимо делать при проверке калибровки, при скачке солёности и при измерении первой пробы следующей станции.

При обнаружении разброса показаний прибора необходимо делать повторные калибровки солемера по нормальной или субнормальной воде через каждые 10—15 проб. Если прибор работает стабильно, то его проверку можно производить реже, через 20—30 проб.

По окончании анализа всей серии проб проверяют калибровку солемера, после чего ячейку несколько раз промывают дистиллированной водой.

Полученные значения электропроводности проб морской воды переводят в солёность по „Международным океанологическим таблицам“ [2]. Необходимо отметить, что эти таблицы нельзя использовать для распресненных морских вод.

Определение электропроводности и расчет солёности распресненных морских вод можно проводить согласно „Методическим указаниям“<sup>1</sup>. Следует однако подчеркнуть, что погрешности этих определений метрологически не установлены.

## 2.6. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО „Исари“ Госстандарта СССР с 1 оп 31 октября 1986 г. (табл. 1), настоящая методика определения солёности

Таблица 1  
Результаты метрологической аттестации

Диапазон изменения солёности, ‰	Показатель воспроизводимости ( $\varepsilon$ ), %	Показатель правдивости ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
33,9—35,1	0,0068	0,030	0,030

<sup>1</sup> См. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеониздат, 1984, с. 6—13.

морских вод допущена к применению в организациях Росгидромета.

### 3. Определение хлорности распресненной морской воды<sup>1</sup>

В п. 1 уже говорилось, что аргентометрическое определение хлорности с последующим вычислением солёности по „Океанографическим таблицам“ [3] возможно только для вод открытых морей и океанов, для которых существует нормальная вода, т. е. имеет место строгое соответствие хлорности, солёности и плотности морской воды. Однако это важнейшее условие заметно нарушается на приустьевых взморьях больших рек вследствие сильного разбавления морских вод речными водами, имеющими другой солевой состав и, что особенно важно, гораздо более низкую концентрацию хлорид-иона.

Вместе с тем, определение концентрации хлорид-иона в опресненных водах имеет немаловажное практическое значение для объяснения химических процессов, происходящих в море. Для расчетов солёности распресненных вод часто используют „хлорные коэффициенты“ — отношение содержания какого-либо компонента морской воды к хлорид-иону (например,  $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Cl}^-]$  — сульфатно-хлорный коэффициент). Поэтому для распресненной морской воды определение хлорид-иона является обязательным.

Распресненной морской водой принято считать воду, в которой содержится до 1‰ хлорид-иона. Естественно, что концентрация других солей будет незначительна, что приближает ее плотность к пресной воде. Поэтому содержание хлорид-иона в сильно опресненной воде удобнее относить к 1 л, а не к 1 кг, как это принято для собственно морской воды, и количественно выражать в мг/л.

#### 3.1. Сущность метода анализа

В распресненных морских водах хлорность определяют так же, как и в собственно морских водах, т. е. аргентометрическим титрованием, но с применением более низких концентраций рабочих растворов.

#### 3.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:  
мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;  
бюретка автоматическая, калиброванная на 50 мл;

---

<sup>1</sup> Настоящая методика метрологически не аттестована.

пипетки автоматические, калиброванные на 100; 50; 25; 5 и 1 мл — по ГОСТ 20292;  
колбы мерные на 1000; 200 и 100 мл — по ГОСТ 1770;  
колба коническая на 250 мл — по ГОСТ 25336;  
капельница для индикатора — по ТУ 25—11—1126;  
бутыль из темного стекла на 2—3 л для хранения азотнокислого серебра — по ТУ 6—19—45;  
промывалка на 0,5—1,0 л для дистиллированной воды — по ТУ 64—1—596;  
палочка стеклянная для перемешивания титруемой пробы (при отсутствии магнитной мешалки) — по ТУ 25—11—1049;  
банка (склянка) с широким горлом для сливания остатков хлористого серебра — по ТУ 6—19—6;  
серебро азотнокислое, х. ч. — по ГОСТ 1277;  
натрий хлористый, х. ч. — по ГОСТ 4233;  
калий хромовокислый, х. ч. — по ГОСТ 4459.

### 3.3. Отбор проб

Отбор и хранение проб распресненной морской воды производят аналогично морским водам нормальной солености, за исключением того, что объем отбираемой воды должен быть не менее 200—250 мл.

### 3.4. Подготовка к анализу

#### 3.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

1. *Растворы азотнокислого серебра* для получения необходимой точности определения хлорности готовят двух концентраций хлорид-иона — 2,5 и 1 мг/мл.

Их готовят растворением соответственно 12,0 и 4,8 г нитрата серебра в дистиллированной воде в мерной колбе на 1 л и хранят в темных бутылках. Второй раствор можно также получить при разведении 400 мл первого раствора дистиллированной водой в мерной колбе на 1 л. Однако этот способ менее точен и им можно пользоваться лишь в исключительных случаях.

2. *Стандартные растворы хлористого натрия* используют для установки титра рабочих растворов нитрата серебра. Для этого хлористый натрий прокаливают в фарфоровой чашке при 500—600 °С в электропечи или на горелке при постоянном помешивании стеклянной палочкой до прекращения характерного потрескивания соли. Ее хранят в бюксе в эксикаторе над хлористым кальцием. Готовят два раствора хлористого натрия концентрациями 2,5 и 1,0 мг/мл. Их готовят растворением 4,1210 и 1,6884 г соответственно хлористого натрия в дистиллированной воде в мерной колбе на один литр. Для работы на борту судна эти навески необходимо готовить заблаговременно в береговой лаборатории и хра-

нить их до употребления в хорошо отшлифованных колбочках или бюксах, а лучше всего в запаянных ампулах.

3. *Раствор индикатора* готовят растворением 10 г химически чистого хромата калия в 90 мл дистиллированной воды (10 %-ный раствор).

### 3.4.2. Определение титра раствора азотнокислого серебра

Перед началом титрования проб воды необходимо проверить титр каждого из полученных растворов нитрата серебра с применением стандартных растворов хлористого натрия с точными титрами хлорид-иона 2,5 и 1,0 мг/мл соответственно. Для этого калиброванную пипетку трижды ополаскивают небольшим количеством используемого раствора хлористого натрия и переносят его в коническую колбу 25 мл этого раствора, после чего туда же добавляют 75 мл дистиллированной воды из мерного цилиндра. В полученные 100 мл раствора прибавляют 1 мл раствора хромата калия и при энергичном перемешивании титруют соответствующим раствором нитрата серебра. Конец реакции определяют по появлению слабой оранжевой окраски осадка (аналогично титрованию нормальной воды). Титрование проводят дважды и берут средний результат. Титр раствора нитрата серебра вычисляют по формуле

$$T_{\text{AgNO}_3} = ac/n,$$

где  $a$  — исправленный объем пипетки;  $c$  — истинное содержание  $\text{Cl}^-$  в 1 мл раствора хлористого натрия;  $n$  — исправленный объем бюретки после титрования пробы.

Значение  $T_{\text{AgNO}_3}$  записывают с точностью до 0,001 мг. Титр раствора азотнокислого серебра при больших сериях проб проверяют как до титрования, так и после него в конце вахты или рабочего дня.

### 3.5. Проведение анализа

Пробы переносят в помещение лаборатории на 2—3 ч для выравнивания температуры.

Перед их титрованием необходимо выбрать концентрацию раствора нитрата серебра. Для этого в маленькую коническую колбочку отмеривают 5 мл пробы, прибавляют две капли индикатора и титруют раствором нитрата серебра, 1 мл которого содержит около 2,5 мг  $\text{Cl}^-$ . Если на титрование пошло более 2; 1—2 или менее 1 мл, то содержание  $\text{Cl}^-$  составляет соответственно более 1000, 500—1000 и менее 500 мг/л.

По результатам предварительных титрований определяют способ титрования. В первом случае используют тот же метод, что и при титровании проб нормальной солености, во втором — титруют первым раствором (1 мл нитрата серебра содержит 2,5 мг

Cl<sup>-</sup>), в третьем — вторым раствором (1 мл нитрата серебра содержит 1 мг Cl<sup>-</sup>).

После нахождения нужной концентрации рабочего раствора приступают к титрованию проб. При концентрации Cl<sup>-</sup> более 500 мг/л отмеривают в коническую колбу калиброванной пипеткой 50 мл пробы, а при концентрациях Cl<sup>-</sup> менее 500 мг/л берут 100 мл пробы. После добавления 1 мл индикатора пробу титруют при энергичном перемешивании до появления слабой оранжевой окраски осадка, не исчезающей в течение 20 с после добавления последней капли нитрата серебра. Через 30 с после окончания титрования записывают в журнал отсчет бюретки. Оттитрованную пробу сливают в банку (склянку) для хранения отходов серебра.

### 3.6. Вычисления результатов анализа

Результаты титрования вычисляют по формуле

$$\text{Cl}^- = \frac{T_{\text{AgNO}_3} \cdot n \cdot 1000}{V},$$

где  $n$  — исправленный объем бюретки, мл;  $T_{\text{AgNO}_3}$  — точный титр раствора AgNO<sub>3</sub>, мг/мл;  $V$  — исправленный объем титрованной пробы, мл.

## 4. Требования к квалификации аналитика

Определение солености и хлорности может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 5. Нормы затрат рабочего времени на анализ

5.1. Для анализа солености воды в 10 пробах argentометрическим методом требуется 2,6 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов — 0,6 чел.-ч;

на подготовку посуды — 0,3 чел.-ч;

на фильтрование раствора азотнокислого серебра — 0,3 чел.-ч;

на выполнение измерений — 0,7 чел.-ч;

на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

5.2. Для анализа солености воды в 10 пробах электрометрическим методом требуется 1,6 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;

на подготовку посуды — 0,4 чел.-ч;



на калибровку солемера — 0,3 чел.-ч;  
на выполнение измерений — 0,3 чел.-ч;  
на выполнение расчетов — 0,4 чел.-ч.

5.3. Для анализа хлорности воды в 10 пробах требуется 3,1 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;  
на подготовку реактивов — 1,0 чел.-ч;  
на подготовку посуды — 0,4 чел.-ч;  
на выполнение измерений — 0,9 чел.-ч;  
на выполнение расчетов — 0,6 чел.-ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Временные методические указания для работ с измерительным комплексом «Зонд-батометр». — Одесса: изд. ОдО ГОИН, 1976. — 70 с.
2. Международные океанологические таблицы. Вып. 1. — М.: Гидрометеониздат, 1969. — 107 с.
3. Океанографические таблицы. — Л.: Гидрометеониздат, 1975. — 477 с.
4. Океанологические таблицы. — М.: Гидрометеониздат, 1964. — 140 с.
5. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 9—26.
6. Федосов М. В., Орадовский С. Г. Определение солёности морской воды. — В кн.: Современные методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований. — М.: Пищевая промышленность, 1973, с. 37—44.

## ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ

Общая щелочность морской воды определяется суммарным содержанием в ней анионов слабых кислот — карбонатов, бикарбонатов, боратов, силикатов и фосфатов. Ввиду незначительного содержания трех последних анионов общая щелочность обычно определяется содержанием только солей угольной кислоты. Следовательно, под общей щелочностью морской воды понимается содержание перечисленных выше анионов слабых кислот, выраженное в эквиваленте угольной кислоты.

Количественно общую щелочность определяют числом миллиэквивалентов сильной кислоты, требующейся для нейтрализации 1 л морской воды. Основное значение определения общей щелочности состоит в том, что с ее помощью можно отличить опреснение моря, вызванное стоком материковых вод, от опреснения, вызванного атмосферными осадками и таянием льдов; последние понижают солёность, но не изменяют общую щелочность. Кроме того, щелочность наряду с рН служит для расчета форм карбонатов и баланса углекислоты в море.

# 1. Объемно-аналитический метод<sup>1</sup>

## 1.1. Сущность метода анализа

Метод основан на прямом титровании пробы морской воды сильной кислотой с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от  $\text{CO}_2$  воздуха для удаления выделяющейся углекислоты [1]. Точку эквивалентности определяют по индикатору с точкой перехода  $\text{pH} = 5,55$ . Это значение  $\text{pH}$  соответствует точке перехода универсального индикатора и близко значению первой константы диссоциации угольной кислоты. Количество добавляемой при титровании сильной кислоты равно общей щелочности морской воды.

## 1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

- микробюретка на 10 мл, проградуированная через 0,01 мл, с автоматической установкой нуля — по ГОСТ 20292;
- пипетки автоматические, калиброванные на 20; 25 и 100 мл — по ГОСТ 20292;
- капельница с экспедиционной пипеткой для смешанного индикатора — по ТУ 25—11—1126;
- колбы с газопродувной трубкой для титрования проб воды на щелочность с рабочим объемом 25 мл — по ГОСТ 10394;
- колбы мерные, калиброванные на 1; 0,5; 0,25 л — по ГОСТ 1770;
- бутыли на 3 и 5 л для хранения растворов соляной кислоты — по ТУ 6—19—45;
- бутыли стеклянные или пластмассовые для проб. Их предварительно заполняют на несколько суток 1 %-ной соляной кислотой, затем тщательно моют дистиллированной водой и сушат — по ТУ 6—19—45;
- промывалка для дистиллированной воды — по ТУ 64—1—596;
- склянки и трубки для натронной извести и очищающих воздух растворов — по ГОСТ 9964;
- стаканы химические на 100 и 500 мл — по ГОСТ 25336;
- бюкс или колба с притертой пробкой для хранения буры — по ГОСТ 25336;
- эксикаторы — по ГОСТ 6371;
- фильтр стеклянный № 2 — по ГОСТ 9775;
- колба Бунзена на 0,5 л — по ТУ 25—11—1173;
- палочки стеклянные — по ТУ 25—11—1049;
- склянка из темного стекла на 500 мл для хранения смешанного индикатора — по ТУ 6—19—6;
- ступка агатовая — по ТУ 25—07—1100;

<sup>1</sup> Методика объемно-аналитического определения метрологически не аттестована.

электроплитка на 600—800 Вт — по ТУ 92—208;  
шланги вакуумные — по ТУ 38—105881;  
насос водоструйный — по ГОСТ 10696;  
пробки резиновые — по ГОСТ 7852—76;  
бумага фильтровальная — по ГОСТ 12026;  
микрокомпрессор воздушный МК—1 — по ТУ 205 РСФСР  
07.413;  
натрий тетраборнокислый, гидрат (бура), х. ч. — по ГОСТ 4199;  
соляная кислота, ч. д. а. — по ГОСТ 3118;  
натрий бромистый, ч. д. а. — по ГОСТ 4169;  
натр едкий, х. ч. — по ГОСТ 4328;  
спирт этиловый ректификат — по ГОСТ 18300;  
серная кислота концентрированная (плотность 1,84), х. ч. —  
по ГОСТ 4204;  
индикатор метиленовый красный (метилрот), ч. — по ТУ 6—  
09—4530;  
индикатор метиленовый синий (метилблау), ч. — по ТУ 6—09—  
2044;  
индикатор метилоранж, ч. — по ТУ 6—09—4530;  
индикатор фенолфталеин, ч. — по ТУ 6—09—4530;  
натрий-аммоний фосфорнокислый, х. ч. — по ГОСТ 4170;  
натронная известь — по ГОСТ 22688;  
бария гидроксид, х. ч. — по ГОСТ 4107;  
аскарит, ч. — по ТУ 6—09—4128;  
парафин, ч. — по ТУ 6—09—3637;

### 1.3. Отбор проб

Пробы воды для определения щелочности отбирают из бато-метра после взятия проб на кислород и рН. Лучше всего помещать пробы в пластиковые или стеклянные бутылки. Во избежание испарения бутылки плотно закрывают. Бутыль заполняют пробой по возможности полнее для предотвращения значительного изменения концентрации растворенных в воде газов, главным образом углекислого, но с небольшим зазором воздуха, чтобы при изменении температуры во время хранения пробы не выталакивалась пробка. Щелочность желательнее определять сразу же после отбора пробы на борту судна.

### 1.4. Подготовка к анализу

#### *1.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа*

1. Соляную кислоту концентрацией 0,1 моль/л готовят из фиксанала в 1 л мерной колбе.

2. Соляную кислоту концентрацией 0,02 моль/л готовят растворением 100 мл соляной кислоты 0,1 н в мерной колбе на 0,5 л и

доведением до метки дистиллированной водой. Обычно эту кислоту готовят в количестве 3—5 л и хранят в парафинированной изнутри бутылки, закрытой резиновой пробкой с осушительной трубкой, наполненной натронной известью.

Бутылку соединяют с микробюреткой с автоматической установкой нуля. Титр раствора соляной кислоты устанавливают по двум исходным стандартным растворам. Титр должен быть определен с точностью до четвертого знака после запятой.

3. Для приготовления исходного стандартного раствора буры концентрацией 0,02 моль/л реактив дважды перекристаллизовывают из дистиллированной воды. Для этого 25 г соли растворяют при температуре не выше 50°C в 100 мл воды в химическом стакане и фильтруют горячий раствор через предварительно нагретый стеклянный фильтр № 2. По охлаждению фильтрата до 5—10°C (в холодильнике или ледяной воде) маточный раствор сливают, а кристаллы отсасывают. Операцию повторяют, но без фильтрования. Соль на фильтре тщательно отжимают стеклянной плоской пробкой и сушат 2—3 дня между листами фильтровальной бумаги. Затем кристаллы растирают в порошок в агатовой ступке и сушат в эксикаторе над расплавленным (смоченным небольшим количеством воды) бромистым натрием до постоянной массы. Если бура химически чистая, то ее только измельчают в ступке и сушат в эксикаторе.

Буру необходимо хранить в колбе или бюксе с хорошо притертым шлифом в эксикаторе над бромистым натрием, так как на воздухе она легко теряет воду (выветривается) и поэтому становится непригодной для приготовления титрованных растворов.

Отвешивают точно 0,9536 г измельченной и высушенной буры и растворяют ее в мерной калиброванной колбе на 250 мл в дистиллированной воде.

4. Для приготовления смешанного индикатора навеску 0,160 г метилового красного (метилрота) растирают в ступке с 5,9 мл раствора NaOH концентрацией 0,1 моль/л (если молярность раствора NaOH не равна точно 0,1, то рассчитывают поправку на его объем). Содержимое ступки смывают в стакан 96 %-ным этиловым спиртом (ректификатом) и добавляют еще столько спирта, чтобы его общий объем был равен 400 мл. В полученный раствор метилового красного вносят 24 мл 0,1 %-ного спиртового раствора метиленового синего (метилблау), который готовят растворением 0,1 г сухого метиленового синего в 100 мл спирта.

Правильно приготовленный индикатор должен иметь зеленовато-бурю окраску. Если индикатор получился зеленого цвета, то по каплям прибавляют раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л; при буром цвете индикатора прибавляют раствор NaOH концентрацией 0,1 моль/л. Нейтрализацию проводят очень осторожно и при добавлении каждой капли индикатор тщательно перемешивают или стеклянной палочкой, или магнитной мешалкой.

Раствор индикатора хранить долго нельзя. При его помутнении или изменении цвета надо приготовить свежий раствор. Хранить его следует в темной, хорошо закрытой склянке.

В точке перехода при  $\text{pH} = 5,55$  морская вода в присутствии смешанного индикатора или бесцветна, или имеет слабую серовато-зеленоватую окраску; при  $\text{pH} > 5,55$  окраска раствора изменяется от серовато-зеленой до зеленоватой или зеленой; при  $\text{pH} < 5,55$  (морская вода перетитрована) вода приобретает розоватую окраску.

5. Раствор индикатора метилоранжа 1 %-ный готовят растворением 1 г индикатора в 100 мл дистиллированной воды.

6. Раствор индикатора фенолфталеина 0,5 %-ный готовят растворением 0,5 г индикатора в 100 мл 60—90 %-ного этилового спирта.

#### **1.4.2. Очистка проб морской воды от углекислоты и аммиака воздуха**

Воздух в лабораторных помещениях всегда содержит небольшое количество аммиака и углекислого газа, которые обычно не мешают определению общей щелочности. Однако при хранении твердой углекислоты (сухого льда) и при курении их концентрации могут резко возрастать, что может отразиться на точности анализа. Это обстоятельство надо иметь ввиду. Поэтому желательно периодически проветривать помещение.

Раствор для очистки воздуха от аммиака готовят растворением 10 г натрия-аммония фосфорнокислого в 25 мл дистиллированной воды с последующим добавлением 2 мл концентрированной серной кислоты и нескольких капель индикатора метилоранжа (рабочий раствор должен быть окрашен в розовый цвет).

Натронную известь для очистки воздуха от углекислоты используют в виде прокаленного гранулированного препарата, который хранят в эксикаторе или в хорошо закрытой склянке с парафиненной пробкой. Необходимо периодически проверять качество извести. Для этого через трубку с натронной известью пропускают воздух в баритовую воду — насыщенный прозрачный раствор гидроксида бария. Если после 10-минутного пропускания баритовая вода помутнела, значит известь непригодна и должна быть заменена.

Хорошим поглотителем углекислоты является также аскарит — волокнистый асбест, пропитанный гидроксидом натрия. При поглощении  $\text{CO}_2$  цвет аскарита меняется с коричневого на белый.

#### **1.4.3. Установка титра соляной кислоты по исходному раствору буре**

В колбу для титрования проб морской воды на щелочность отбирают автоматической калиброванной пипеткой 10 мл исходного раствора буре. Прибавляют каплю смешанного инди-

катора и титруют из калиброванной микробюретки раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/л при постоянном пропускании через раствор очищенного воздуха. Титрование ведут до обесцвечивания раствора. Появляющаяся при пропускании воздуха бледно-розовая окраска должна исчезать и раствор должен быть бесцветным в течение 2—3 мин. Если раствор не обесцвечивается, то он перетитрован. Титрование повторяют 2—3 раза, и расхождение между результатами не должно превышать 0,005—0,01 мл. Берут средний результат и вычисляют поправочный коэффициент к титру соляной кислоты (0,02 моль/л):  $k = V/a$ , где  $k$  — поправочный коэффициент к титру соляной кислоты;  $V$  — объем титруемой пробы с инструментальной поправкой пипетки;  $a$  — объем соляной кислоты, пошедший на титрование с инструментальной поправкой бюретки, мл. Титр кислоты записывают с точностью до четвертого знака.

### 1.5. Проведение анализа

Пробы воды для определения щелочности должны принять температуру помещения. Очистка воздуха осуществляется пропусканием его через систему соединенных последовательно поглотительных склянок между воздухонагнетательным электронасосом и колбой для титрования: первая склянка с крепким раствором щелочи для поглощения углекислоты, вторая с кислым раствором фосфата натрия — аммония для поглощения аммиака с несколькими каплями 1 %-ного индикатора метилоранжа, далее трубка с натронной известью для окончательного поглощения углекислоты и затем контрольная склянка с баритовым раствором с несколькими каплями 0,5 %-ного индикатора фенолфталеина. При пожелтении поглотителя для аммиака и обесцвечивании баритовой воды необходимо заменить все поглотители.

В специальную колбу с газопродувной трубкой отбирают автоматической калиброванной пипеткой 20 или 25 мл морской воды, добавляют три капли смешанного индикатора и, пропуская через пробу очищенный воздух, титруют раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/л с известным титром. Титрование сначала ведут быстро, по каплям, а затем осторожно до появления устойчивой в течение 3 мин очень слабой розовой окраски. При повторном титровании результат не должен отличаться более чем на 0,005—0,01 мл.

### 1.6. Обработка результатов анализа

Щелочность определяют с точностью до третьего знака после запятой по следующей формуле:

$$A = \frac{a \cdot 0,02k \cdot 1000}{V},$$

где  $A$  — щелочность морской воды, (мг/моль)/л;  $a$  — объем соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/л, пошедшей на титрова-

ние пробы морской воды, с учетом инструментальной поправки бюретки, мл;  $k$  — поправочный коэффициент к титру соляной кислоты;  $V$  — объем титруемой пробы с инструментальной поправкой пипетки, мл.

## 2. Электрометрический (потенциометрический) метод

### 2.1. Сущность метода

Электрометрический (потенциометрический) метод определения общей щелочности морской воды основан на изменении концентрации водородных ионов  $[H^+]$ , или рН, в процессе прямого титрования пробы титрованным раствором соляной кислоты. Для измерения рН титруемой пробы к рН-метру подключают электродную систему, состоящую из двух электродов: стеклянного и сравнения. Первый из них условно принимают за водородный электрод. Между его поверхностью и раствором возникает разность потенциалов  $E_x$ , которая является функцией рН:  $E_x = f(\text{pH})$ . Для создания замкнутой электродной цепи используют вспомогательный электрод сравнения, на внутренней поверхности которого при погружении в раствор возникает потенциал  $E_{\text{всп}}$ , также зависящий от рН раствора. Следовательно, и суммарный потенциал  $E_{\text{сум}} = E_x + E_{\text{всп}}$  зависит от рН водного раствора.

Электрометрический метод определения щелочности отличается от объемно-аналитического метода только тем, что титрование проводят автоматически без участия оператора, что позволяет ускорить титрование и повысить его точность. Установка же титра соляной кислоты и ход анализа проб морской воды на щелочность остаются прежними. На рис. 5 показана общая схема работы установки для определения общей щелочности [1, 2].

### 2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

рН-метр — милливольтметр типа рН-340 — по ТУ 25—05—1689;

блок автоматического титрования БАТ-12ЛМ;

титрограф лабораторный Т-360 с бюреткой автоматической Т-360Б;

мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;

микрокомпрессор воздушный МК-1 — по ТУ 205 РСФСР 07.413;

электроды стеклянные ЭСЛ-11Г—05 и ЭВЛ-1МЗ — по ТУ 25—05—1867;

стаканы для титрования на 50 мл — по ГОСТ 25336;

капилляры (входят в комплект рН-метра) для подачи раствора соляной кислоты и очищенного воздуха — по ТУ 25—05—1689.

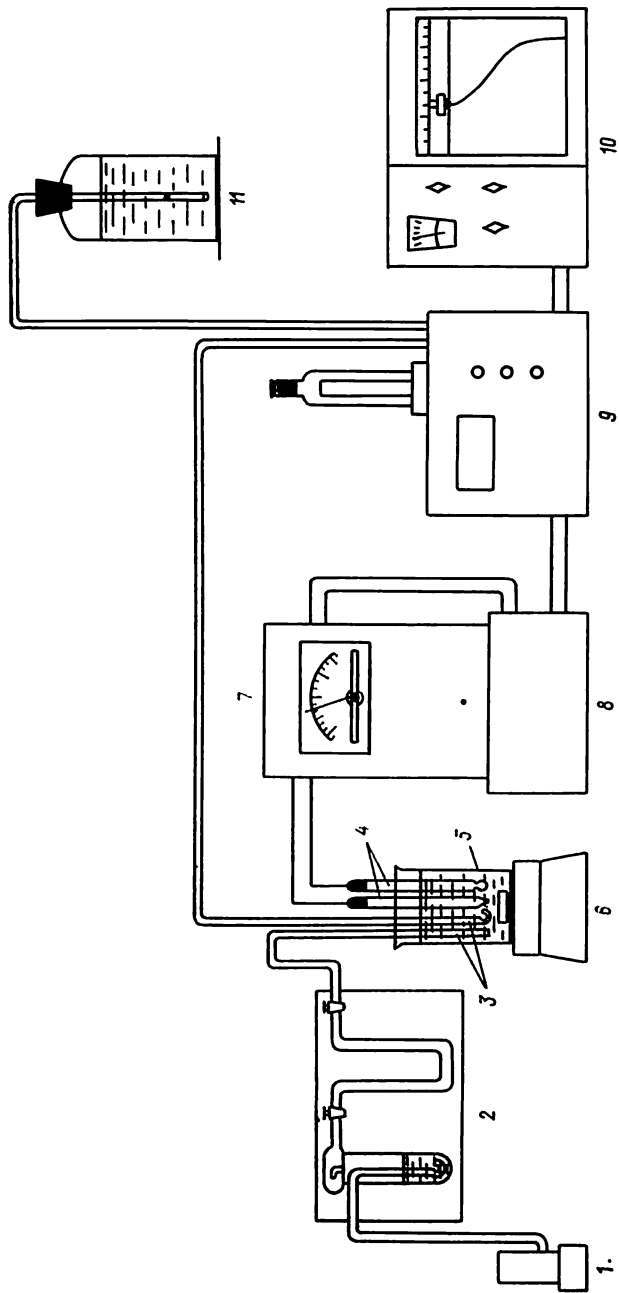


Рис. 5. Схема установки для определения общей щелочности.

1 — компрессор воздушный МК-1; 2 — установка для очистки воздуха от  $\text{CO}_2$  и  $\text{NH}_3$ ; 3 — капилляры для подачи раствора соляной кислоты и воздуха; 4 — электроды стеклянные ЭСЛ-11Г-05 и ЭВЛ-1М3; 5 — стакан для титрования пробы; 6 — магнитная мешалка; 7 — pH-метр «рН-340»; 8 — блок автоматического титрования БАТ-12ЛМ; 9 — автоматическая бюретка Т-360Б; 10 — титрограф Т-360; 11 — бутылка с раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/л.



## 2.3. Отбор проб

Пробы воды отбираются так же, как описано в п. 1.3.

## 2.4. Подготовка средств измерений к работе

### 2.4.1. Настройка рН-метра по буферным растворам

1. Для измерения рН раствора применяют электроды различных типов, но готовят их к работе одним и тем же способом. Перед работой стеклянные электроды держат сначала 8—10 ч в растворе соляной кислоты (концентрацией 0,1 моль/л), а затем 10—12 ч в дистиллированной воде. Вспомогательный электрод сравнения заполняют насыщенным при комнатной температуре раствором хлористого калия. Поскольку возникающий на электродах потенциал зависит также от температуры раствора, в рН-метре предусмотрена или автоматическая температурная компенсация с помощью термокомпенсатора, или ручная компенсация с помощью потенциометра, расположенного на передней панели рН-метра.

рН-метр, подключаемый к блоку автоматического титрования БАТ-12ЛМ и титрографу Т-360, должен быть предварительно настроен по буферным стандартным растворам. Эти растворы готовят из фиксаналов, входящих в комплект каждого прибора, и они имеют следующие контрольные значения рН: 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,22. Настройку рН-метра проводят согласно инструкции, прилагаемой к прибору. При выполнении серийных анализов по определению общей щелочности в стационарной лаборатории необходимо периодически, не менее одного раза в месяц, проводить проверку рН-метра по буферным растворам. В судовых условиях эту операцию следует проводить каждый день.

2. Подготовка и настройка блока автоматического титрования заключаются в установке нуля регулятора. Эту операцию выполняют согласно инструкции по эксплуатации прибора.

3. Перед работой с автоматической бюреткой Т-360Б необходимо правильно подобрать диаметр штока-плунжера и скорость подачи раствора с последующей калибровкой объема, вытесняемого поршнем бюретки. Калибровку проводят так же, как и для обычной бюретки.

4. Проверку и настройку титрографа проводят после получасового прогрева. Проверка заключается в контроле параметров входного сигнала рН-метра и сигнала усилителя титрографа и выполняется согласно инструкции.

### 2.4.2. Подготовка к анализу титрографа с автоматической бюреткой и блоком автоматического титрования

После настройки всех приборов и согласования показаний рН-метра с самописцем титрографа в нескольких точках шкалы

pH-метра с помощью растворов с разными pH, необходимо выполнить следующие предварительные операции:

1) блок автоматического титрования

а) ручку переключателя „выдержка времени“ переводят в положение „40 с“;

б) ручки переключателей „заданная точка pH точно и грубо“ устанавливают на значение  $pH = 3,00$ ;

в) ручку „зона пропорциональности“ („импульсная подача“) ставят на отметку 0,2;

г) переключатель „род работ“ — в положение „ручное“ с последующим переводом в положение „вниз“ для включения всей установки;

2) автоматическая бюретка

а) подсоединяют один полиэтиленовый шланг к бутылки с 0,02 моль/л раствором HCl, а второй — к капилляру для подачи раствора соляной кислоты в стакан для титрования;

б) заполняют объем стакана бюретки раствором соляной кислоты, для чего ручку на передней панели переводят в положение „заполнение“; при этом шток-плунжер автоматически займет исходное положение и загорится сигнальная лампочка „начало титрования“;

3) титрограф Т-360

а) тумблер „контроль—работа“ переводят в положение „работа“;

б) переключатель „входной сигнал мв“ устанавливают на значение 2000;

в) переключатель „запись“ ставят в положение „интегрирование“;

г) переключатель скорости движения диаграммной ленты — в положение „4“;

д) тумблеры „ход ленты“ переводят в положение „автоматическое“ и „вниз“;

4) pH-метр

а) переключатель „размах“ переводят в положение „15pH“;

б) ручкой термокомпенсатора устанавливают ту температуру раствора, которую определяют по контрольному термометру;

в) переключатель „pH — + mV — — mV“ устанавливают в положение „pH“.

## 2.5. Выполнение измерений

Калиброванной пипеткой на 25 мл отбирают пробу морской воды в сухой стакан для титрования и опускают в него мешалку.

Включают магнитную мешалку.

Опускают электроды pH-метра в стакан.

Включают компрессор и начинают продувать через пробу воздух, свободный от  $CO_2$  и  $NH_3$ .

Переключатель БАТ „род работ“ переводят в положение „вниз“.

Включают подачу раствора соляной кислоты, для чего ручку автоматической бюретки поворачивают в положение „титрование“.

Одновременно с началом подачи раствора соляной кислоты начинает двигаться диаграммная лента самописца титрографа. Кривая титрования, записанная на ленте, имеет S-образную форму (рис. 6), причем первая точка перегиба кривой соответствует значению  $pH = 5,4$ . При достижении  $pH = 3,00$  происходит автоматическая остановка титрования, которую обеспечивает блок автоматического титрования. После этого записывают конечное значение  $pH$  и объем соляной кислоты, пошедшей на титрование, и поворачивают переключатель блока автоматического титрования „род работ“ в положение „ручное“, а также переводят ручку переключателя автоматической бюретки в положение „заполнение“. При этом стакан бюретки автоматически заполняется новой порцией соляной кислоты.

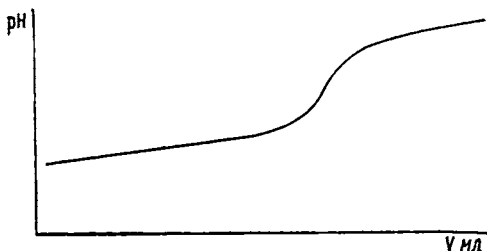


Рис. 6. Вид кривой титрования.

Количество раствора соляной кислоты определяют следующим образом:

1) из точки  $pH = 5,4$  опускают перпендикуляр до пересечения с кривой титрования;

2) из точки их пересечения опускают перпендикуляр на вторую координату — количество соляной кислоты — и отсчитывают значение объема ( $a$ , мл) соляной кислоты.

Щелочность [( $mg/mol$ )/л] определяют с точностью до третьего знака после запятой по той же формуле, что и в объемно-аналитическом методе (см. п. 1.6).

## 2.6. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО „Исари“ Госстандарта СССР с 01.09 по 20.12.90 (табл. 2), настоящая методика электрометрического определения общей щелочности морской воды допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации

Характеристика	Диапазон значений, ( $mg/mol$ )/л	Показатель воспроизводимости ( $e$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
Щелочность	0,8—4,0	2,1	4,0	4,7

### 3. Требования к квалификации аналитика

Определение общей щелочности может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

### 4. Нормы затрат рабочего времени на анализ

4.1. Для анализа 10 проб объемно-аналитическим методом требуется 6,0 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 3,5 чел.-ч;
- на подготовку посуды — 0,6 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 1 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,7 чел.-ч.

4.2. Для анализа 10 проб электрометрическим методом требуется 6,8 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
- на приготовление растворов — 4,5 чел.-ч;
- на подготовку посуды — 0,7 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 0,8 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 26—36.
2. *Methods of seawater analysis*/Grasshoff K. et. al. (Eds.). — Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 99—123.

## ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

Водородным показателем pH называют отрицательный логарифм концентрации ионов водорода  $[H^+]$ , содержащихся в водном растворе:  $-\lg [H^+] = pH$ . Экспериментально найдено, что в чистой воде  $[H^+] = [OH^-]$  и составляет  $10^{-7}$  г-ион/л, т. е. в нейтральной среде  $pH = 7,0$ , в кислой  $pH < 7,0$ , а в щелочной  $pH > 7,0$ . Важно, однако, помнить, что в действительности ионы водорода в водном растворе не находятся в свободном виде, так как в результате сильных водородных связей с нейтральными молекулами воды они очень легко образуют так называемые ионы оксония  $H_3O^+$ .

Значение pH морской воды зависит от ее солевого состава, содержания растворенных газов и органических соединений. Оно ре-

гулируется углекислотно-карбонатной системой, которая является наиболее сильным буфером морских вод и изменяется в открытом море в сравнительно узком диапазоне 7,7—8,6. Однако даже небольшие изменения рН имеют громадное значение для процессов, происходящих в толще морской воды.

Для определения рН применяют визуально-колориметрический и потенциометрический методы [1]—[3].

## 1. Колориметрический метод<sup>1</sup>

### 1.1. Сущность метода анализа

Колориметрическое определение рН заключается в том, что окраску пробы морской воды с введенным в нее индикатором сравнивают с окраской буферных эталонов стандартной шкалы с тем же индикатором, точные значения рН которых установлены электрометрическим методом. Сравнение ведут визуально по интенсивности и оттенку основного цвета. Стандартные буферные растворы готовят из борной кислоты и буры в определенных концентрациях и запаивают их в ампулы из белого стекла, набор которых и составляет стандартную шкалу. Обычно применяют шкалу с интервалом значений  $\text{pH} = 0,05 \dots 0,10$ .

В качестве индикаторов используют растворы крезолового красного, тимолового синего и бромтимолового синего, которые применяют в зависимости от диапазона рН. Первый индикатор наиболее пригоден в интервале 7,6—8,2; второй — 8,2—9,1; а третий применяют при  $\text{pH} < 7,3$ .

Стандартные шкалы выпускают двух видов: для морских и пресных вод. Они отличаются тем, что буферные растворы для морских вод готовят с добавлением хлористого натрия, а для пресных — без него. Поэтому недопустимо использовать шкалу для пресных вод при определении рН морской воды и наоборот.

Нельзя работать со шкалой при ярком солнечном свете, так как индикаторы при этом выцветают. Ящик шкалы в нерабочем состоянии должен быть плотно закрыт, и его следует открывать только на время сравнения окрасок. При соблюдении всех предосторожностей шкалу можно использовать не более 6 месяцев, после чего ее следует заменить.

К недостаткам визуального колориметрического определения рН относятся субъективность цветового восприятия оператора и факторы, связанные с присутствием естественных примесей в пробе морской воды: окислителей, восстановителей, взвешенных и коллоидных частиц, а также наличие у морской воды собственной окраски.

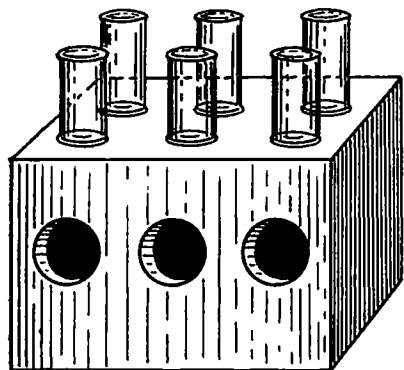
---

<sup>1</sup> Методика колориметрического определения рН метрологически не аттестована.

## 1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

шкала рН ГМ-57. В комплект шкалы входят: набор стандартных буферных растворов, запаянных в ампулы; микропипетки для индикаторов; растворы индикаторов в двух склянках; ящик с гнездами для хранения пробирок с буферными растворами, пипеток, термометра и склянок с индикаторами. К комплекту в отдельной таре приложены запасные растворы индикаторов. Все принадлежности уложены в ящик с гнездами.



На внутренней стороне крышки ящика находится паспорт шкалы с указанием диапазона буферных растворов и индикаторов, объема пробы и количества добавляемого в пробу индикатора;

пробирки — по ГОСТ 10515 для отбора и обработки проб, рав-

Рис. 7. Размещение ампул в компараторе при определении рН окрашенных и мутных морских вод.

ные по диаметру ампулам буферных растворов; они должны быть пронумерованы, иметь хорошо подогнанные пробки и кольцевую черту, соответствующую объему отбираемой пробы;

штатив для пробирок — по ТУ 64—1—2669;

компаратор для колориметрирования в темное время суток (рис. 7);

термометр — по ГОСТ 215;

пластинка молочного стекла (или белый лист плотной бумаги) — для фона.

## 1.3. Отбор проб

Пробы морской воды для определения рН отбирают из батометра непосредственно после отбора пробы для определения растворенного кислорода, наливают их до метки в предварительно дважды промытые исследуемой водой специальные пронумерованные пробирки, имеющие кольцевую черту, и сразу же определяют рН. В том случае, если анализ нельзя провести немедленно, необходимо отобрать пробу сразу же после поднятия батометра, заполнить ею до краев полиэтиленовые бутылки объемом 50—100 мл, сейчас же закрыть их плотной винтовой пробкой и хранить до начала анализа в темноте при низкой температуре. Ни при каких обстоятельствах нельзя задерживать определение рН более чем на 2 ч после взятия пробы.

## 1.4. Проведение анализа

После отбора пробы сразу же приступают к колориметрированию. Для этого в пробирку наливают пробу до черты (обычно 15 мл) и добавляют индикатор в количестве, указанном в паспорте шкалы (обычно 0,5 мл). Пробирку закрывают пробкой и содержимое осторожно перемешивают плавным переворачиванием (не встряхивать, так как это может нарушить равновесие углекислоты). Затем сравнивают окраску пробы с окраской стандартных растворов шкалы. Держа пробирку с пробой за верхний конец, подносят ее к пробиркам шкалы, не вынимая их пока из гнезд. Подобрав визуально эталон, наиболее близкий по интенсивности и оттенку к пробе, его вторично сравнивают с пробой, которую поочередно ставят справа и слева от эталона. Если окраска пробы совпадает с окраской эталона, то значение рН последнего и будет соответствовать значению рН пробы. Если цвет пробирки с пробой занимает визуально определяемое промежуточное значение между двумя эталонами, разность значений рН которых составляет от 0,04 до 0,13 в зависимости от диапазона, то рН пробы будет равно рН одного из этих эталонов плюс или минус (в зависимости от взятого эталона) 0,02—0,06. Например, окраска пробы визуально занимает среднее положение между эталонами с рН = 8,14 и рН = 8,20. Тогда значение рН пробы будет равно  $8,14 + 0,03 = 8,17$  или  $8,20 - 0,03 = 8,17$ . Этот результат записывают в журнал.

В случае желтоватой или мутной морской воды, что нередко бывает в прибрежных и предустьевых районах моря, следует использовать компаратор по схеме, представленной на рис. 7.

Выбирают пробирки шкалы, наиболее близкие по тону окраски к пробе.

Одновременно с найденным значением рН записывают в журнал температуру шкалы по термометру, находящемуся в пробирке с водой, которая хранится в одном из гнезд ящика. Измеряют и записывают температуру пробы в момент определения рН. Температуру воды *in situ* записывают в журнал по показаниям опрокидывающегося термометра.

Для измерения температуры пробы при сравнении окрасок одновременно наполняют две пробирки: одну — для сравнения со шкалой, а другую — для измерения температуры погружением в нее термометра, пропущенного через пробку. Отсчет температуры производят в целых градусах и не вынимая термометра из воды.

## 1.5. Вычисление истинного значения рН

Величина рН зависит от температуры и солености, а при колориметрическом определении также и от температуры буферных растворов. Поэтому истинное значение рН морской воды, изме-

Поправки  $\Delta pH$ , для приведения значений  $pH$  шкалы к  $18^\circ C$ 

$t^\circ C$	Визуально определяемое значение $pH$										
	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	
0	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10	0,11	0,13	0,15	0,16	
2	0,04	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13	0,14	
4	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,09	0,10	0,11	0,12	
6	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,09	0,10	
8	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08	
10	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06	
12	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05	
14	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	
16	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
20	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02	
22	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03	
24	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	
26	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05	
28	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06	
30	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,07	-0,07	-0,07	-0,08	

Примечание. Поправку прибавляют с ее знаком.

\* Температура буферных растворов в момент определения  $pH$ .



ренное колориметрическим методом ( $pH_B$ ), вычисляют по формуле

$$pH_B = pH_{\text{набл}} + \Delta pH_t + \alpha(t_B - t'_w) + \gamma(t_w^e - t_w) + \Delta pH_S,$$

где  $pH_{\text{набл}}$  — непосредственно наблюдаемое значение  $pH$  морской воды при сравнении со шкалой;  $\Delta pH_t$  — поправка для приведения значений  $pH$  шкалы к температуре  $18^\circ\text{C}$  (табл. 3);  $\alpha$  — температурный коэффициент изменения  $pH$  морской воды, соответствующий изменению константы диссоциации индикатора (составляет для крезолового красного 0,009, для тимолового синего 0,008);  $t_B$  — температура буферных растворов;  $t'_w$  — температура пробы в момент определения  $pH$ ;  $\alpha(t_B - t'_w)$  — поправка на разность температур буферных растворов и пробы в момент определения  $pH$  (табл. 4), при вычислении  $pH_B$  ее прибавляют со своим

Таблица 4

Поправки  $\alpha(t_B - t'_w)$  на разность температур буферных растворов и пробы морской воды в момент определения  $pH$

$t_B - t'_w$	Крезоловый* красный	Тимоловый** синий	$t_B - t'_w$	Крезоловый красный	Тимоловый синий
1	0,01	0,01	14	0,13	0,11
2	0,02	0,02	15	0,14	0,12
3	0,03	0,02	16	0,14	0,13
4	0,04	0,03	17	0,15	0,14
5	0,04	0,04	18	0,16	0,14
6	0,05	0,05	19	0,17	0,15
7	0,06	0,06	20	0,18	0,16
8	0,07	0,06	21	0,19	0,17
9	0,08	0,07	22	0,20	0,18
10	0,09	0,08	23	0,21	0,18
11	0,10	0,09	24	0,22	0,19
12	0,11	0,10	25	0,22	0,20
13	0,12	0,10			

Примечание. При вычислении  $pH$  поправку прибавляют с ее знаком, т. е. при  $t_B > t'_w$  она положительна, а при  $t_B < t'_w$  — отрицательна.

\*  $\alpha = 0,009$ .

\*\*  $\alpha = 0,008$ .

знаком;  $\gamma$  — температурный коэффициент изменения  $pH$  морской воды, соответствующий изменению констант диссоциации воды и угольной кислоты (составляет примерно 0,01);  $t_w$  — температура воды на горизонте *in situ*;  $\gamma(t_w^e - t_w)$  — поправка на разность температур в момент определения  $pH$  и в момент отбора пробы (табл. 5); при вычислении  $pH_B$  она вычитается со своим знаком;  $\Delta pH_S$  — солевая поправка (табл. 6).

Поправки  $\gamma (t'_w - t_w)$  на разность температур морской воды в моменты определения рН и взятия пробы (*in situ*)

$t'_w - t_w$	рН										
	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6
1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03
4	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05
5	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06
6	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07
7	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08
8	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10
9	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11
10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12
11	0,09	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13
12	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14
13	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16
14	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17
15	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18
16	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19
17	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20
18	0,15	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22
19	0,16	0,17	0,18	0,18	0,18	0,19	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23
20	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,23	0,24
21	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25
22	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23	0,23	0,24	0,25	0,26	0,26
23	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28
24	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,25	0,25	0,26	0,27	0,28	0,29
25	0,22	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26	0,26	0,28	0,28	0,29	0,30

Принятая в настоящее время величина  $pH_B$  соответствует величине рН, определенной электродметрическим методом.

Когда хотят полностью устранить влияние температуры на величину рН, используют значение  $pH_0$ , которое связано с  $pH_B$  следующим соотношением:

$$pH_0 = pH_B + \gamma t_w,$$

где  $pH_0$  — истинное значение рН морской воды, приведенное к температуре  $0^\circ\text{C}$ ;  $\gamma t_w$  — определяют по табл. 7 и температуре.

При вычислении рН поправку прибавляют с ее знаком, т. е. при  $t'_w > t_w$  ее прибавляют, а при  $t'_w < t_w$  — вычитают.

Пример. Путем визуального сравнения окрасок пробы и стандартного буферного раствора по шкале определено значение  $pH = 7,80$ . Температура шкалы в момент сравнения окрасок  $t_B = 22^\circ\text{C}$ . Температура пробы в момент определения  $t'_w = 12^\circ\text{C}$ . Температура воды *in situ*  $t_w = 8,2^\circ\text{C}$ . Соленость пробы  $S = 34,60\text{‰}$ .

Солевые поправки  $\Delta pH_S$  для индикаторов в морской воде по борно-боратным буферным растворам

S ‰	$\Delta pH_S$	S ‰	$\Delta pH_S$	S ‰	$\Delta pH_S$	S ‰	$\Delta pH_S$
0,2	0,20	8	-0,09	19	-0,20	30	-0,24
0,4	0,18	9	-0,11	20	-0,20	31	-0,25
0,6	0,16	10	-0,12	21	-0,21	32	-0,25
0,8	0,14	11	-0,13	22	-0,21	33	-0,26
1	0,12	12	-0,14	23	-0,22	34	-0,26
2	0,06	13	-0,15	24	-0,22	35	-0,26
3	0,02	14	-0,16	25	-0,23	36	-0,26
4	-0,01	15	-0,17	26	-0,23	37	-0,26
5	-0,04	16	-0,18	27	-0,23	38	-0,26
6	-0,06	17	-0,19	28	-0,24		
7	-0,08	18	-0,19	29	-0,24		

Примечание. Поправку прибавляют с ее знаком.

Таблица 7

Температурный коэффициент  $\gamma$  для различных значений pH морской воды

pH . . .	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1
$\gamma$ . . .	0,0086	0,0090	0,0093	0,0096	0,0100	0,0103
pH . . .	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	
$\gamma$ . . .	0,0106	0,0110	0,0113	0,0116	0,0120	

Первую поправку на соленость  $\Delta pH_S = -0,26$  находят в табл. 6. Вторую поправку для приведения температуры шкалы к  $18^\circ\text{C}$   $\Delta pH_t = -0,01$  находят в табл. 3.

Третью поправку на разность температуры буферного раствора и пробы в момент определения  $\alpha(t_B - t'_w) = 0,09$  находят в табл. 4. Четвертую поправку на разность температур пробы *in situ* и в момент определения  $\gamma(t'_w - t_w) = 0,04$  находят в табл. 5.

Суммируя приведенные поправки и прибавляя полученный результат к значению pH, найденному путем сравнения с буферными растворами шкалы, находят значение  $pH_B$ :

$$pH_B = 7,80 - 0,26 - 0,01 + 0,09 + 0,04 = 7,66.$$

Для получения  $pH_0$  находят поправку  $\gamma$  в табл. 7:

$$t_w = 8,2,$$

$$\gamma = 0,0093,$$

$$pH_0 = 7,66 + (0,0093 \cdot 8,2) = 7,74.$$

## 2. Электрометрический метод

### 2.1. Сущность метода анализа

Электрометрический метод определения рН основан на измерении потенциала элемента, состоящего из двух электродов: индикаторного (стеклянного) и сравнительного (хлорсеребряного или каломельного). Этот метод, как и колориметрический, является сравнительным из-за непостоянства „асимметрического“ потенциала стеклянного электрода, вследствие чего рН-метр необходимо стандартизировать с помощью буферных растворов. Однако этот потенциал линейно зависит от концентрации ионов водорода в растворе в диапазоне значений  $\text{pH} = 1 \dots 10$ .

Электрометрическому определению рН не мешает окраска исследуемой воды, мутность, присутствие окислителей, восстановителей и повышенное содержание солей. По литературным [2, 3] и нашим [1] данным, ошибка, обусловленная влиянием растворенных солей (для значений  $S < 35\%$ ), не превышает  $\pm 0,01 \dots 0,015$  ед. рН.

На величину рН большое влияние оказывает температура, а на глубинах более 1000 м также и гидростатическое давление. С повышением температуры рН уменьшается в результате изменения константы диссоциации воды. Кроме того, эти показатели косвенно влияют на рН, изменяя константу диссоциации угольной кислоты.

Поскольку температура и давление *in situ* отличаются от условий, при которых проводят измерения рН, то полученные их значения не являются корректными без учета соответствующих поправок. Поэтому необходимо искусственно поддерживать температуру пробы, близкой к ее значению в условиях *in situ* [1], что однако трудно выполнить. Более удобным является способ измерения рН при постоянной контролируемой температуре, для чего пробу термостатируют [2]. В этом случае вводят температурную поправку, и тогда формула для вычисления  $\text{pH}_{in situ}$  имеет вид:

$$\text{pH}_{in situ} = \text{pH}_{изм} + k(t_1 - t_2), \quad (1)$$

где  $\text{pH}_{изм}$  — измеренное значение рН при температуре в момент измерения;  $t_1$  — температура исследуемой пробы в момент измерения;  $t_2$  — температура воды *in situ*;  $k$  — температурный коэффициент.

Температурный коэффициент равен  $0,0118$  ед.  $\text{pH}/^\circ\text{C}$  при давлении 1 атм [2]. Эта формула справедлива для всех диапазонов солёности и температуры.

Международные сравнения методов определения рН морской воды показали, что наиболее воспроизводимые и достоверные результаты могут быть получены электрометрическим методом при постоянной и контролируемой температуре в закрытой системе [3], состоящей из термостатированной ячейки с измерительными электродами и теплообменником [2]. Однако этот способ термо-

статирования исследуемой пробы, отличающийся громоздкостью и хрупкостью аппаратного оформления, можно заменить более простым — суховоздушным термостатированием (при  $\Delta t^1$  не более 5—10 °С), либо термостатированием проб в водяном термостате — „водяное“ термостатирование — при большем  $\Delta t$ . Результаты сравнения визуального колориметрического и электрометрического методов определения рН с различными способами термостатирования исследуемой пробы показали отсутствие существенной разницы между ними.

## 2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

- рН-метр любого типа, например «рН-121» с набором измерительных электродов;
- термостат, например ТС-16А;
- колба мерная на 1000 мл — по ГОСТ 1770;
- склянки широкогорлые с притертыми либо резиновыми пробками для отбора и термостатирования проб (диаметр отверстия — 50 мм) — по ГОСТ 25336;
- склянки для стандартных буферных растворов — по ТУ 6—19—6;
- стакан на 50 мл для измерительных электродов — по ГОСТ 25336;
- эксикатор — по ГОСТ 6371;
- сосуд с крышкой для термостатирования проб — по ГОСТ 10565;
- фиксаналы для приготовления буферных растворов с рН = 1,68; 3,56; 4,01; 6,86 и 9,18 (прилагаются к каждому рН-метру);
- калия хлорид, х. ч. — по ГОСТ 4234;
- кислота соляная, ч. д. а. — по ГОСТ 3118.

## 2.3. Отбор проб

Отбор и хранение проб морской воды для определения рН проводят так же, как и в визуально-колориметрическом методе.

## 2.4. Подготовка к анализу

### 2.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

1. *Стандартные буферные растворы* с рН = 1,68; 3,56; 4,01; 6,86 и 9,18 для градуировки стеклянного электрода готовят из прилагаемых к каждому рН-метру фиксаналов на дистиллирован-

<sup>1</sup>  $\Delta t$  — разность между температурами в момент измерения рН и *in situ*.

## Изменение рН стандартных буферных растворов в зависимости от температуры

Температура, °С	рН при 25 °С				
	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
5	1,67	—	4,01	6,95	9,39
10	1,67	—	4,00	6,92	9,33
15	1,67	—	4,00	6,90	9,27
20	1,68	—	4,00	6,88	9,22
25	1,68	3,56	4,01	6,86	9,18
30	1,69	3,55	4,01	6,84	9,14
35	1,69	3,55	4,02	6,84	9,10
40	1,70	3,54	4,03	6,84	9,07

ной воде. Приведенные значения рН рассчитаны для 25 °С. Для других температур они представлены в табл. 8.

2. Раствор хлористого калия насыщенный при 25 °С готовят растворением соли в дистиллированной воде до появления избыточного количества осадка.

3. Раствор соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л готовят из фиксанала в мерной колбе на 1 л.

#### 2.4.2. Стандартизация прибора

Перед началом работы рН-метр настраивают по буферным растворам в соответствии с инструкцией, прилагаемой к прибору. В дальнейшем перед каждой серией определений рН прибор проверяют по стандартным буферным растворам с рН = 6,86 и рН = 9,18. Непременным условием является необходимость проведения стандартизации прибора при температуре, равной или близкой к температуре измерения (термостатирования) пробы в соответствии с данными табл. 8. Разность температур не должна превышать 1 °С.

#### 2.5. Проведение анализа

После стандартизации прибора можно приступать к измерению рН пробы. Как отмечено выше, измерение следует проводить при постоянной контролируемой температуре, для чего термостатируют пробы отобранной воды. Способ термостатирования зависит от величины  $\Delta t$ .

В том случае, когда температура проб *in situ* незначительно отличается от температуры окружающей среды (лаборатории), в которой проводят измерение рН, можно применять способ суховоздушного термостатирования. Отобранные пробы оставляют в темном месте на время, пока температура каждой из них

не станет постоянной и равной температуре окружающей среды ( $t_1$ ). Контролем служит дубликат пробы с минимальной температурой. В склянку с контрольной пробой помещают термометр, по показаниям которого следят за достижением заданной температуры. После этого измеряют рН исследуемой пробы. Измерительные электроды и термометр вставляют в широкогорлую склянку с исследуемой водой. Электроды перед измерением промывают дистиллированной водой, насухо протирают фильтроваль-

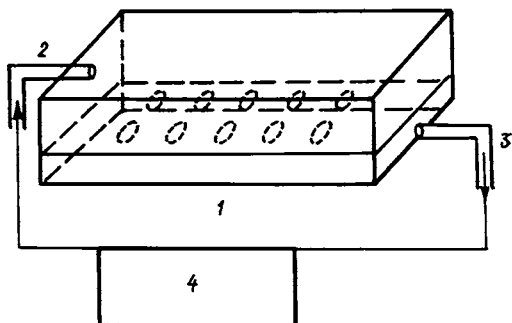


Рис. 8. «Водяное» термостатирование пробы.

1 — сосуд с крышкой; 2, 3 — патрубки для ввода и вывода термостатирующей жидкости; 4 — термостат TC-16A.

ной бумагой и ополаскивают пробой. Измерение можно проводить как при ручном, так и при автоматическом способе термокомпенсации в соответствии с прилагаемой к прибору инструкцией, и, повторяя его до постоянного значения, по формуле (1) рассчитывают значение рН *in situ*.

Между измерениями электроды следует оставлять в морской воде, а при более длительном хранении — в дистиллированной воде или в растворе HCl концентрацией 0,1 моль/л.

В том случае, когда температура проб *in situ* отличается более чем на 5—10 °С от температуры окружающей среды, при которой проводят измерение рН, целесообразно применять «водяное» термостатирование, обеспечивающее более быстрое достижение заданной температуры. Термостатирование этим способом следует проводить в сосуде с крышкой (рис. 8), соединенном посредством патрубков 2 и 3 с термостатом 4. Последний обеспечивает непрерывную подачу термостатирующей жидкости в сосуд 1, снабженный внутренним вкладышем с отверстиями для склянок с исследуемой водой, которые помещают в него сразу же после отбора проб. Уровень термостатирующей жидкости в 1 должен быть максимально высоким.

Температуру проб контролируют с помощью термометра в склянке с контрольной пробой и по достижении ее заданного значения измеряют рН, действительное значение которого затем рассчитывают по формуле (1).

## 2.6. Обработка результатов

### 2.6.1. Вычисление результатов измерений

Формула (1) справедлива только для глубин до 500—1000 м [2], где влияние гидростатического давления незначительно и находится в пределах погрешности измерения рН на отечественных приборах. На глубинах же более 1000 м необходимо уже вводить поправки  $\Delta \text{pH}_p$  на гидростатическое давление, и в этих случаях формула (1) принимает вид

$$\text{pH}_{in situ} = \text{pH}_{изм} + 0,0118 (t_1 - t_2) - \Delta \text{pH}_p. \quad (2)$$

Поправка  $\Delta \text{pH}_p$  рассчитывается по формуле

$$\Delta \text{pH}_p = BZ, \quad (3)$$

где  $B$  находят по табл. 9;  $Z$  — глубина отбора пробы.

Таблица 9

Поправки на давление ( $B$ ) при анализе проб морской воды, отобранных с глубин 1000 м и более

$\text{pH}_{изм}$	$B$	$\text{pH}_{изм}$	$B$
7,5	$35 \cdot 10^{-6}$	8,0	$22 \cdot 10^{-6}$
7,6	$31 \cdot 10^{-6}$	8,1	$21 \cdot 10^{-6}$
7,7	$28 \cdot 10^{-6}$	8,2	$20 \cdot 10^{-6}$
7,8	$25 \cdot 10^{-6}$	8,3	$20 \cdot 10^{-6}$

Пример 1. Проба морской воды имеет  $\text{pH} = 7,95$  при  $t_1 = 25^\circ\text{C}$  и  $t_2 = 5^\circ\text{C}$  на горизонте 80 м.

$$\text{pH}_{in situ} = 7,95 + 0,0118 (25 - 5) = 8,19.$$

Пример 2. Проба морской воды имеет  $\text{pH} = 7,78$  при  $t_1 = 25^\circ\text{C}$  и  $t_2 = 1,86^\circ\text{C}$  на горизонте 7200 м.

$$\text{pH}_{in situ} = 7,78 + 0,0118 \cdot 23,14 - 25 \cdot 10^{-6} \cdot 7200 = 7,87.$$

### 2.6.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО „Исари“ Госстандарта СССР с 1.10 по 31.10.86 г. (табл. 10), настоящая методика электрометрического

Таблица 10

Результаты метрологической аттестации

Диапазон значений рН	Показатель воспроизводимости ( $\epsilon$ ), ед. рН	Показатель правильности ( $\theta$ ), ед. рН	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), ед. рН
7,6—8,3	0,005	0,04	0,04



определения рН морской воды допущена к применению в организациях Росгидромета.

### 3. Требования к квалификации аналитика

Определение рН может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

### 4. Нормы затрат рабочего времени на анализ

4.1. Для анализа 10 проб колориметрическим методом требуется 0,9 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;
- на подготовку посуды, шкалы рН — 0,3 чел.-ч;
- на сравнение окраски с эталонами — 0,2 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 0,1 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,1 чел.-ч.

4.2. Для анализа 10 проб электрометрическим методом требуется 1,6 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;
- на подготовку посуды и растворов — 0,9 чел.-ч;
- на подготовку рН-метра к работе — 0,1 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 0,2 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,2 чел.-ч.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоназдат, 1977, с. 36—48.
2. Chemical methods for use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and guides, No 12. — UNESCO, 1983, p. 2—6.
3. Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et al. (Eds.). — Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 85—97.

## РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

Растворенный в морской воде кислород является одним из важнейших биогидрохимических показателей состояния среды. Он обеспечивает существование водных организмов и определяет интенсивность окислительных процессов в морях и океанах. Несмотря на большой расход, его содержание в поверхностном слое почти всегда близко к 100 %-ному насыщению при данных температуре, солености и давлении. Это связано с тем, что его убыль постоянно восполняется как в результате фотосинтетической деятельности водорослей, главным образом фитопланктона, так и из атмосферы. Последний процесс протекает вследствие стремления концентраций кислорода в атмосфере и поверхностном слое

воды к динамическому равновесию, при нарушении которого кислород поглощается поверхностным слоем океана.

В зоне интенсивного фотосинтеза (в фотическом слое) часто наблюдается значительное пересыщение морской воды кислородом (иногда до 120—125 % и выше). С увеличением глубины его концентрация падает вследствие ослабления фотосинтеза и потребления на окисление органических веществ и дыхание водных организмов, а на некоторых глубинах в верхнем слое его образование и расход примерно одинаковы. Поэтому эти глубины называют слоями компенсации, которые перемещаются по вертикали в зависимости от физико-химических, гидробиологических условий и подводной освещенности; например, зимой они лежат ближе к поверхности. В целом с глубиной дефицит кислорода увеличивается. Растворенный кислород проникает в глубинные слои исключительно за счет вертикальных циркуляций и течений. В некоторых случаях, например при нарушении вертикальной циркуляции или наличии большого количества легко окисляющихся органических веществ, концентрация растворенного кислорода может снизиться до нуля. В таких условиях начинают протекать восстановительные процессы с образованием сероводорода, как это, например, имеет место в Черном море на глубинах ниже 200 м.

В прибрежных водах значительный дефицит кислорода часто связан с их загрязнением органическими веществами (нефтепродуктами, детергентами и др.).

Из вышесказанного ясно, что определение концентрации кислорода в морской воде имеет громадное значение при изучении гидрологического и гидрохимического режимов морей и океанов.

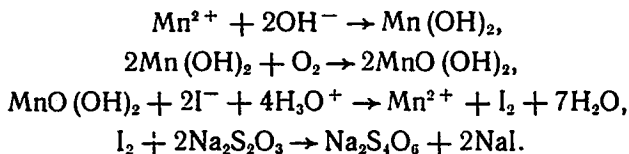
В океанографии растворенный в морской воде кислород определяют обычно по одной из модификаций объемного метода Винклера [1, 2, 4, 6]. Применяют также физико-химические методы: электрохимические, газохроматографический, масс-спектрометрический и газометрический. Широкою известность получил также полярографический метод, позволяющий определять любые концентрации кислорода — от полного насыщения до  $10^{-6}$  г/л. Он дает возможность непрерывно, автоматически и практически мгновенно регистрировать малейшие изменения концентрации растворенного кислорода. Однако физико-химические методы почти не применяются при массовых анализах ввиду своей сложности и используются обычно в научных исследованиях.

В настоящем „Руководстве“ описан модифицированный метод Винклера.

## 1. Сущность метода

Метод основан на окислении кислородом двухвалентного марганца до нерастворимого в воде бурого гидрата четырехвалентного марганца, который, взаимодействуя в кислой среде с ио-

нами иода, окисляет их до свободного иода, количественно определяемого титрованным раствором гипосульфита (тиосульфата) натрия:



Из уравнений видно, что количество выделившегося иода эквивалентно количеству молекулярного кислорода. Минимально определяемая этим методом концентрация кислорода составляет 0,06 мл/л.

Данный метод применим только к морским водам, не содержащим окислителей (например, солей трехвалентного железа) и восстановителей (например, сероводорода). Первые завышают, а вторые занижают фактическое количество растворенного кислорода.

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;

бюретка автоматическая калиброванная на 25 мл — по ГОСТ 20292;

пипетки градуированные на 1; 2 и 5 мл — по ГОСТ 20292;

пипетка автоматическая, калиброванная на 15 мл — по ГОСТ 20292;

пипетка с чертой на 1 мл — по ГОСТ 20292;

колбы мерные, калиброванные на 0,5 и 1,0 л — по ГОСТ 1770;

цилиндры (мензурки) мерные на 0,1; 0,5 и 1,0 л — по ГОСТ 1770;

колбы конические на 0,1; 0,25; 0,5 и 3—5 л — по ГОСТ 25336;

стаканы фарфоровые на 0,5 и 1,0 л — по ГОСТ 9147;

склянки калиброванные для проб с притертыми пробками объемом до 125 мл — по ТУ 6—19—6;

склянки с резиновыми пробками на 0,25 и 0,5 л — по ТУ 6—19—6;

склянки с притертой пробкой и колпаком на 1,0 л — по ТУ 6—19—6;

склянка (бутыль) из темного стекла на 3—5 л — по ТУ 6—19—45;

бюкс диаметром 50 мм — по ГОСТ 25336;

вакуум-эксикатор среднего размера — по ГОСТ 6371;

стекла часовые — по ГОСТ 9284;

трубки осушительные — по ГОСТ 9964;

марганец хлористый, ч. д. а. — по ГОСТ 612 или

марганец сернокислый, ч. д. а. — по ГОСТ 435;  
калий иодистый, х. ч. — по ГОСТ 4232 или  
натрий иодистый, ч. д. а. — по ГОСТ 8422;  
спирт этиловый ректификат высший сорт — по ГОСТ 18300;  
калия гидроксид, о. с. ч. — по ОСТ 6—01—301 или  
натрия гидроксид, х. ч. — по ГОСТ 4328;  
калия иодат, х. ч. — по ГОСТ 4202 или  
калия бииодат, х. ч. — по ГОСТ 8504;  
кислота серная, х. ч. — по ГОСТ 4204;  
крахмал растворимый — по ГОСТ 10163;  
натрий серноватистокислый 5-водный, ч. д. а. — по СТ СЭВ 223.

### 3. Отбор проб

Проба для определения кислорода должна быть первой, взятой из батометра. Для этого после ополаскивания водой из батометра кислородной склянки вместе с резиновой трубкой в свободный конец последней вставляют стеклянную трубку длиной 10 см и опускают ее на дно кислородной склянки. Воду наливают с умеренной скоростью во избежание образования воздушных пузырьков и один объем склянки переливают через ее горло после заполнения. Не закрывая крана батометра, осторожно вынимают трубку из склянки и только тогда закрывают кран. Склянка должна быть заполнена до краев и не иметь пузырьков воздуха на стенках.

Сразу же после заполнения фиксируют растворенный кислород, для чего в склянку вносят последовательно 1 мл хлористого (или сернокислого) марганца и 1 мл щелочного раствора иодистого калия (или натрия). Пипетки с вводимыми реактивами необходимо опускать до половины высоты склянки. После введения реактивов склянку тщательно закрывают пробкой, избегая попадания пузырьков воздуха, и энергично перемешивают образовавшийся осадок 15—20-кратным переворачиванием склянки до равномерного распределения его в воде. Затем склянки с зафиксированными пробами переносят в темное место для отстаивания. В таком состоянии их можно хранить максимум сутки при  $t < 10^\circ\text{C}$ , а при более высокой температуре не более 4 ч.

### 4. Подготовка к анализу

#### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Раствор хлористого (или сернокислого) марганца* готовят растворением 250 г соли в дистиллированной воде в мерной колбе на 0,5 л.

4.1.2. *Для приготовления щелочного раствора иодистого калия (или натрия)* иодида предварительно необходимо очистить от сво-

бодного иода, для чего их промывают охлажденным примерно до 5°C спиртом-ректификатом на фильтровальной воронке при перемешивании стеклянной палочкой до появления почти бесцветной порции промывного спирта. Промытую соль сушат в темноте между листами фильтровальной бумаги в течение суток и хранят в хорошо закрытых банках (склянках) из темного стекла.

Затем готовят:

а) *водный раствор иодистого калия (или иодистого натрия)* растворением в дистиллированной воде 350 г KI (или 392 г NaI·2H<sub>2</sub>O) до объема раствора 300 мл;

б) *водный раствор гидроксида калия (или гидроксида натрия)* растворением 490 г KOH (или 350 г NaOH) соответственно в 360 и 340 мл дистиллированной воды. Взвешивать щелочи следует в фарфоровом стакане (или кружке), куда при помешивании приливают воду.

Полученные растворы иодида и щелочи с любым катионом смешивают и доводят их объем дистиллированной водой до одного литра в мерной колбе. Полученный раствор хранят в склянке с резиновой пробкой.

4.1.3. *Растворы иодата калия или бишодата калия* готовят растворением высушенных при 40°C до постоянной массы и выдержанных в вакуум-эксикаторе в течение трех суток соответственно 0,7134 и 0,6500 г солей в дистиллированной воде в литровой мерной колбе примерно при 20°C.

Если температура помещения отличается от указанного значения на несколько градусов, то мерную колбу с недоведенным до метки раствором выдерживают час в термостате или в сосуде с водой при 20°C и затем раствор доводят до метки дистиллированной водой.

4.1.4. *Раствор серной кислоты 1:4* готовят приливанием небольшими порциями одного объема концентрированной серной кислоты плотностью 1,84 к четырем объемам дистиллированной воды в фарфоровом стакане при помешивании.

4.1.5. *Для приготовления раствора крахмала 0,5 %-ного*, 0,5 г препарата „крахмала растворимого“ встряхивают в 15—20 мл дистиллированной воды. Полученную взвесь постепенно вливают в 85—90 мл кипящей воды и кипятят 1—3 мин до просветления раствора. Его консервируют добавлением 1—2 капель хлороформа.

4.1.6. *Раствор тиосульфата натрия* концентрацией 0,02 моль/л готовят растворением 5,0 г соли в свободной от CO<sub>2</sub> дистиллированной воде<sup>1</sup> в литровой мерной колбе или мерном цилиндре с доведением раствора до метки. Его обязательно консервируют добавлением 3 мл хлороформа и хранят в бутылки из темного стекла с пробкой, снабженной поглотительной трубкой с гранули-

---

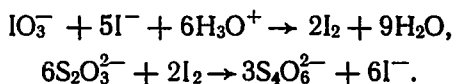
<sup>1</sup> Свободную от CO<sub>2</sub> дистиллированную воду готовят кипячением последней в течение часа. Затем дают ей остыть в той же колбе (обязательно с пробкой, снабженной поглотительной трубкой с калиевой или натриевой щелочью).

рованной калиевой или натриевой щелочью. Одновременно готовят 3—5 л раствора.

#### 4.2. Определение поправочного коэффициента к молярности раствора гипосульфита натрия

Ввиду неустойчивости 0,02 моль/л раствора гипосульфита натрия необходимо периодически определять поправочный коэффициент к его нормальности. Это следует делать ежедневно перед началом титрования при непрерывной работе и перед титрованием каждой серии проб при длительных перерывах.

Поправочный коэффициент находят при титровании ионов иодата (или биодата) в кислом растворе:



Следовательно, один моль иодата эквивалентен шести молям тиосульфата.

В коническую колбу после растворения 1 г KI в 40—50 мл дистиллированной воды вносят 2 мл серной кислоты. Затем автоматической калиброванной пипеткой приливают 15 мл раствора иодата калия концентрацией 0,0033 моль/л (или биодата калия концентрацией 0,0017 моль/л), колбу закрывают, осторожно перемешивают (лучше всего с помощью магнитной мешалки) и после выдерживания раствора в течение минуты приступают к титрованию.

До появления светло-желтой окраски раствора титрование проводят без индикатора, после чего прибавляют 1 мл раствора крахмала и 50 мл дистиллированной воды и продолжают титрование до полного обесцвечивания титруемой жидкости. Опыт повторяют 2—3 раза и, если расхождение в отсчетах бюретки не превышает 0,01 мл, берут среднее арифметическое в качестве конечного результата.

Поправочный коэффициент к нормальности раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$K = a/b,$$

где  $a$  — истинный объем калиброванной пипетки;  $b$  — истинный отсчет калиброванной бюретки.

### 5. Проведение анализа

Титрование проб с зафиксированным кислородом можно начинать только после того, как отстоявшийся осадок будет занимать менее половины высоты кислородной склянки. Склянку открывают, вводят пипеткой 2 мл серной кислоты, не касаясь и не взмучивая осадка, и вновь закрывают. Содержимое склянки

перемешивают до полного растворения осадка. В таком виде пробу можно хранить в темном месте не более 1 ч.

Содержимое склянки количественно переносят в коническую колбу (обязательно сполоснуть склянку небольшим количеством профильтрованной морской или дистиллированной воды и прилить ее к пробе) и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия так же, как и при определении поправочного коэффициента к его нормальности.

## 6. Обработка результатов анализа

Концентрацию кислорода вычисляют:

1) в мл/л по формуле

$$[O_2] = \frac{111,96 \cdot nk}{V - 2}.$$

где  $n$  — истинный отсчет бюретки, мл;  $k$  — поправочный коэффициент к молярности раствора тиосульфата натрия;  $V-2$  — объем склянки (л) за вычетом 2 мл прибавленных реактивов.

Объем кислорода необходимо приводить к температуре  $0^\circ\text{C}$  и давлению 760 мм рт. ст.

При работе с одной и той же кислородной склянкой целесообразно для нее вычислить множитель  $M = 111,96/(V-2)$  и результаты вычислений свести в таблицу. Тогда формула еще больше упростится:

$$[O_2] = MnK.$$

В „Океанографических таблицах“ [3] приведены значения множителя  $M$  для кислородных склянок различных объемов.

2) в процентах состояния насыщения, т. е. процентном отношении найденной концентрации кислорода при определенной солености и температуре *in situ* к максимальной концентрации при той же солености, температуре и 760 мм рт. ст.:

$$[O_2] = ([O_2]/[O_2']) 100 \%,$$

где  $[O_2]$  — найденная концентрация кислорода, мл/л;  $[O_2']$  — концентрация кислорода, растворенного в морской воде при температуре воды *in situ* и солености  $S\text{‰}$  (находят по [5]).

3) мкг-ат/л, при этом  $[O_2] = 89,3$  мкг-ат/мл.

## 7. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО „Исари“ Госстандарта СССР с 1.09 по 25.12.87 (табл. 11) настоящая методика определения кислорода в мор-

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентраций растворенного кислорода, мл/л	Показатель воспроизводимости ( $\sigma$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
От 0,1 мл/л до состояния насыщения	2,22	2,5	3,4

ской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

## 8. Требования к квалификации аналитика

Определение растворенного в воде кислорода может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 9. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 100 проб требуется 22 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 2 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 3,5 чел.-ч;
- на подготовку посуды — 3,2 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 7,5 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 5,8 чел.-ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллова Е. П. К вопросу о методике определения растворенного в морской воде кислорода. — Труды ГОИН, 1975, вып. 127, с. 106—113.
2. Методы гидрохимических исследований океана. — М.: Наука, 1978, с. 133—150.
3. Океанографические таблицы. — Л.: Гидрометеониздат, 1975.
4. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 48—53.
5. Таблицы растворимости кислорода в морской воде. — Л.: Гидрометеониздат, 1976. — 165 с.
6. Chemical methods for use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and guides, No 12. — UNESCO, 1983, p. 6—10.



# РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА<sup>1</sup>

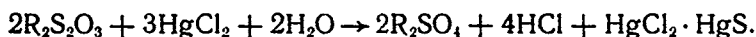
## 1. Сущность метода

В присутствии сероводорода описанный выше иодометрический метод определения кислорода дает значительные погрешности вследствие того, что присутствующий сероводород вступает во взаимодействие с иодом. Поэтому результаты получаются заниженные, а иногда анализ показывает полное отсутствие кислорода, когда в действительности последний еще в определенном количестве находится в воде.

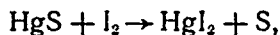
Поэтому при определении растворенного кислорода в присутствии сероводорода вводится дополнительная операция, исключающая влияние сероводорода на результат определения: переводят сероводород и другие восстановленные формы серы, которые могут присутствовать в воде, в сульфидно-хлорную двойную соль ртути  $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{HgS}$ , которая не вступает во взаимодействие с иодом и присутствие которой не влияет на результаты определения [1, 2]. Пробу воды для определения кислорода предварительно обрабатывают раствором хлорной ртути. При этом происходит следующая реакция:



Одновременно со свободным сероводородом при обработке пробы воды хлорной ртутью удаляются и другие восстановленные формы серы, также мешающие точному определению растворенного кислорода, например соли серноватистой кислоты, присутствующие в содержащей свободный сероводород морской воде:



Хлорная ртуть должна вводиться в исследуемую пробу морской воды в избыточном по отношению к растворенному в воде сероводороду количестве. В противном случае образуется сернистая ртуть  $\text{HgS}$ , не связанная в комплекс с хлорной ртутью. Сернистая ртуть, реагируя со свободным иодом

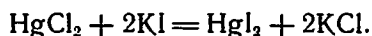


обуславливает заниженные результаты определения растворенного кислорода. Избыток же хлорной ртути, вводимой в пробу, дальнейшему ходу реакций при определении кислорода не мешает. Хлорная ртуть, оставшаяся в избытке после связывания сероводорода и других сернистых соединений, будет вступать в дальнейшем в реакцию с иодистым калием, который при опре-

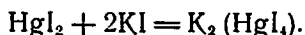
---

<sup>1</sup> Настоящая методика метрологически не аттестована.

делении кислорода вводится в избытке в пробу при фиксации кислорода. Вначале образуется иодная ртуть:



Иодная ртуть реагирует с избытком иодистого калия с образованием комплексной соли:



Комплексное соединение иодной ртути и калия не мешает определению кислорода.

После осаждения сероводорода в виде двойной соли ртути проба обрабатывается, как описано при определении кислорода, в бессероводородной воде.

## **2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы**

При определении растворенного кислорода в присутствии сероводорода необходимы все те приборы, посуда и реактивы, которые применяются при определении кислорода в воде, не содержащей сероводород (см. п. „Растворенный кислород“), и кроме того:

ртуть хлорная любой квалификации;  
натрий хлористый, х. ч.— по ГОСТ 4233.

## **3. Отбор проб, осаждение сероводорода и фиксация кислорода**

Перед отбором пробы и дальнейшей ее обработкой для осаждения сероводорода необходимо убедиться в его наличии в исследуемой пробе путем качественной реакции на сероводород.

Качественная реакция на сероводород производится при помощи свинцовой бумажки, которая при смачивании водой, содержащей сероводород, темнеет, принимая окраску в зависимости от количества сероводорода от желтой до бурой и черной.

Убедившись в наличии сероводорода, приступают к отбору пробы и дальнейшей ее обработке.

Проба отбирается как можно быстрее после подъема батометра, тотчас же после взятия пробы для определения рН. Слянку темного стекла предварительно дважды ополаскивают небольшим количеством воды из батометра и затем через резиновый шланг заполняют водой, как описано в гл. „Растворенный кислород“, и тотчас же прибавляют 1 мл раствора хлорной ртути. Приливая раствор соли ртути, пипетку опускают на 1/3 высоты склянки.

После прибавления раствора хлорной ртути склянку закрывают пробкой так, чтобы под пробкой не оставалось пузырьков

воздуха, затем склянку энергично, полукруговыми движениями кисти руки, переворачивают для перемешивания раствора соли ртути с водой.

После перемешивания склянку осторожно открывают и тотчас же последовательно приливают в нее по 1 мл раствора соли марганца и щелочного раствора иодистого калия, как это описано в гл. „Растворенный кислород“. После приливания реактивов для фиксации кислорода склянку вновь закрывают пробкой и, придерживая последнюю, энергично перемешивают пробу с реактивами. Плотные закрытые склянки с пробками отстаиваются в темном месте. После того как осадок отстоялся и будет занимать не более половины высоты склянки, приступают к дальнейшей обработке пробы.

## 4. Подготовка к анализу

### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

Все растворы реактивов готовят так же, как указано в гл. „Растворенный кислород“.

Кроме того, готовят раствор хлорной ртути в хлористом натрии. Для этого растворяют 0,25 г хлорной ртути и 20 г хлористого натрия в 100 мл дистиллированной воды.

Хлористый натрий понижает растворимость кислорода воздуха в растворе хлорной ртути, что уменьшает возможность внесения в пробу кислорода с реактивом. Кроме того, большая плотность вводимого в пробу воды раствора хлорной ртути обеспечивает лучшее перемешивание и распределение прибавленного реактива во всем объеме пробы.

### 4.2. Меры предосторожности при работе с растворами хлорной ртути

*Хлорная ртуть  $HgCl_2$  (сулема) относится к сильно ядовитым веществам (0,2—0,4 г являются смертельной дозой!). Это требует особого внимания к хранению сулемы и осторожности в обращении с ее растворами. Пипетка, применяемая для раствора хлорной ртути, обязательно должна быть снабжена грушей (резиновый баллончик). Набирать в пипетку раствор хлорной ртути ртом категорически запрещается.*

*Кристаллическая хлорная ртуть и ее растворы не должны храниться с другими реактивами. В береговой лаборатории эти препараты хранятся в сейфе; в судовой — в особом ящике лабораторного стола под замком.*

*Оставлять препараты хлорной ртути после работы на столах с общими реактивами или в незапертом ящике категорически воспрещается. На склянках с хлорной ртутью и с ее растворами должна быть особая этикетка с четкой надписью тушью «Яд».*

## 5. Проведение анализа

Дальнейшая обработка проб производится, как в случае определения кислорода в пробах, не содержащих сероводород. Так как в пробах, содержащих сероводород, концентрация кислорода обычно невелика, то крахмал рекомендуется добавлять непосредственно перед началом титрования.

Оставлять пробы не оттитрованными более трех часов не рекомендуется.

## 6. Обработка результатов анализа

Вычисление результатов определения кислорода в присутствии сероводорода производится так же, как при обычных определениях, с той лишь разницей, что из объема склянки вычитается объем не только прибавленных для фиксации реактивов, но и объем прибавленного раствора хлорной ртути. Форма записи результатов определения остается такой же, как и при обычном определении кислорода, но в примечаниях должна быть оговорка: „проба содержит сероводород“.

## 7. Требования к квалификации аналитика

Определение растворенного в воде кислорода может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 8. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 100 проб требуется 22 чел.-ч, в том числе:  
на взятие проб из батометра — 2 чел.-ч;  
на приготовление растворов реактивов — 3,5 чел.-ч;  
на подготовку посуды — 3,2 чел.-ч;  
на выполнение измерений — 7,5 чел.-ч;  
на выполнение расчетов — 5,8 чел.-ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы гидрохимических исследований океана. — М.: Наука, 1978, с. 150—153.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 63—66.

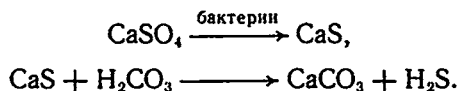
## СЕРОВОДОРОД

Сероводород и сернистые соединения, сульфиды и другие восстановленные формы серы не являются типичными и постоянными компонентами морских вод.

Однако при определенных условиях сероводород и сульфиды могут накапливаться в глубоких слоях моря в значительных количествах. Области с достаточно высоким содержанием сероводорода могут временно образовываться даже на небольших глубинах. Но и временное накопление сероводорода в море нежелательно, так как его появление вызывает гибель морской фауны. Вместе с тем, присутствие сероводорода в морской воде служит характерным показателем определенных гидрологических условий, а также интенсивного потребления растворенного кислорода и наличия большого количества легко окисляющихся веществ различного происхождения.

Основным источником возникновения сероводорода в море служит биохимическое восстановление растворенных сульфатов (процесс десульфатации). Десульфатация в море вызывается жизнедеятельностью особого вида анаэробных десульфатирующих бактерий, которые восстанавливают сульфаты в сульфиды, последние же разлагаются растворенной угольной кислотой до сероводорода.

Схематически этот процесс можно представить следующим образом:



В действительности указанный процесс протекает более сложно, и в сероводородной зоне присутствует не только свободный сероводород, но и другие формы продуктов восстановления сульфатов (сульфиды, гидросульфиты, гипосульфиты и др.).

В гидрохимической практике содержание восстановленных форм соединений серы принято выражать в эквиваленте сероводорода. Лишь в особых специально поставленных исследованиях различные восстановленные формы серы определяются раздельно. Эти определения здесь не рассматриваются.

Вторым источником возникновения сероводорода в море служит анаэробный распад богатых серой белковых органических остатков отмерших организмов. Содержащие серу белки, распадаясь в присутствии достаточного количества растворенного кислорода, окисляются, и содержащаяся в них сера переходит в сульфат-ион. В анаэробных условиях распад серосодержащих белковых веществ ведет к образованию минеральных форм серы, т. е. сероводорода и сульфидов.

Случаи временного возникновения анаэробных условий и связанного с ними накопления сероводорода наблюдаются в Балтий-

ском и Азовском морях, а также в некоторых губах и заливах других морей.

Классическим примером морского бассейна, зараженного сероводородом, является Черное море, где лишь верхний сравнительно тонкий поверхностный слой свободен от сероводорода.

Возникающие в анаэробных условиях сероводород и сульфиды легко окисляются при поступлении растворенного кислорода, например при ветровом перемешивании верхних, хорошо аэрированных слоев воды с глубинными водами, зараженными сероводородом.

Поскольку даже временное накопление сероводорода и сернистых соединений в море имеет существенное значение как показатель загрязнения вод и возможности возникновения замороз морской фауны, наблюдения за его появлением совершенно необходимы при изучении гидрохимического режима моря.

## 1. Объемно-аналитический метод<sup>1</sup>

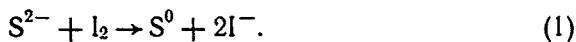
### 1.1. Сущность метода анализа

Сероводород присутствует в морской воде в виде растворенной, слабодиссоциированной сероводородной кислоты  $H_2S$ , а также в виде гидросульфидного  $HS^-$  и сульфидного  $S^{2-}$  ионов.

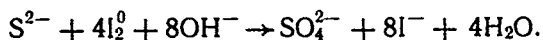
До настоящего времени вопрос о равновесии системы сероводорода и о формах сероводорода в морской воде исследован далеко не достаточно.

Используемый в настоящее время в практике морских исследований метод определения растворенного сероводорода в действительности позволяет определить суммарное содержание сернистых соединений (восстановленные формы серы), выражаемое в эквиваленте сероводорода [1, 2].

Метод количественного определения сероводорода основан на реакции окисления его иодом:



При этом  $S^{2-}$  окисляется до свободной  $S^0$ , а свободный иод переходит в ион  $I^-$ . Количественно эта реакция протекает лишь в кислой среде. В морской воде, обладающей слабощелочной реакцией, окисление иодом  $S^{2-}$  может идти дальше до образования сульфатного иона:



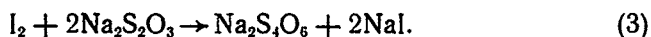
Расход иода при этом окажется выше, чем необходимо для окисления растворенного сероводорода. Чтобы избежать этих ошибок, определение сероводорода ведут в кислой среде. При подкислении ионы  $HS^-$  и  $S^{2-}$  переходят в  $H_2S$ , и, таким образом,

<sup>1</sup> Настоящая методика метрологически не аттестована.

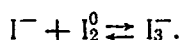
в подкисленной пробе весь содержащийся в морской воде сероводород будет находиться в виде слабодиссоциированной сероводородной кислоты  $H_2S$ .

Для определения сероводорода к точно отмеренному раствору иода известной концентрации, подкисленному соляной кислотой, прибавляют определенное количество исследуемой морской воды. Раствор иода берется в избытке по отношению к ожидаемому содержанию сероводорода. Количество иода, израсходованного на окисление сероводорода, может быть легко определено по разности путем обратного титрования оставшегося иода раствором гипосульфита. Разница между количеством раствора гипосульфита, соответствующим всему количеству взятого для анализа иода, и количеством этого же раствора, затраченным на титрование избытка иода в пробе морской воды, будет эквивалентна содержанию сероводорода в исследуемой пробе.

Реакции между сероводородом и иодом и между иодом и гипосульфитом можно представить следующими уравнениями

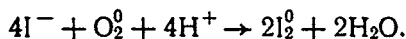


В описываемом методе ошибки обусловлены следующими факторами: во-первых, растворы иода обладают значительной степенью летучести, их не следует оставлять открытыми на воздухе, а необходимо консервировать. Летучесть раствора иода снижают добавлением в него избытка иодида. При этом образуется триодид-ион:



Такие растворы уже значительно менее летучи. Если титрование происходит при температуре ниже  $25^\circ C$  и содержание иодида в растворе иода составляет примерно 4 %, то потеря иода в таких условиях ничтожно мала.

Во-вторых, иодиды в кислой среде окисляются кислородом воздуха:



Для того чтобы избежать этой ошибки, следует, по возможности, подкислять раствор иода, содержащий иодистый калий непосредственно перед самым определением сероводорода и держать раствор в атмосфере углекислого газа.

## 1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

бюретка для титрования — по ГОСТ 20292;

пипетки 2-го класса точности на 1, 2, 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

колбы мерные 2-го класса точности на 200 и 250 мл — по ГОСТ 1770;

колбы конические на 500 мл — по ГОСТ 10394;

трубки стеклянные — по ТУ 25—11—1045;

трубки резиновые — по ГОСТ 5496;

склянки на 500—2000 мл — по ТУ 6—19—6;

баллон со сжатой углекислотой с редуccionным венгилем (возможно использование других источников углекислоты);

калий иодистый, х. ч. — по ГОСТ 4232;

иод кристаллический, ч. — по ГОСТ 4159;

натрий серноватистокиcлый, ч. д. а. — по СТ СЭВ 223;

калий двухромовокиcлый, х. ч. — по ГОСТ 4220;

калий иодноватокиcлый, х. ч. — по ГОСТ 4202;

кислота соляная, х. ч. — по ГОСТ 3118;

крахмал, ч. — по ГОСТ 10163;

натрий углекислый киcлый, ч. д. а. — по ГОСТ 4201.

### 1.3. Отбор проб и фиксация растворенного сероводорода

Заблаговременно до подъема на борт батометров с водой, в которой предполагается произвести определение сероводорода, приступают к подготовке колб для взятия проб воды.

По числу батометров, из которых будут взяты пробы на определение сероводорода, мерные колбы заполняют углекислотой по одному из способов, описанных ниже. После заполнения колб углекислотой калиброванной пипеткой отмеривают в каждую колбу раствор иода в иодистом калии концентрацией 0,01 моль/л. Раствор иода добавляют в избыточном количестве по отношению к растворенному в морской воде сероводороду. Например, для глубинных вод Среднего и Южного Каспия обычно бывает достаточно 1 мл раствора иода, для черноморской воды на глубине до 1000 м — 5 мл, ниже 1000 м — 10 мл. Колбы закрывают пробками до наполнения их морской водой. Колбы с раствором иода следует оберегать от нагревания и солнечного света.

Пробы для определения сероводорода отбирают после взятия проб для определения рН и содержания кислорода. Для этого резиновый шланг батометра промывают содержащейся в нем водой. При этом стеклянную трубку поднимают кверху для того, чтобы вытеснить пузырьки воздуха, которые иногда пристают к стенкам трубки или задерживаются в месте присоединения резинового шланга к крану батометра. После этого, не закрывая крана батометра, шланг зажимают пальцами, а стеклянную трубку, которой шланг оканчивается, опускают в колбу с раствором иода, непосредственно перед этим открытую. По мере заполнения колбы водой трубку постепенно поднимают и одновременно уменьшают скорость поступления воды, сжимая резиновый шланг пальцами; прекращают доступ воды, когда уровень точно достигнет метки на шейке колбы. В этот момент трубка наполнения должна быть выше черты мерной колбы. После заполнения



колбу закрывают пробкой и переносят для дальнейшей обработки к титровальной установке. Жидкость в колбе должна сохранить желтый цвет иода; полное обесцвечивание жидкости по заполнении колбы указывает на недостаточное количество иода, взятого для определения. В этом случае проба должна быть взята повторно с большим количеством раствора иода в пробе.

## 1.4. Подготовка к анализу

### 1.4.1. Требования к посуде, применяемой в анализе

При определении сероводорода применяют тот же раствор гипосульфита (0,02 моль/л), что и при определении кислорода, поэтому следует пользоваться одной и той же бюреткой и титровальной установкой.

Для определения титра гипосульфита применяют ту же пипетку, что и при определении кислорода. Кроме того, необходимо иметь калиброванные пипетки для раствора иода. Мерные колбы используют с пришлифованными стеклянными или парафинированными корковыми пробками, свободно привязанными к каждой колбе. Колбы следует подобрать с приблизительно равными диаметрами шеек. Число колб зависит от числа проб морской воды, отбираемых одновременно для определения сероводорода. Все колбы должны быть пронумерованы.

### 1.4.2. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

1. *Раствор иода в иодистом калии* концентрацией 0,01 моль/л готовят путем растворения 40 г химически чистого иодистого калия в 50 мл дистиллированной воды. В полученный раствор добавляют 2,54 г чистого кристаллического иода. По растворении кристаллов иода общий объем раствора доводят дистиллированной водой до литра. Иодистый калий должен быть испытан на чистоту по методу, описанному в гл. „Растворенный кислород“. Раствор иода хранят в склянке оранжевого стекла или оклеенной черной фотографической бумагой, с хорошо притертой пробкой.

Применение склянок с резиновыми пробками для хранения раствора иода не допускается.

2. *Раствор гипосульфита* концентрацией 0,02 моль/л готовят как описано в гл. „Растворенный кислород“.

3. *Стандартные растворы двуххромовокислого или иодноватокислого калия* применяют те же, что и при определении кислорода.

4. *Иодистый калий* (проверенный на чистоту, см. гл. „Растворенный кислород“).

5. *Раствор соляной кислоты* (1:1) готовят смешением одного объема химически чистой концентрированной соляной кислоты

(плотность 1,19) с равным объемом дистиллированной воды (лить кислоту в воду, но не наоборот!).

6. *Раствор крахмала* применяют тот же, что и при определении кислорода.

7. *Навески по 0,2 г бикарбоната натрия* готовят заблаговременно взвешиванием 0,2 г соли на технических или ручных аптекарских весах и помещают в небольшие конвертики из кальки. Навески бикарбоната необходимы в том случае, если нет возможности пользоваться баллоном со сжатой углекислотой.

### **1.4.3. Определение поправки молярности раствора гипосульфита**

Перед определением сероводорода находят поправочный коэффициент к концентрации 0,02 моль/л раствора гипосульфита и соотношению этого раствора с раствором иода (0,02 моль/л). Определение производят так же, как описано в гл. „Растворенный кислород“. Результаты определения титра раствора гипосульфита со всеми поправками заносят в журнал.

### **1.4.4. Определение соотношения между раствором иода и раствором гипосульфита**

Определение производят в тех же условиях, что и определение сероводорода в морской воде.

Мерную колбу (200 или 250 мл) заполняют углекислотой одним из двух следующих способов:

1. Если имеется баллон со сжатой газообразной углекислотой, то чистую, сполоснутую дистиллированной водой колбу наполняют в течение нескольких секунд углекислотой из баллона. Наполнение производят через стеклянную, опущенную до дна колбы трубку, соединенную с редукционным вентилям баллона резиновым шлангом. Даже при слабой струе газа для наполнения колбы углекислотой достаточно нескольких секунд.

2. Если для заполнения колб углекислотой применяют навески бикарбоната натрия, то поступают следующим образом: в чистую, сполоснутую дистиллированной водой колбу добавляют 2 мл соляной кислоты (1:1), затем всыпают 0,2 г бикарбоната натрия. По растворении навески колба наполняется углекислотой, выделившейся при разложении бикарбоната натрия соляной кислотой.

После заполнения колбы углекислотой в нее добавляют 10 мл раствора иода (0,02 моль/л) и, если наполнение колбы углекислотой производилось из баллона, прибавляют 1 мл разведенной (1:1) соляной кислоты. Колбу тотчас закрывают пробкой. Промывалку, наполненную поверхностной бессероводородной морской водой, соединяют резиновым шлангом со стеклянной трубкой. Наклоняя промывалку с водой, заполняют шланг и трубку водой так, чтобы в них не оставалось пузырьков воздуха. Затем, придерживая резиновый шланг пальцами, опускают стеклянную трубку

в колбу и, покачивая колбу, постепенно заполняют ее водой. По мере заполнения колбы стеклянную трубку поднимают, одновременно уменьшают скорость поступления воды, сжимая шланг пальцами, и осторожно доводят объем воды до метки колбы. Колбу после заполнения закрывают стеклянной пробкой и содержащее перемешивают переворачиванием колбы (придерживая пробку). Содержимое мерной колбы переливают в коническую колбу, и иод титруют гипосульфитом, как это описано в гл. „Растворенный кислород“. При окислении сероводорода иодом выделяется тонкодисперсная сера, титруемая жидкость опалесцирует, принимает слегка желтоватую окраску, поэтому во избежании визуальных ошибок крахмал следует добавлять при отчетливом желтом цвете титруемой жидкости. В противном случае проба может быть легко перетитрована.

В конце титрования часть титруемого раствора переливают в мерную колбу, в которую наливалась бессероводородная морская вода. Мерную колбу ополаскивают раствором и снова сливают в титровальную колбу. Вновь посиневшую жидкость осторожно дотитровывают, после чего производят отсчет по шкале ( $m$ ) бюретки и записывают в журнал (табл. 12).

Если титруемая жидкость не посинела после сливания раствора, которым ополаскивалась мерная колба, то это указывает на то, что проба перетитрована.

Всю операцию по определению отношения раствора иода и гипосульфита производят дважды. Расхождения результатов параллельных определений не должны превышать 0,05—0,1 мл.

### 1.5. Проведение анализа

Титрование проб следует производить непосредственно после взятия пробы. Длительное стояние проб ведет к потерям иода и дает значительные погрешности.

Для титрования пробу переливают из мерной колбы в коническую и титруют раствором гипосульфита, как это описано выше, при определении соотношения растворов иода и гипосульфита. Результат отсчета по шкале бюретки записывают в журнал (см. табл. 12).

### 1.6. Обработка результатов

Содержание сероводорода в морской воде принято выражать в миллилитрах газообразного  $H_2S$  (приведенного к  $t = 0^\circ C$  и  $P = 760$  мм рт. ст.) в литре воды.

Из уравнений реакции между иодом и сероводородом (2) и между иодом и гипосульфитом (3) следует, что 1 г/моль сероводорода соответствует 2 г/моль гипосульфита. Относительная молекулярная масса сероводорода равна 34,08, а масса 1 мл при  $0^\circ C$  и 760 мм рт. ст. составляет 1,5393 мг. Исходя из этих соот-

Форма журнала для записи результатов определения  $H_2S$

Установка титра раствора гипосульфита: дата 5.01.89 г., время 11.00, стандарт  $KIO_3$ . Молярная концентрация стандарта 0,02 моль/л. Объем пипетки (марка) 10,00 мл, поправка 0,03, истинный объем 10,03. Расход гипосульфита при установке титра на 10,03 мл стандарта — ...

Поправка раствора гипосульфита  $K = 0,985$

Отсчеты  
I. 10,14  
II. 10,18

Среднее значение  
отсчет... 10,16  
поправка... 0,02  
исправленный отсчет... 10,18

Определение соотношения растворов гипосульфита и иода

Отсчет по бюретке  $m \dots 9,95$   
Поправка  $\Delta \dots 0,03$   
Исправленный отсчет  $n \dots 9,98$

№ п/п	№ станции	Дата и время	Горизонт, м	№ колбы	Объем колбы, V	V-d	Кoeffициент A	Отсчет бюретки $n_1$	Поправка на бюретку $\Delta$	Исправленный отсчет $n$	m-n	MK $\times (m-n)$ , [H <sub>2</sub> S] мл/л	
1	26	5.01.89 г. 9.00	1000		250	237,97	0,929	6,83	+0,03	6,86	3,12	0,915	2,85

ношений, содержание сероводорода (мл/л) вычисляют по формуле

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{34 (m - n) \text{MK} \cdot 1000}{2 (V - d) \cdot 1,5393}, \quad (4)$$

где 34 — приближенное значение относительной молекулярной массы сероводорода;  $m$  — объем раствора гипосульфита, затраченного на титрование иода при определении соотношения растворов иода и гипосульфита, мл;  $n$  — объем раствора гипосульфита, затраченного на титрование пробы, мл;  $M$  — молярная концентрация раствора гипосульфита;  $K$  — поправочный коэффициент раствора гипосульфита;  $V$  — объем колбы;  $d$  — объем добавленных в колбу реактивов (раствора иода, соляной кислоты).

Если при определении всегда применяется раствор гипосульфита концентрацией 0,02 моль/л, то формула (4) может быть упрощена.

Поскольку

$$\frac{17 \cdot 0,02 \cdot 1000}{1,5393} = 221,0,$$

тогда

$$[\text{H}_2\text{S}] = \frac{221 (m - n) K}{V - d}. \quad (5)$$

Если для определения  $\text{H}_2\text{S}$  применяются одни и те же колбы и одно и то же количество вводимых в колбу реактивов, целесообразно для каждой колбы вычислить коэффициент

$$A = 221,0 / (V - d),$$

а значения коэффициента  $A$  для каждой серии колб свести в особую таблицу; тогда содержание сероводорода (мл/л) составит

$$[\text{H}_2\text{S}] = A (m - n) K. \quad (6)$$

Пример.

1. При определении титра гипосульфита найдено, что на 10,03 мл (истинный объем пипетки) стандартного раствора иода калия  $\text{KIO}_3$  концентрацией 0,0033 моль/л израсходовано 10,18 мл раствора гипосульфита. (Среднее из двух определений с учетом поправки бюретки:  $b_1 = 10,14$ ;  $b_2 = 10,18$ ;  $b_{\text{ср}} = 10,16$ . Соответствующая поправка бюретки 0,02, тогда  $b = 10,18$ ). Тогда молярная концентрация раствора гипосульфита

$$M = \frac{0,00333 \cdot 10,03 \cdot 6}{10,18} = 0,02 \cdot 0,985,$$

где  $K = 0,985$ , 6 — стехиометрический коэффициент реакции.

2. При нахождении соотношения между растворами иода и гипосульфита взято 10,03 мл раствора иода и 2 мл раствора соляной кислоты. На титрование этого объема иода израсходовано 9,98 мл (с учетом поправки на калибровку бюретки) раствора гипосульфита концентрацией 0,02 моль/л. Для определения применялась колба емкостью 250 мл.

3. При определении сероводорода в пробе взяты те же объемы иода и соляной кислоты. На титрование иода, оставшегося после окисления сероводорода, израсходовано 6,86 мл раствора гипосульфита концентрацией 0,02 моль/л (с учетом поправки на калибрацию бюретки).

4. Подставляя эти значения в формулу (5), находим:

$$\frac{221 \cdot (9,98 - 6,86) \cdot 0,985}{250 - (10,03 + 2,0)} = 2,85 \text{ (мл/л)}. \quad (7)$$

5. Если предварительно вычислено значение

$$A = \frac{221}{250 - (10,03 + 2,0)} = 0,929, \quad (8)$$

то содержание сероводорода составит

$$0,929 (9,98 - 6,86) 0,985 = 2,85 \text{ (мл/л)}.$$

Очевидно, что вычисление по формуле (8) проще и занимает меньше времени, что имеет существенное значение при обработке результатов наблюдений в экспедиционных условиях — на борту судна.

Содержание сероводорода вычисляют с точностью до двух десятичных знаков. Результаты определений и вычислений заносят в журнал (см. табл. 12).

### 1.7. Требования к квалификации аналитика

Определения сероводорода может проводить техник или старший техник-химик, знакомый с основами объемного химического анализа.

### 1.8. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 100 проб требуется 22 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 2,0 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов — 3,5 чел.-ч;

на подготовку посуды — 3,2 чел.-ч;

на выполнение измерений — 7,5 чел.-ч;

на выполнение расчетов — 5,8 чел.-ч.

## 2. Колориметрический метод<sup>1</sup>

### 2.1. Сущность метода анализа

Метод основан на реакции сульфид-ионов подкисленной пробы морской воды с N, N-диметил-*n*-фенилендиамином (диамином) в присутствии ионов железа (III) как катализатора. В процессе реакций окисления и замещения происходит количественное включение сульфидной серы в гетероцикл красителя — метиленового

<sup>1</sup> Настоящая методика метрологически не аттестована.

синего. Полученные окрашенные пробы колориметрируют относительно холостой пробы при длине волны 670 нм в 1-, 5- или 10-сантиметровых кюветах, в зависимости от концентраций сероводорода [1, 3, 4].

## 2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:  
спектрофотометр, позволяющий производить измерения при длине волны 670 нм — по ТУ 3—3—1314;  
или фотометр с фильтром, близким к 670 нм — по ТУ 3—3—748;  
батометр пластмассовый или стеклянный ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;  
пипетки автоматические — по ГОСТ 20292;  
цилиндры Несслера — по ТУ 25—11—1023;  
колба круглодонная одnogорлая на 1 л — по ГОСТ 10394;  
колбы мерные на 0,5 и 1,0 л — по ГОСТ 1770;  
бюксы диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 7148;  
плитка электрическая бытовая — по ТУ 92—208;  
пипетки с делениями — по ГОСТ 20292;  
N, N-диметил-*n*-фенилендиамин дигидрохлорид, ч. д. а.— по ТУ 6—09—1903;  
железо хлорное, ч. д. а.— по ГОСТ 4147;  
кислота серная, х. ч.— по ГОСТ 4204;  
натрий сернистый, ч. д. а.— по ГОСТ 2053;  
натрий серноватистоокислый, ч. д. а.— по СТ СЭВ 223;  
калий иодноватокислый, х. ч.— по ГОСТ 4202;  
калий иодистый, х. ч.— по ГОСТ 4232;  
крахмал, ч.— по ГОСТ 10163;  
спирт изобутиловый, ч.— по ГОСТ 6016;  
спирт этиловый, х. ч.— по ТУ 6—09—1710;  
кислота соляная, х. ч.— по ГОСТ 3118;  
азот газообразный, ос. ч.— по ГОСТ 9293.

## 2.3. Отбор проб

Пробы морской воды на сероводород отбирают пластмассовым батометром сразу после отбора проб на кислород. Хранение проб не допускается.

## 2.4. Подготовка к анализу

### 2.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

1. Раствор N, N-диметил-*n*-фенилендиамина готовят раствором 1 г реактива в 500 мл соляной кислоты концентрацией 6 моль/л.

2. *Раствор соляной кислоты* (6 моль/л) готовят разбавлением концентрированной соляной кислоты (37 %, плотность 1,19 г/см<sup>3</sup>) равным объемом дистиллированной воды.

3. *Раствор хлорного железа* готовят растворением 8 г соли в соляной кислоте концентрацией 6 моль/л с последующим доведением объема до 500 мл.

4. *Бескислородную воду* получают кипячением в течение 30 мин дистиллированной воды. В процессе кипячения через воду продувают газообразный азот. После охлаждения воду постоянно продувают азотом, в течение всего времени, пока вода необходима для приготовления градуировочных растворов.

5. *Раствор серной кислоты* (1 : 4) готовят добавлением 1 объема кислоты к 4 объемам воды.

6. *Основной раствор сульфида натрия* готовят растворением навесок (0,750 г) Na<sub>2</sub>S в бескислородной воде и доведением объема до 1000 мл в мерной колбе. Полученный раствор содержит около 3,12 мкмоль/мл сульфид-иона. Перед взвешиванием кристаллы сульфида натрия быстро промывают дистиллированной водой, высушивают на фильтровальной бумаге и хранят в герметически закрытых бюксах.

7. *Рабочий раствор сульфида натрия* с концентрацией около 0,156 мкмоль/мл S<sup>2-</sup> готовят разбавлением 25 мл основного раствора сульфида натрия бескислородной водой до 500 мл. Раствор устойчив 15—30 мин.

8. *Раствор тиосульфата натрия* концентрацией 0,02 моль/л готовят растворением 5 г тиосульфата натрия в 1000 мл дистиллированной воды. Для стабилизации раствора добавляют 5 мл изобутилового спирта.

9. *Раствор иодата калия* готовят растворением 1,1891 г соли, высушенной в течение часа при 180 °С, в 1000 мл дистиллированной воды.

10. *Иодистый калий* очищают от свободного иода промыванием соли спиртом до появления бесцветной порции спирта.

11. *Раствор крахмала* готовят растворением 1 г крахмала в 100 мл дистиллированной воды.

#### **2.4.2. Стандартизация раствора тиосульфата натрия**

Вследствие неустойчивости раствора тиосульфата натрия необходимо периодически определять поправочный коэффициент для его концентрации.

В коническую колбу после растворения 1 г иодида калия в 40—50 мл дистиллированной воды вносят 2 мл серной кислоты. Затем пипеткой прибавляют 15 мл раствора иодата калия, концентрацией 0,02 моль/л, колбу закрывают, перемешивают и после выдерживания раствора в течение минуты приступают к титрованию. До появления светложелтой окраски раствора титрование проводят без индикатора, затем прибавляют 1 мл раствора крахмала и 50 мл дистиллированной воды и продолжают титро-



вание до полного обесцвечивания раствора. Опыт повторяют 2—3 раза.

Поправочный коэффициент для концентрации раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$K = a/b,$$

где  $a$  — истинный объем калиброванной пипетки;  $b$  — истинный отсчет на калиброванной бюретке.

### **2.4.3. Стандартизация рабочего раствора сульфида натрия**

Операция проводится в течение нескольких минут после приготовления рабочего раствора и одновременно с приготовлением градуировочных растворов для фотометрирования.

В шесть колб с притертыми пробками приливают по 10 мл дистиллированной воды и добавляют по 1—2 г иодида калия. В каждую колбу добавляют 10,00 мл раствора иодата и 1,0 мл серной кислоты. Затем в три колбы вносят по 50 мл рабочего раствора сульфида, а в остальные — по 50 мл дистиллированной воды. Выдерживают все колбы в прохладном месте, а затем титруют содержимое колб раствором тиосульфата, используя в качестве индикатора крахмал.

Расчет проводят по формуле

$$\frac{221,40 \cdot M(A - B)}{22,14 \cdot 0,02 \cdot 50} = 10 \cdot M(A - B),$$

где  $A$  — среднее значение, полученное по результатам трех титрований проб без добавки сульфид-иона, мл;  $B$  — среднее значение, полученное по результатам трех титрований проб с добавкой сульфид-иона, мл;  $M$  — концентрация раствора тиосульфата, моль/л.

Расхождение между результатами трех титрований не должно превышать 0,05 мл.

### **2.4.4. Фотометрирование градуировочных растворов**

Из рабочего раствора готовят серию градуировочных растворов. Для этого в мерные колбы на 100 мл добавляют следующие объемы рабочего раствора: 0; 4; 8; 12; 16; 20 мл, получая таким образом растворы с концентрациями сульфид-иона 0,0; 6,3; 12,5; 18,7; 25,0 и 31,2 мкмоль/л, в том случае, если рабочий раствор сульфид-иона имеет концентрацию точно 0,156 мкмоль/мл. Поэтому полученные концентрации градуировочных растворов должны быть скорректированы с учетом истинной концентрации рабочего раствора сульфид-иона, определенной титрованием.

Затем колбы заполняют бескислородной водой до отметки 100 мл. С помощью автоматической пипетки в каждую колбу вносят по 1 мл раствора диамина и хлорного железа и содержимое тщательно перемешивают. Через 60 мин измеряют оптические

плотности растворов относительно холостой пробы (бескислородная вода с реактивами) при длине волны 670 нм в 1-, 5- или 10-сантиметровых кюветах. По полученным результатам строят градуировочные графики для каждого вида кювет. Градуировочный график представляет собой прямую линию, проходящую через начало координат.

При анализе более высоких концентраций начиная с 40—50 мкмоль/л градуировочный график отклоняется от прямой. Точка отклонения графика от прямой зависит от качества раствора N, N-диметил-*n*-фенилендиамина.

## 2.5. Проведение анализа

Пробы на сероводород отбираются аналогично пробам на кислород. Сразу после отбора в пробы добавляют по 1 мл растворов диамина и хлорного железа — предпочтительно автоматическими пипетками. Закрывают склянки пробками и тщательно перемешивают растворы. Голубая окраска начинает проявляться через несколько минут, и к фотометрированию проб можно приступить через 30 мин. Однако, если пробы содержат высокие концентрации сероводорода, то для полного окрашивания необходимо 60 мин. Окраска устойчива по меньшей мере в течение 24 ч, ее интенсивность измеряют относительно дистиллированной воды (или, если необходимо при низких концентрациях сероводорода, относительно фона реактивов) при длине волны 670 нм, используя 1-, 5- или 10-сантиметровые кюветы.

Если пробы содержат более 100 мкмоль/л сероводорода, их следует разбавить перед анализом. При этом нужный объем пробы помещают в мерную колбу, содержащую бескислородную воду. Носик пипетки следует погрузить ниже поверхности воды. Затем объем доводят до метки бескислородной водой. Вводят необходимые реактивы и пробу тщательно перемешивают. При расчете результатов анализа необходимо учесть фактор разбавления.

Иногда может возникнуть необходимость компенсировать оптическую плотность применяемых реактивов. Фон реактивов получают, добавляя их к фильтрованной поверхностной морской воде и измеряя оптическую плотность относительно той же морской воды без реактивов. Полученные значения не должны превышать 0,5 в 10-сантиметровой кювете (желательно, чтобы они были ниже 0,25). Обычно фон реактивов незначителен, даже если используют окрашенный раствор диамина.

Примечание. Трудно приготовить стандартный раствор сульфида с достаточной степенью точности. Таким образом в анализе появляется систематическая ошибка. В описываемом методе эта ошибка ниже 2 %.

## 2.6. Обработка результатов

Для рутинного анализа используют калибровочный фактор. Для этого с помощью градуировочного графика по измеренному значению оптической плотности (например, 0,500) находят соответствующее значение концентрации (например, 20,2 мкмоль/л) и рассчитывают фактор  $F$  для данной кюветы, которую затем используют для измерений:

$$F = \frac{20,2}{0,500}, \text{ т. е. } F = 40,4.$$

Затем получают концентрацию в пробе (мкмоль/л), умножая оптическую плотность пробы на значение  $F$ .

Примечание. Трудно достать реактив диамина, который был бы в большей или меньшей степени окрашен. Однако это не влияет на результаты. Исследования, проведенные с коричневым реактивом диамина годичной давности, дали результаты, лишь незначительно отличающиеся от полученных со свежеприготовленным раствором диамина.

## 2.7. Требования к квалификации аналитика

Анализ может выполнять химик-аналитик, знакомый с основами объемного химического анализа и с правилами эксплуатации приборов, применяемых в данной методике.

## 2.8. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 100 проб требуется 22,2 чел.-ч, в том числе:  
на взятие проб из батометра — 2,5 чел.-ч;  
на подготовку посуды — 3,2 чел.-ч;  
на приготовление растворов реактивов — 3,5 чел.-ч;  
на подготовку спектрофотометра к работе — 1 чел.-ч;  
на выполнение измерений — 10 чел.-ч;  
на выполнение расчетов — 2 чел.-ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы гидрохимических исследований океана. — М.: Наука, 1978, с. 153—163.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 54—63.
3. Chemical methods for use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and guides, No 12. — UNESCO, 1983, p. 11—16.
4. Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et al. (Eds.). — Verlag Chemie, Weinheim, 1983, p. 73—80.

# ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Биогенные вещества (фосфаты, нитраты, нитриты, аммонийный азот, кремний) являются важнейшими ингредиентами природных вод. В устьевых областях рек в большинстве случаев наблюдаются повышенные концентрации этих веществ, что вызывает интенсивное развитие фитопланктона.

Для определения биогенных веществ в природных водах применяют фотометрические методы [1, 2]. Практика показывает, что при анализе распресненных вод морских устьевых областей рек с высоким содержанием взвешенных частиц минерального и органического происхождения, удовлетворительной воспроизводимости результатов определения биогенных веществ можно достигнуть только при условии предварительного фильтрования проб для отделения взвеси. В открытых частях эпиконтинентальных морей, где содержание взвешенных частиц незначительно, фильтрование проб можно не производить.

## 1. Средства измерения, оборудование, материалы и реактивы

1.1. При определении фосфатов и общего фосфора в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью до 7‰ применяются средства измерения, оборудование и материалы, указанные в [1] и [2].

1.2. При определении кремния и аммонийного азота в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью выше 7‰ применяются средства измерения, оборудование и материалы, указанные в [1].

## 2. Отбор проб

Пробы воды отбирают металлическими батометрами БМ-48 и сразу же фильтруют через ядерный или мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм с применением фильтровальной установки любого типа, например так, как указано в [1] в п. «Определение хлорофилла и феофитина». Прозрачные пробы не фильтруют. Пробы воды не консервируют, анализ необходимо производить по возможности сразу после отбора. Допускаемые сроки хранения проб указаны в [1].

### 3. Подготовка к анализу и проведение анализа

3.1. Подготовительные операции и ход определения фосфатов и общего фосфора в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью до 7‰ производятся так, как указано в [1] и [2].

3.2. Подготовительные операции и определение кремния и аммонийного азота в распресненных водах любой солености, а также нитритов и нитратов в водах с соленостью выше 7‰ производятся так, как указано в [1].

### 4. Общие требования к обеспечению точности определений

При определении низких концентраций фосфатов и нитритов рекомендуется применять кюветы длиной 100 мм. Лучшие результаты могут быть достигнуты при применении спектрофотометра (типа СФ-4А, СФ-16, СФ-26, СФ-46, «Спекол» и др.). В судовых условиях удобнее пользоваться фотоэлектроколориметрами с цифровой шкалой (ФЭК, КФК) или спектрофотометром «Спекол». Работать с кюветами меньшей длины можно, начиная с концентраций фосфатов выше 10 мкг/л, нитритов (и соответственно нитратов) — выше 4,9 мкг/л.

Несоблюдение указанных требований приводит к резкому ухудшению точности определений.

Кроме того, как указано выше, пробы распресненных вод, отобранных в устьевых областях рек, должны быть предварительно отфильтрованы для отделения взвеси.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеонздат, 1977. — 208 с.
2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л.: Гидрометеонздат, 1977. — 540 с.

### ФОСФАТЫ

Фосфор относится к числу физиологически важных элементов, необходимых водорослям для построения клетки. Его содержание в морских водах является определяющим фактором их продуктивности. В ряде случаев чрезмерно высокие концентрации фосфора в морской воде могут служить показателем их загрязненности коммунально-бытовыми сточными водами.

Наиболее чувствительным методом определения фосфора в виде фосфата является колориметрический метод, основанный

на образовании молибденовой гетерополисини. Этот метод широко применяется в различных областях науки и, в частности, в гидрохимии. Из форм неорганического фосфора, существующих в морской воде, данным методом можно определить лишь фосфор, входящий в состав солей ортофосфорной кислоты.

## 1. Сущность метода анализа

Хотя особенности химической реакции, положенной в основу метода, не вполне изучены, выполнение анализа не является сложным: раствор молибдата добавляют к фосфату при определенных кислотных условиях, при которых образуется желтая фосфорно-молибденовая гетерополикислота, восстанавливаемая затем до гетерополисини. В качестве восстановителей применяют двуххлористое олово, аскорбиновую кислоту, гидразинсульфат и другие соединения.

В химической океанографии ранее в качестве восстановителя использовалось двуххлористое олово. Методы с применением  $SnCl_2$  наиболее чувствительны, но требуют измерения оптической плотности растворов только через строго определенное время после прибавления этого реактива вследствие неустойчивости окраски. На развитие и устойчивость окраски в данном случае большое влияние оказывает температура и соленость исследуемой пробы морской воды. Все это создает дополнительные трудности при ее анализе.

В настоящее время по рекомендации Международного совета по изучению морей во многих странах для определения фосфора применяется метод Морфи и Райли [5] с использованием аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя. Окраска водных растворов восстановленных гетерополикислот при применении этого реагента несколько слабее, чем в случае восстановления двуххлористым оловом, однако они устойчивы в течение длительного времени и, кроме того, практически не зависят от температуры и солености морской воды. Для ускорения реакции в качестве катализатора применяется антимонилтартрат калия (калий сурьмяновиннокислый).

В основу настоящей прописи положен модифицированный метод Морфи и Райли [1—4].

При изучении баланса фосфора в море, а также при анализе проб морской воды с заметной взвесью, пробы необходимо отфильтровать так, как это описано в гл. «Общий фосфор».

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются: фотоэлектроколориметр (КФК-3, ФЭК-60) или спектрофотометр универсальный любого типа с кюветами длиной 100 мм;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;  
набор сит на 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 м — по ТУ 25—06—1250;  
шланг полиэтиленовый или полихлорвиниловый, внутренний диаметр 4—6 мм — по ТУ 64—2—253;  
колбы мерные с притертыми пробками на 50 мл или цилиндры Неслера — по ГОСТ 1770;  
колба мерная с притертой пробкой на 1 л — по ГОСТ 1770;  
колба мерная с притертой пробкой на 100 мл (для приготовления рабочего стандартного раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) — по ГОСТ 1770;  
ионообменная колонка (длина 60 см, внутренний диаметр 16 мм);  
микробюретка на 2—5 мл — по ГОСТ 20292;  
пипетки градуированные на 1; 5 мл — по ГОСТ 20292;  
цилиндры мерные на 250; 500 мл — по ГОСТ 1770;  
стакан термостойкий на 500 мл — по ГОСТ 25336;  
склянки для реактивов на 250; 500 и 1000 мл — по ТУ 25—11—1058;  
калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч. — по ГОСТ 4198;  
аммоний молибденовокислый, ч. д. а. — по ГОСТ 3765;  
кислота серная, х. ч. — по ГОСТ 4204;  
калий сурьмяновиннокислый, ч. — по ТУ 6—09—803;  
кислота аскорбиновая, фарм. — по ГФ X ст. 6;  
катионит КУ-2 — по ГОСТ 20298 (или другой равноценный);  
анионит ЭДЭ-10п — по ГОСТ 13504 (или другой равноценный).

### 3. Отбор проб

Склянку для отбора проб заполняют морской водой из батометра после двухкратного ополаскивания этой водой склянки и пробки. Номер проб (склянок) записывают в журнал. Склянки переносят в лабораторию и воду оставляют стоять некоторое время для приобретения комнатной температуры.

Анализ проб должен производиться не позднее шести часов после отбора, так как при более длительном хранении возможен распад органического вещества планктона и переход органического фосфора в минеральный, что может вызвать значительные погрешности.

### 4. Подготовка к анализу

#### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. Для получения очищенной воды последовательно пропускают дистиллированную воду через две колонки, наполненными смолами КУ-2 и ЭДЭ-10п. Подготовка ионообменных колонок

производится так же, как при определении в морской воде общей растворенной ртути.

4.1.2. *Все реактивы*, основной и рабочий стандартные растворы готовятся на очищенной воде. При этом применяется вода, полученная ионообменным способом в день приготовления растворов.

4.1.3. *Раствор аммония молибденовокислого* готовят растворением 15 г соли в 500 мл очищенной воды. Раствор хранят в темной склянке.

4.1.4. *Раствор серной кислоты* готовят растворением 140 мл серной кислоты концентрацией 18 моль/л (плотность 1,84) в 900 мл очищенной воды.

4.1.5. *Для приготовления раствора калия сурьмяновиннокислого навеску 0,34 г* растворяют в 250 мл очищенной воды.

4.1.6. *Раствор аскорбиновой кислоты* готовят растворением 13,5 г препарата в 250 мл очищенной воды<sup>1</sup>. Хранить в темной склянке в темноте. Раствор устойчив не менее двух недель при хранении при комнатной температуре и до месяца при хранении в холодильнике.

4.1.7. *Смешанный реактив* готовят, сливая в один сосуд 100 мл раствора молибдата аммония, 250 мл раствора серной кислоты и 50 мл раствора калия сурьмяновиннокислого. Смесь тщательно перемешивают. Реактив устойчив в течение 2—3 мес.

## 4.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

Каждый раз после приготовления свежих растворов реактивов необходимо определить их загрязненность фосфором. Для этого измеряют оптическую плотность очищенной воды с реактивами относительно очищенной воды без реактивов. Находят измеренное значение оптической плотности на градуировочном графике и получают значение, характеризующее загрязненность реактивов (мкг/л). Градуировочный график должен быть построен по результатам измерения оптических плотностей стандартных растворов, приготовленных на очищенной воде.<sup>2</sup>

## 5. Проведение анализа

### 5.1. Схема проведения анализа

Пробу воды наливают в цилиндр Несслера до метки (50 мл). Цилиндр и пробу к нему предварительно дважды ополаскивают исследуемой морской водой. В каждый цилиндр к исследуемой пробе прибавляют 4 мл смешанного реактива и 1 мл раствора аскорбиновой кислоты. Растворы тщательно перемешивают и че-

<sup>1</sup> Нельзя пользоваться препаратом аскорбиновой кислоты, приобретенным в аптеке, так как он нередко содержит сахар или глюкозу.

<sup>2</sup> Градуировочный график, построенный по результатам измерения оптических плотностей стандартных растворов, приготовленных на не очищенной от фосфора воде, для этой цели не пригоден.



рез 10 мин измеряют их оптическую плотность в кюветах длиной 100 мм на спектрофотометре при длине волны 882 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре, наиболее близком к этой длине волны (например, для ФЭК-60 светофильтр № 8), с кюветой сравнения, наполненной исследуемой морской водой без реактивов. Следует иметь в виду, что окраска растворов устойчива не менее трех часов и, следовательно, после введения реактивов измерение оптических плотностей, если этого потребуют обстоятельства, можно производить не сразу.

## 5.2. Холостое определение

Для выполнения холостого определения к 50 мл воды, на которой готовят стандартные растворы (т. е. очищенной или морской), добавляют 4 мл смешанного реактива и 1 мл раствора аскорбиновой кислоты. Холостое определение проводят перед построением градуировочного графика и повторяют для каждой новой партии реактивов.

## 6. Подготовка средств измерений к работе

### 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Для приготовления основного стандартного раствора однозамещенного фосфата калия 0,548 г соли растворяют в мерной литровой колбе в очищенной воде. 1 мл этого раствора содержит 0,125 мг элементарного фосфора. Для консервации добавляют 2 мл хлороформа. Раствор устойчив 2—3 мес.

Рабочий стандартный раствор однозамещенного фосфата калия готовят разведением 1 мл основного стандартного раствора очищенной водой в мерной колбе на 100 мл. Рабочий раствор готовится ежедневно перед анализом.

Градуировочные растворы готовят на очищенной или морской воде любой солёности, но с небольшим содержанием фосфора. В цилиндры Несслера или мерные колбы на 50 мл отмеривают микробюреткой различные количества рабочего стандартного раствора и доводят до метки очищенной или морской водой. Для приготовления градуировочных растворов с концентрациями фосфора 5; 10; 25; 35 мкг/л и т. д. берут соответственно 0,2; 0,4; 1,0; 1,4 мл и т. д. рабочего раствора.

### 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочный график строят на основании измерений оптических плотностей нескольких градуировочных растворов. Каждый раствор готовят параллельно не менее трех раз и используют средние значения оптической плотности. Для этого каждый градуировочный раствор обрабатывают так же, как пробу воды, и измеряют оптическую плотность относительно холостой пробы.

Градуировочный график следует проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз при приготовлении новых растворов реактивов.

## 7. Обработка результатов

По измеренным значениям оптической плотности исследуемых проб морской воды с помощью градуировочного графика находят соответствующие значения концентрации фосфора (мкг/л). Для нахождения истинного содержания фосфора в пробе из найденного по градуировочному графику значения следует вычесть поправку на загрязненность реактивов.

## 8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 (табл. 13), настоящая методика определения фосфатов допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 13

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентраций фосфатов, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $\epsilon$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
5—100	2,15	3,9	4,6

## 9. Требования к квалификации аналитика

Определение фосфатов может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа фосфатов в 100 пробах требуется 20,9 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 2,0 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 4,2 чел.-ч;
- на подготовку посуды и очищенной воды — 5,5 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 5,2 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 4,0 чел.-ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методы гидрохимических исследований океана. — М.: Наука, 1978, с. 165—171.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 66—71.
3. Chemical methods for use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and Guides, № 12. — UNESCO, 1983, p. 16—22.
4. Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et al. (Eds.). — Weinheim, Verlag Chemie, 1983, p. 125—187.
5. Morphy J. and Riley J. P. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. — Anal. Chim. Acta, 1962, v. 27, No. 1, p. 31—36.

## ОБЩИЙ ФОСФОР

Соединения фосфора относятся к физиологически важным компонентам химического состава морских вод, определяющим их продуктивность. Существует много форм фосфорных соединений в морской воде: ортофосфаты, детергенты, пестициды, эфиры фосфорной кислоты, полифосфаты, многочисленные органические производные и др. В последнее время их чрезмерная концентрация в ряде районов, главным образом, за счет коммунально-бытовых и сельскохозяйственных стоков, вызывает бурный рост морских растений, разложение остатков которых приводит к повышенному потреблению кислорода. Поэтому в таких случаях соединения фосфора рассматривают как загрязняющие вещества.

Все известные методы определения общего фосфора основаны на окислении его соединений до растворимого ортофосфата с последующим анализом по известной методике Морфи и Райли [3]. Однако при использовании в качестве окислителя концентрированной серной кислоты соединения со связью P—C не разлагаются. Применяемое иногда для этих целей фотохимическое окисление требует специального оборудования (кварцевые сосуды, УФ-лампа), что затрудняет широкое его внедрение для проведения массовых анализов. Наиболее простой и чувствительный метод — окисление соединений фосфора с помощью надсернистого калия [2] — описан в настоящем «Руководстве».

Следует отметить, что этим методом можно определить только общий фосфор, находящийся в составе соединений, растворимых в морской воде.

### 1. Сущность метода анализа

Фильтрованную пробу морской воды кипятят с надсернистым калием и образовавшийся ион ортофосфата определяют известным способом [3] с помощью молибденовокислого аммония на спектрофотометре при длине волны 882 нм или на фотоэлект-

роколориметре с соответствующим светофильтром. С предложенными в методике концентрациями серной кислоты и молибдата аммония и при измерении оптической плотности через 5 мин анализ можно проводить в присутствии арсенатов (голубой комплекс образуется только через час) и 10 мг/л кремния [3].

Концентрация серной кислоты существенно влияет на результаты анализа. В ходе окисления персульфат калия образует в числе других соединений также серную кислоту по схеме  $S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$ , при этом из 0,5 г окислителя образуется 0,17 г кислоты. Экспериментально доказано [1], что с приводимыми ниже концентрациями молибдата аммония и иона сурьмы конечная концентрация серной кислоты не должна превышать 0,15 моль/л, тогда как при концентрации 0,18 моль/л чувствительность определения снижается на 30 %. Последний случай может иметь место при консервации проб кислотой и без ее нейтрализации перед анализом.

С другой стороны, при приводимой ниже концентрации иона сурьмы и постоянном отношении молярной концентрации серной кислоты и процентной концентрации молибдата аммония концентрацию кислоты можно увеличить до 0,35 моль/л. В кислоте концентрацией 0,5 моль/л чувствительность уменьшается на 30 % [1].

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

- спектрофотометр универсальный любого типа или фотоэлектроколориметр (ФЭК-60, КФК-3) с кюветами длиной 100 мм;
- колба мерная калиброванная на 1 л — по ГОСТ 1770;
- колбы мерные на 100 мл — по ГОСТ 1770;
- склянка с широким горлом и пришлифованной пробкой — по ТУ 25—11—1058;
- склянка с пришлифованной пробкой и колпачком — по ТУ 6—19—6;
- цилиндры Несслера на 50 мл — по ГОСТ 1770;
- колбы Эрленмейера на 100 мл;
- колбы Кьельдаля на 100 мл;
- пипетка калиброванная на 50 мл — по ГОСТ 20292;
- пипетки с делениями на 1; 2 и 10 мл — по ГОСТ 20292;
- фильтры мембранные № 2 со средним диаметром пор ~ 0,5 мк и диаметром 35 мм;
- фильтр стеклянный № 2;
- колба Бунзена на 0,5 л;
- насос масляный вакуумный;
- электроплитка на 800 Вт — по ТУ 92—208;
- воронка для фильтрования (типа воронки Бюхнера);

шланги вакуумные;  
пинцет;  
капилляры стеклянные, запаянные с одного конца;  
калий фосфорнокислый однозамещенный (калий дигидроортофосфат), х. ч. — по ГОСТ 4198;  
калий надсернокислый (калия персульфат), х. ч. — по ГОСТ 4146;  
кислота аскорбиновая фарм. — по ГФ X ст. 6;  
аммоний молибденовокислый, четырехводный (аммония молибдат), ч. д. а. — по ГОСТ 3765;  
калий сурьмяновиннокислый, полуводный (калия антимонил-тарtrat), ч. — по ТУ 6—09—803;  
серная кислота концентрированная (плотность 1,84), х. ч. — по ГОСТ 4204.

### 3. Отбор проб

Пробы морской воды на общий фосфор анализируют сразу же после их взятия. Хранение пробы не допускается.

### 4. Подготовка к анализу

#### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа<sup>1</sup>

4.1.1. *Раствор аммония молибденовокислого* готовят растворением 4,04 г соли в 45 мл дистиллированной воды.

4.1.2. *Раствор калия сурьмяновиннокислого* готовят растворением 3,35 г соли в 100 мл дистиллированной воды.

4.1.3. *Серную кислоту (1:3)*, готовят смешением одного объема концентрированной серной кислоты и трех объемов дистиллированной воды.

4.1.4. *Для получения реагента смешанного* сначала к 200 мл серной кислоты (1:3) медленно приливают при перемешивании целиком раствор аммония молибденовокислого, а затем 5 мл раствора калия сурьмяновиннокислого. Полученный реагент необходимо хранить в темной склянке на холоду. В таких условиях он устойчив несколько месяцев.

4.1.5. *Раствор аскорбиновой кислоты* готовят растворением 2 г кислоты в 18 мл дистиллированной воды. При хранении на холоду в темной склянке раствор устойчив несколько недель.

4.1.6. *Для приготовления раствора персульфата калия* 60 г дважды перекристаллизованной из воды соли растворяют при 70 °С в 250 мл воды и фильтруют горячий раствор (~70 °С) че-

<sup>1</sup> В виде исключения, допускается использование стандартных растворов и растворов реактивов, которые применяют для определения минерального фосфора (фосфатов).

рез предварительно нагретый стеклянный фильтр № 2. По охлаждении фильтрата до 10 °С маточный раствор сливают. Операцию повторяют с осевшей на дне стакана солью и с таким же количеством воды, но без фильтрования. Охлажденный до 10—15 °С раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 2, соль на фильтре тщательно отжимают стеклянной плоской пробкой. Окончательно соль высушивают в сушильном шкафу при 60 °С до постоянного веса. Перекристаллизованная и сухая соль не должна иметь запаха. Хранят ее в склянке с притертыми пробкой и колпачком.

## 4.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

Эту поправку определяют так, как описано в гл. «Фосфаты».

## 4.3. Очистка мембранных фильтров

Для очистки от органических веществ фильтры кипятят в дистиллированной воде три раза по двадцать минут, каждый раз меняя воду. Хранят в склянке с широким горлом с шлифованной пробкой.

# 5. Проведение анализа

## 5.1. Схема проведения анализа

Перед анализом пробу морской воды фильтруют через мембранный фильтр № 2, отбрасывая при этом первые 20 мл фильтрата. Для этого собирают установку (рис. 9), помещают мембранный фильтр 3, очищенный от органических веществ и растворимого минерального фосфора, на дно воронки для фильтрования 2 и включают вакуумный масляный насос 5. Работу вакуумного насоса необходимо постоянно контролировать.

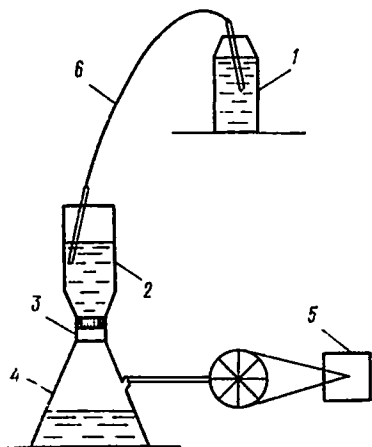


Рис. 9. Схема установки для фильтрования пробы воды.

1 — проба воды; 2 — воронка для фильтрования; 3 — мембранный фильтр; 4 — колба Бунзена; 5 — вакуумный насос; 6 — вакуумные шланги.

Затем в колбу Эрленмейера (для морских вод с соленостью до 12 ‰) или Кьельдаля (для морских вод соленостью выше 12 ‰) вносят пипеткой 50 мл пробы и 0,5 г персульфата калия. Раствор выпаривают на электроплитке до объема 8—10 мл. Для

выпаривания морских вод с высокой соленостью в колбу Кьельдаля необходимо опустить стеклянные капилляры, запаянные с одного конца, для равномерного кипения растворов, так как в противном случае раствор может выбросить из колбы. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы Кьельдаля (или Эрленмейера) количественно переносят в цилиндр Несслера на 50 мл с помощью дистиллированной воды и ею же доводят раствор до метки. После перемешивания приливают последовательно 1,4 мл реагента смешанного и 0,35 мл раствора аскорбиновой кислоты. Раствор еще раз перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность в кювете длиной 100 мм на спектрофотометре или КФК-3 при длине волны 882 нм или на фотоэлектроколориметре ФЭК-60 при светофильтре № 8 против кюветы, наполненной холостой пробой.

## 5.2. Холостое определение

Для приготовления холостой пробы 50 мл дистиллированной воды с внесенным в нее 0,5 г персульфата калия упаривают до 8—10 мл и доводят до 50 мл дистиллированной водой. В этот раствор вносят в такой же последовательности реагент смешанный и аскорбиновую кислоту.

## 6. Подготовка к анализу

### 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

*Основной стандартный раствор калия фосфорнокислого однозамещенного* готовят растворением 0,4390 г соли в дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки. 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг ортофосфатного фосфора. Для консервации добавляют 1 мл хлороформа. Раствор устойчив 2—3 мес.

*Рабочий стандартный раствор калия фосфорнокислого однозамещенного* готовят разбавлением 1 мл основного стандартного раствора дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. 1 мл этого раствора содержит 1 мкг фосфора. Рабочий раствор готовят ежедневно перед анализом.

Для получения градуировочных растворов отбирают 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора калия фосфорнокислого однозамещенного и разбавляют их дистиллированной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. В приготовленных растворах концентрация фосфора соответственно равна 5; 10; 25; 50; 75; 100 мкг/л.

### 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Для построения градуировочного графика отбирают по 50 мл градуировочных растворов в колбы Эрленмейера и добавляют к ним последовательно по 1,4 мл реагента смешанного и по

0,35 мл раствора аскорбиновой кислоты. Растворы перемешивают и через 5 мин замеряют их оптическую плотность в кюветах длиной 100 мм на спектрофотометре СФ-4 (СФ-4А, СФ-16) при длине волны 882 нм или в кюветах длиной 100 мм на фотоэлектроколориметре КФК-3, ФЭК-60 (в последнем случае со светофильтром № 8) с кюветой сравнения, наполненной дистиллированной водой, в которую также добавлены перечисленные выше реагенты.

Каждый стандартный раствор готовят параллельно не менее трех раз. Градуировочный график строят по средним значениям оптической плотности в координатах «Оптическая плотность ( $D$ ) — концентрация общего фосфора ( $[P_{\text{общ}}]$ ), мкг/л». Градуировочный график следует проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз при приготовлении новых растворов реактивов.

## 7. Обработка результатов

По найденному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика определяют значение концентрации общего фосфора (мкг/л) в исследуемой пробе морской воды.

## 8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 (табл. 14), настоящая методика определения общего фосфора допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 14  
Результаты метрологической аттестации МВИ

Диапазон концентрации общего фосфора в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $\sigma$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
5—100	2,6	2,1	3,3
100—900	1,34	0,5	0,96

## 9. Требования к квалификации аналитика

Определение общего фосфора может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.



## 10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа общего фосфора в 10 пробах требуется 5,7 чел. ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 0,4 чел.-ч;
- на подготовку посуды — 1 чел.-ч;
- на фильтрование проб — 1 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 1,8 чел.-ч;
- на проведение холостого опыта — 0,7 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоздат, 1977, с. 105—109.
2. *Methods of seawater analysis/Grasshoff K. et al. (Eds.).* — Weinheim, Verlag Chemie, 1983, p. 125—187.
3. Morphy J. and Riley J. P. Modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. — *Analyt. Chim. Acta*, 1962, v. 27, No. 1, p. 31—36.

## КРЕМНИЙ

Растворенные в морской воде соли кремниевой кислоты, в основном моно- и дисиликаты, используются многими водорослями, в частности, диатомовыми, для построения клетки. У некоторых планктонных водорослей до трех четвертей общего количества минеральных веществ приходится на кремний.

Данные о содержании и распределении кремния в морской воде позволяют судить о границах и перемещениях различных водных масс и особенно вод, обогащенных речным стоком, так как в речных водах концентрация кремния выше, чем в морских. Изменения в содержании кремния позволяют судить об изменениях в режиме вод некоторых районов морей и океанов.

### 1. Сущность метода анализа

До последнего времени наиболее распространенным методом определения кремния (моно- и дисиликатов), растворенного в морской воде, являлся модернизированный метод Динерта и Ванденбульке, основанный на колориметрировании желтого кремнемолибденового комплекса в видимой области спектра. Однако его чувствительность, точность и воспроизводимость оставляли желать лучшего. Для определения малых количеств кремния (менее 200 мкг/л) желтый кремнемолибденовый комплекс

восстанавливали до голубого кремнемолибденового гетерополи-комплекса солью Мора. Практика показала, что восстановление солью Мора происходит не полностью, что приводит к заниженным результатам анализа. В настоящее время в качестве более сильных восстановителей применяются метолсульфит или аскорбиновая кислота [2—4]. Для определения концентраций кремния в морской воде выше 200—300 мкг/л наиболее удачным является разработанный во ВНИРО метод, основанный на колориметрировании желтого кремнемолибденового комплекса в ультрафиолетовой области спектра [1].

Предлагаемая методика, предусматривающая использование аскорбиновой кислоты для восстановления кремнемолибденового комплекса, позволяет определять содержание кремния в широком диапазоне концентраций — от 10 до 2000 мкг/л и выше [3].<sup>1</sup>

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:  
фотоэлектроколориметр (КФК—3, ФЭК—60) или спектрофотометр универсальный любого типа;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;

колбы мерные с притертыми пробками на 50 мл или цилиндры Неслера — по ГОСТ 1770;

колбы мерные с притертыми пробками на 100, 500 и 1000 мл — по ГОСТ 1770;

микробюретка калиброванная на 2—5 мл — по ГОСТ 20292;

пипетки градуированные на 1 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

бюретка с двухходовым краном и автоматическим нулем на 50 мл — по ГОСТ 20292;

капельница — по ТУ 25—11—1126;

цилиндры мерные на 500 мл — по ГОСТ 1770;

стакан термостойкий на 500 мл — по ГОСТ 25336;

склянка с притертой пробкой на 500 мл — по ТУ 25—11—1058;

бутыли пластмассовые на 0,1; 0,5 и 1,0 л — по ТУ 6—19—45;

канистра для сбора бескремневой воды на 5 л;

ionoобменная колонка (длина 60 см, внутренний диаметр 16 мм);

катионит КУ-2 — по ГОСТ 20298 (или другой равноценный);

анионит ЭДЭ-10п — по ГОСТ 13504 (или другой равноценный);

оксид алюминия, ч. д. а. — по ТУ 6—09—426;

молибдат аммония, х. ч. — по ГОСТ 3765;

кислота соляная, х. ч. — по ГОСТ 3118;

---

<sup>1</sup> Для определения кремния допустимо применение упомянутых выше методик [2].

кислота щавелевая, х. ч.— по ГОСТ 22180;  
кислота серная, х. ч.— по ГОСТ 4204;  
гексафторсиликат натрия, ч. д. а.— по ТУ 6—09—1461;  
кислота аскорбиновая, фарм.— по ГФ X ст. 6

### 3. Отбор проб

Для отбора проб морской воды на кремний применяют хорошо выщелоченные или парафинированные склянки с притертой пробкой, либо пластмассовую посуду. Склянку для отбора проб заполняют морской водой из батометра после двухкратного ополаскивания склянки и пробки. Номера проб и склянок записывают в журнал. Склянки переносят в лабораторию и оставляют стоять некоторое время для выравнивания температуры. Определение кремния необходимо производить не позже 12 ч после отбора проб. Если анализ проб не может быть произведен в течение этого времени, для предотвращения морской воды от выщелачивания кремния из стекла к каждой пробе тотчас после отбора добавляют 2 капли серной кислоты (1 : 1) на 50 мл исследуемой воды.

### 4. Подготовка к анализу

#### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Бескремневая вода* может быть приготовлена ионообменным способом. Для этого последовательно пропускают дистиллированную воду через две колонки, наполненные смолами КУ-2 и ЭДЭ-10п (или АВ-17). Подготовка ионообменных колонок производится так же, как при определении в морской воде общей растворенной ртути.

Бескремневую воду можно также получить путем пропускания дистиллированной воды через адсорбер с оксидом алюминия. Для этого можно использовать обычную большую фарфоровую воронку, на дно которой помещена фильтровальная бумага; воронку заполняют оксидом алюминия (для хроматографии) и по каплям пропускают через слой адсорбента дистиллированную воду, собирая ее в полиэтиленовый сосуд. Следует отметить, что вода, полученная таким способом, содержит некоторые количества кремния и не может считаться в полном смысле «бескремневой».

Необходимо периодически менять оксид алюминия. Практика показывает, что адсорбент следует заменять свежим после пропускания через него 10—15 л дистиллированной воды.

4.1.2. *Раствор серной кислоты* получают, растворяя 198 мл кислоты (плотность 1,84) в бескремневой воде и доводя объем до 1000 мл.

4.1.3. Для получения кислого раствора молибдата аммония растворяют 49,5 г реактива в 250 мл бескремневой воды. После полного растворения соли добавляют к раствору равный объем серной кислоты и перемешивают. Хранят на холоду в полиэтиленовой посуде.

4.1.4. Раствор щавелевой кислоты получают растворением 63 г кислоты в бескремневой воде и доведением объема раствора до 1000 мл. Раствор готовят в день употребления.

4.1.5. Раствор аскорбиновой кислоты готовят растворением 4,4 г кислоты в бескремневой воде и доведением объема раствора до 250 мл. Раствор хранят в темной склянке в холодильнике. Реактив устойчив в течение нескольких недель.

## 4.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

При определении малых количеств кремния в морской воде необходимо учитывать загрязненность реактивов этим элементом. Для определения поправки на загрязненность реактивов предварительно необходимо построить градуировочный график путем колориметрирования на фотоэлектроколориметре стандартных растворов, приготовленных на бескремневой воде. Колориметрирование этих стандартных растворов производится по сравнению с холостой пробой. Затем измеряют оптическую плотность холостой пробы против бескремневой воды без реактивов. По измеренному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят значение загрязненности реактивов (мкг/л или мкмоль/л).

Следует добиваться высокой степени очистки дистиллированной воды, так как в противном случае величина поправки на загрязненность реактивов может быть сильно завышена. Это, в свою очередь, приведет к занижению результатов анализа проб морской воды.

## 5. Проведение анализа

### 5.1. Схема проведения анализа

С помощью бюретки отбирают 35 мл пробы морской воды и переносят в цилиндр Несслера, который предварительно дважды ополаскивают исследуемой морской водой. Затем к пробе прибавляют 1,0 мл кислого раствора молибдата аммония, перемешивают и оставляют стоять 10 мин.

По истечении этого времени к пробе добавляют 1,0 мл раствора щавелевой кислоты и сразу же 1,0 мл раствора аскорбиновой кислоты. Раствор хорошо перемешивают и оставляют на 30 мин для развития окраски.

## 5.2. Холостое определение

Холостая проба представляет собой морскую воду, которая применялась для приготовления стандартных растворов. 35 мл этой воды проводят через все стадии анализа, предусмотренные для пробы.

### 6. Подготовка средств измерений к работе

#### 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

*Основной стандартный раствор гексафторсиликата натрия* готовят из соли, высушенной над концентрированной серной кислотой до постоянной массы. Навеску 0,4701 г высушенной соли растворяют в бескремневой воде и доводят объем до 500 мл. Концентрация кремния в основном стандартном растворе составляет 5,0 мкмоль/мл или 140,4 мг/л. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при условии хранения в полиэтиленовой бутылке.

*Для приготовления рабочего стандартного раствора гексафторсиликата натрия* 50 мл основного раствора разбавляют бескремневой водой до 500 мл. Концентрация кремния в рабочем растворе 0,5 мкмоль/мл или 14,04 мг/л. Раствор готовят в день построения градуировочного графика.

Растворы для построения градуировочного графика готовят на морской воде известной солености со сравнительно небольшим содержанием кремния. Морскую воду для понижения концентраций в ней кремния можно пропустить через вышеупомянутый адсорбер, однако рекомендуется для морской воды употреблять свой адсорбер, с тем чтобы не портить адсорбер для получения бескремневой дистиллированной воды.

Для приготовления градуировочных растворов в ряд мерных колб объемом 100 мл вносят 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; 20,0 мл и т. д. рабочего стандартного раствора кремния и доводят объемы до метки. Полученные концентрации составляют соответственно 0,5; 1,25; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0; 50,0; 100,0 мкмоль/л и т. д. (или 14,0; 35,1; 70,2; 140,4; 280,8; 702,0; 1404,0; 2808,0 мкг/л и т. д.) Обработку каждого градуировочного раствора производят так же, как обработку пробы при проведении анализа. Каждый градуировочный раствор готовят параллельно не менее трех раз.

#### 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Для измерения низких и высоких (соответственно  $< 200$ — $300$  и  $> 200$ — $300$  мкг/л) концентраций кремния удобно построить два различных градуировочных графика. График для определения низких концентраций кремния строят по средним значениям оптических плотностей, полученных при измерении первых пяти

градуировочных растворов с содержанием кремния от 14,0 до 280,8 мкг/л в кюветах длиной 50 мм по сравнению с холостой пробой. График для определения высоких содержаний кремния строят аналогичным образом по градуировочным растворам с концентрациями кремния от 280,8 до 2808,0 мкг/л или выше, при этом оптическую плотность растворов измеряют в кюветах длиной 10 мм. Измерения проводят на спектрофотометре при длине волны 810 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, наиболее близким к этой длине. Градуировочные графики должны проходить через начало координат. Они верны для анализа морской воды, соленость которой отличается от солености воды, применявшейся для приготовления стандартных растворов, не более чем на  $\pm 2,5\%$ .

Систематически, не реже одного раза в месяц, градуировочные графики необходимо проверять.

## 7. Выполнение измерений

По истечении 30 мин после добавления реактивов измеряют оптическую плотность пробы морской воды на спектрофотометре при длине волны 810 нм или на фотоэлектроколориметре со светофильтром, наиболее близким к этой длине волны. Длину кюветы выбирают в зависимости от ожидаемого содержания кремния в пробе — для низких концентраций рекомендуется использовать кювету длиной 50 мм, для высоких — 10 мм. Оптическую плотность измеряют с кюветой сравнения, наполненной исследуемой морской водой без реактивов.

## 8. Обработка результатов

По найденному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят содержание кремния в исследуемом растворе (мкмоль/л или мкг/л). При определении концентрации кремния в исследуемой морской воде необходимо из найденного по графику значения вычесть поправку на загрязненность реактивов.

## 9. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 г. (табл. 15), настоящая методика определения кремния допущена к применению в организациях Росгидромета.

## Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентрации кремния в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $\sigma$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
10—200	2,7	5	5,8
200—1000	2	4	4,6
1000—2000	1,25	3	4,7

## 10. Требования к квалификации аналитика

Определение кремния может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 11. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа кремния в 20 пробах требуется 7,2 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 1,0 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов и подготовку посуды — 4,5 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 1,0 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,7 чел.-ч

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орадовский С. Г., Токуев Ю. С., Федосов М. В. Изучение условий определения кремниеслоты в морской воде в ультрафиолетовой области спектра. — В кн.: Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований, ч. 2. М.: Изд. ВНИРО — ОНТИ, 1968, с. 101—118.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеонздат, 1977, с. 71—78.
3. Chemical methods for the use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and guides, N 12. — UNESCO, 1983, p. 23—28.
4. Mullin J. B. and Riley J. P. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water. — Anal. Chim. Acta, 1955, v. 12, No. 2, p. 162—178.

## НИТРИТЫ

Нитриты образуются в море в результате окисления солей аммония и поэтому находятся в местах значительного скопления органического вещества отмерших организмов. Концентрация их в морской воде невелика и обычно составляет доли или единицы

мкг/л и лишь в редких случаях превышает 15—20 мкг/л. В районах интенсивного перемешивания водных масс они, как правило, отсутствуют.

В химической океанографии для определения нитритов применяются два метода Грисса—Илосвая и Бендшнайдера—Робинсона. Последний из них основан на образовании азокраски при взаимодействии нитрита с сульфаниламидом и  $\alpha$ -нафтилэтилендиамином солянокислым. Он нечувствителен к солености, небольшим изменениям объема, концентрации и температуры. Минимально определяемая концентрация нитритов составляет 0,14 мкг/л при применении 10-сантиметровой кюветы и спектрофотометра [3]. Однако использование в этом методе редких реактивов не позволяет рекомендовать его для массовых анализов. В настоящем Руководстве описан метод с применением реактива Грисса—Илосвая.

## 1. Сущность метода анализа

Метод основан на диазотировании содержащихся в морской воде нитритов сульфаниловой кислотой при последующем взаимодействии образовавшегося диазосоединения с  $\alpha$ -нафтиламином, вызывающим появление красной азокраски [1, 2].

Метод очень чувствителен и достаточно прост. Его с успехом можно применять на борту судна.

Недостатком этого метода является неустойчивость реактива Грисса—Илосвая (смесь  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты). Поэтому растворы  $\alpha$ -нафтиламина и сульфаниловой кислоты готовят и хранят отдельно в темноте и только перед проведением анализа их смешивают в равных объемах. Кроме того, на развитие окраски оказывает влияние соленость морской воды, что вынуждает готовить стандартные растворы для построения градуировочного графика на морской воде, соленость которой отличается не более чем на  $\pm 2\%$  от солености проб.

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

фотоэлектроколориметр (КФК-3, ФЭК-56, ФЭК-60) или спектрофотометр универсальный любого типа с кюветами длиной 50—100 мм;

фильтры бумажные «синяя лента» — по ТУ 6—09—1678;

микробюретка на 1 мл калиброванная — по ГОСТ 20292;

колбы мерные с притертой пробкой на 1 л — по ГОСТ 1770;

колба мерная с притертой пробкой на 200 мл — по ГОСТ 1770;

колба мерная с притертой пробкой на 100 мл — по ГОСТ 1770;



колбы мерные с притертыми пробками на 50 мл или цилиндры Неслера — по ГОСТ 1770;  
цилиндры мерные на 25 (50); 500 и 1000 мл — по ГОСТ 1770;  
пипетки градуированные на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;  
склянки для реактивов на 500 и 1000 мл — по ТУ 25—11—1058;

натрия нитрит, х. ч. — по ГОСТ 4197;  
кислота уксусная, ледяная, х. ч. — по ГОСТ 61;  
кислота сульфаниловая, ч. д. а. — по ГОСТ 5821;  
 $\alpha$ -нафтиламин, ч. д. а. — по ГОСТ 8827;  
хлороформ (для консервации), х. ч. — по ТУ 6—09—06—800.

### 3. Отбор проб

Пробы морской воды для определения нитритов отбирают в склянки с притертыми пробками, либо в полиэтиленовые сосуды, предварительно дважды промытые той же водой. Анализ проб должен проводиться в течение 5—10 ч после отбора пробы. Возможно хранение проб более длительное время в замороженном виде [2], однако следует иметь ввиду, что хранение в течение нескольких недель приводит к увеличению абсорбции вследствие помутнения пробы.

Если свежие пробы морской воды содержат много взвешенных частиц, их следует профильтровать.

### 4. Подготовка к анализу

Для проведения анализа необходимы следующие реактивы:

4.1. *12 %-ый раствор уксусной кислоты* готовят разведением дистиллированной водой 25 мл ледяной уксусной кислоты до 200 мл. Рекомендуется готовить сразу литр раствора.

4.2. *Раствор сульфаниловой кислоты* готовят растворением 1 г реактива в 300 мл 12 %-ной уксусной кислоты, приготовленной согласно п. 4.1. Раствор хранят в темной склянке.

4.3. *Раствор  $\alpha$ -нафтиламина* готовят растворением 0,2 г реактива в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты с последующим смешиванием с 300 мл 12 %-ной уксусной кислоты. Допускается окрашивание реактива  $\alpha$ -нафтиламина в слабозеленый цвет. Полученный раствор хранят в темной склянке.

4.4. *Реактив Грисса—Илосвая* готовят непосредственно перед употреблением, смешивая равные объемы растворов сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина.

### 5. Проведение анализа

К 100 мл пробы в колбе или цилиндре Неслера с притертой пробкой добавляют 5 мл реактива Грисса—Илосвая, раствор тщательно перемешивают и через час измеряют его оптически

плотность в кюветах длиной 50 (100) мм на спектрофотометре при длине волны 543 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре с наиболее близкими к этой длине волны характеристиками (например, для ФЭК-56 — светофильтр № 6), с кюветой сравнения, заполненной безнитритной морской водой, в которую также добавляется реактив Грисса—Илосвая. В качестве безнитритной морской воды в большинстве случаев можно использовать поверхностную морскую воду, проверенную на отсутствие  $\text{NO}_2^-$  и, при наличии заметной мути, отфильтрованную.

## 6. Подготовка средств измерений к работе

### 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Для приготовления основного стандартного раствора нитрита натрия 0,4927 г дважды перекристаллизованной и высушенной до постоянной массы при  $110^\circ\text{C}$  соли растворяют в мерной литровой колбе в дистиллированной воде. Для консервации добавляют 2 мл хлороформа с таким расчетом, чтобы общий объем раствора был 1000 мл. Раствор устойчив шесть месяцев при хранении в холодильнике при  $4\text{--}5^\circ\text{C}$ . 1 мл основного стандартного раствора содержит 0,1 мг нитритного азота.

Рабочий стандартный раствор нитрита натрия готовят разбавлением в 100 раз основного раствора в день проведения анализа. 1 мл этого раствора содержит 1 мкг нитритного азота.

Градуировочные растворы готовят на морской воде с отсутствием или низким содержанием нитрит-ионов. В мерные колбы на 100 мл или цилиндры Неслера отмеривают микробюреткой различные количества рабочего стандартного раствора и доводят до метки морской водой. Для приготовления градуировочных растворов с концентрациями нитритного азота 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 мкг/л и т. д. отбирают соответственно 0,05; 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 мл и т. д. рабочего стандартного раствора.

### 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочный график строят по результатам измерений оптической плотности нескольких градуировочных растворов. Каждый раствор готовят параллельно не менее трех раз. В каждый раствор и холостую пробу, представляющую собой морскую воду, на которой готовились градуировочные растворы, добавляют по 5 мл реактива Грисса—Илосвая, перемешивают и через час измеряют оптическую плотность растворов (см. п. 5) относительно холостой пробы. По средним значениям оптической плотности строят градуировочный график. Последний может применяться для нахождения концентраций нитритного азота в морской воде, соленость которой отличается не более чем на  $\pm 2\%$  от солености воды, использованной для приготовления стандартных растворов. Для нахождения результатов определения нит-

ритов в морских водах с большими колебаниями солености строят различные градуировочные графики, соответствующие определенным интервалам солености.

Каждый градуировочный график необходимо проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз после приготовления новых растворов или регулировки прибора (юстировки, замены светофильтров, фотоэлемента и др.).

## 7. Обработка результатов

По найденному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика определяют концентрацию нитритного азота (мкг/л) в исследуемой морской воде.

## 8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 г. (табл. 16), настоящая методика определения нитритов допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 16

Результаты метрологической аттестации МВИ

Диапазон концентраций нитритов, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $\varepsilon$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель суммарной погрешности МВИ ( $\Delta$ ), %
0,5—2,5	4,23	17,0	18,02
2,5—10	2,88	6,3	7,10
10—50	1,40	1,5	2,06
50—100	0,75	1,3	1,53

## 9. Требования к квалификации аналитика

Определение нитритов может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа нитритов в 10 пробах требуется 2,7 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,8 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 0,4 чел.-ч;
- на подготовку посуды — 0,5 чел.-ч;

на выполнение измерений — 0,5 чел.-ч;  
на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям. — М.: Гидрометеонздат, 1959, с. 205—210.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеонздат, 1977, с. 78—82.
3. New Baltic manual/Cooperative research report. — ICES, 1972, N 29 A, p. 57.

## НИТРАТЫ

Нитраты, как и фосфаты, являются необходимым для морского фитопланктона биогенным соединением. Их отсутствие, как правило, приводит к угнетению водорослей, снижению интенсивности процесса фотосинтеза. Содержание нитратов в водах Мирового океана колеблется в широких пределах — от нуля до 500—600 мкг/л и выше. Воды, богатые нитратами, например антарктические, отличаются высокой продуктивностью.

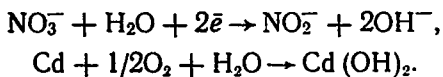
### 1. Сущность метода анализа

Для определения нитратов в морской воде применялись методы, основанные на способности этих соединений окислять некоторые органические вещества с образованием окрашенных продуктов [4], а также на восстановлении нитратов до нитритов. В настоящее время в аналитической практике гидрохимических исследований чаще применяются методы восстановления, что обусловлено их простотой. Очень важно правильно выбрать восстановитель, поскольку процесс восстановления должен быть регулируемым и идти только до стадии образования нитритов. По современным данным, наиболее удачным восстановителем нитратов до нитритов является омедненный мелкокристаллический кадмий [6]. Мелкокристаллический кадмий получают электролитическим способом [3]. Последний обладает рядом преимуществ по сравнению с известным способом «хлопьевидного» кадмия [1]. Величину кристаллов можно регулировать, изменяя силу тока в цепи, что устраняет необходимость последующего измельчения кадмия. Полученные кристаллы почти не содержат примесей и не окислены, так как они все время находятся в растворе. Омедняют полученный кадмий раствором серноокислой меди.

После пропускания морской воды через редуктор, наполненный омедненным кадмием, в пробе обычным способом (с реактивом Грисса—Илосвая) определяется сумма нитратов и нитритов. Зная содержание нитритов в морской воде, можно легко получить концентрацию нитратов.

В основу настоящей методики положен модифицированный сотрудниками Института океанологии АН СССР В. В. Сапожниковым, А. Н. Гусаровой и Ю. Ф. Лукашевым [3] метод Вуда, Армстронга и Ричардса [6].

По Грассхофу [5], процессы восстановления нитратов и окисления кадмия в нейтральных и щелочных растворах протекают следующим образом:



Образующаяся гидроокись кадмия со временем снижает восстановительную активность металла. Для предотвращения этого явления применяют динатриевую соль ЭДТА (трилон Б), связывающую ионы  $\text{Cd}^{2+}$  в прочный комплекс.

Наибольшая полнота восстановления в пробе достигается при  $\text{pH} \approx 9,6$ . При этом  $\text{pH}$  раствора трилона Б, добавляемого в морскую воду перед ее пропусканием через редуктор, должен составлять 12,3—12,6. Высокая щелочность раствора является к тому же гарантией длительности работы восстановителя, поскольку диссоциация двузамещенной натриевой соли ЭДТА усиливается с увеличением  $\text{pH}$ , а диссоциация комплекса кадмия с этой солью при увеличении  $\text{pH}$  ослабляется.

При восстановлении нитратов до нитритов около 1 % нитритного азота восстанавливается до аммонийного азота. При высоких содержаниях нитритов в пробе воды (что на практике случается довольно редко) следует вводить поправку

$$C_{\text{NO}_3^-} = \bar{C}_{\text{NO}_3^-} - 0,99C_{\text{NO}_2^-},$$

где  $C_{\text{NO}_3^-}$  — концентрация нитратов в пробе;  $\bar{C}_{\text{NO}_3^-}$  — суммарная концентрация нитратов и нитритов после восстановления;  $C_{\text{NO}_2^-}$  — концентрация нитритов в пробе.

Незначительный солевой эффект может быть полностью элиминирован при приготовлении стандартных растворов для построения калибровочной кривой на морской воде. Мутные пробы должны быть предварительно отфильтрованы.

Если в морской воде присутствует сероводород, его необходимо удалить осаждением при добавлении хлорида кадмия. В противном случае в редукторе будет образовываться сульфид кадмия.

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются: фотоэлектроколориметр (КФК-3, ФЭК-60, ФЭК-56) или спектрофотометр универсальный любого типа с кюветами 10—50 мм;

pH-метр «рН-340», «рН-262» или любой другой с набором измерительных электродов;

выпрямитель переменного тока или батарея кислотно-щелочных аккумуляторов емкостью не менее 100 А·ч;

реостат Е-71 — по ГОСТ 4871;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;

редуктор стеклянный с «гуськом» рис. 10;

стакан термостойкий на 1 л — по ГОСТ 25336;

колба коническая на 250 мл — по ГОСТ 25336;

колба мерная с притертой пробкой на 1 л — по ГОСТ 1770;

колбы мерные с притертыми пробками на 100 мл или цилиндры Несслера — по ГОСТ 1770;

микробюретки на 2,5 мл — по ГОСТ 20292;

пипетка Мора на 25 мл — по ГОСТ 20292;

пипетки градуированные на 1 и 5 мл — по ГОСТ 20292;

цилиндры мерные на 25 и 1000 мл — по ГОСТ 1770;

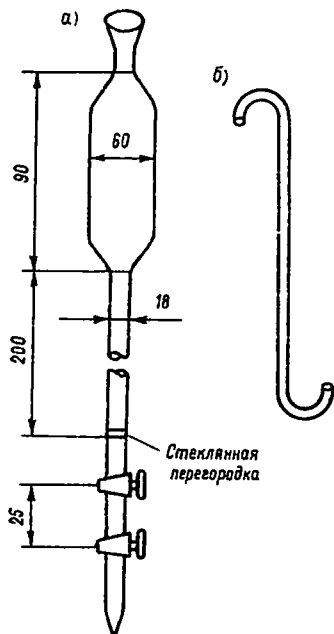


Рис. 10. Редуктор (а) и «гусек» (б).

склянки для реактивов на 250; 500 и 1000 мл — по ТУ 25—11—1058;

бумага индикаторная универсальная — по ТУ 6—09—181;

фильтры бумажные с синей лентой — по ТУ 6—09—1678;

калий азотнокислый, х. ч. — по ГОСТ 4217;

натрий азотистоокислый, х. ч. — по ГОСТ 4197;

натрия гидроокись, х. ч. — по ГОСТ 4328;

кислота серная конц., х. ч. (удельный вес 1.84) — по ГОСТ 4204;

кислота уксусная ледяная, х. ч. — по ГОСТ 61;

кислота сульфаниловая, ч. д. а. — по ГОСТ 5821;

кадмий металлический в палочках, ч. д. а. — по ТУ 6—09—3097;

кадмий серноокислый, восьмиводный, ч. — по ГОСТ 4456;

кадмий хлористый, 2,5-водный, ч. д. а. — по ГОСТ 4330;

свинец в палочках или пластинах, ч. — по ТУ 6—09—1490;

медь серноокислая, пятиводная, х. ч. — по ГОСТ 4165;

$\alpha$ -нафтиламин, ч. д. а.— по ГОСТ 8827;  
этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, двухводная (ЭДТА, трилон Б), ч. д. а. или х. ч.— по ГОСТ 10652;

алюминия окись, ч. д. а.— по ТУ 6—09—426;

хлороформ (для консервации), х. ч.— по ТУ 6—09—06—800;

анионит ЭДЭ-10 п — по ГОСТ 13504 (или равноценный);

стекловата;

ртуть двуххлористая (сулема), ч., импортного производства (номенклатурный номер 560009).

### 3. Отбор проб

Пробы морской воды для определения нитратов отбирают из батометров в склянки темного стекла с притертой пробкой, предварительно дважды промытые той же водой. Если анализ не будет производиться сразу же после отбора проб, последние необходимо консервировать добавлением раствора сулемы из расчета 2 мл 0,2 %-ного раствора на каждые 100 мл пробы. Для хранения (не более 2—3 сут) пробы на нитраты рекомендуется отбирать в полиэтиленовую посуду, консервировать указанные путем сулемой и хранить при температуре около 4 °С.

### 4. Подготовка к анализу

#### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *12 %-ный раствор уксусной кислоты* готовят разведением 25 мл ледяной уксусной кислоты до 200 мл дистиллированной водой. Целесообразно одновременно готовить около литра этого раствора.

4.1.2. *Раствор сульфаниловой кислоты* можно приготовить двумя способами: 1) 1 г сульфаниловой кислоты растворяют в 300 мл 12 %-ной уксусной кислоты; 2) такое же количество реактива растворяют при нагревании в 15 мл ледяной уксусной кислоты и 15 мл дистиллированной воды при постоянном перемешивании смеси. Затем к полученному раствору добавляют 270 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в темной склянке.

4.1.3. *Раствор  $\alpha$ -нафтиламина* готовят растворением 0,2 г чистого, окрашенного в слабозеленый цвет реактива в нескольких каплях ледяной уксусной кислоты и смешивают затем с 300 мл 12 %-ной уксусной кислоты. Раствор хранят в темной склянке.

4.1.4. *Раствор Грисса—Илосвая* готовят непосредственно перед употреблением, смешивая в равных объемах определенное количество растворов сульфаниловой кислоты и  $\alpha$ -нафтиламина.

4.1.5. *Раствор сернокислой меди* готовят растворением 20 г соли в 1 л дистиллированной воды.

4.1.6. *Раствор сульфата кадмия* готовят растворением 400 г соли в 1 л дистиллированной воды, подкисленной 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Оптимальные пределы pH полученного раствора 2—5.

4.1.7. *40 %-ный раствор едкого натра* готовят растворением 40 г щелочи в 60 мл дистиллированной воды.

4.1.8. *Щелочной раствор ЭДТА* готовят следующим образом. 38 г трилона Б вначале растворяют в 500 мл дистиллированной воды, затем доводят объем раствора до 1 л. Прибавлением 40 %-ного раствора едкого натра (приготовление см. п. 4.1.7) доводят pH раствора ЭДТА до 12,3—12,6.

4.1.9. *0,2 %-ный раствор двуххлористой ртути (сулемы)* готовят растворением 0,5 г соли в 249,5 мл дистиллированной воды.

4.1.10. *Раствор нитрата калия* для стабилизации восстановительной способности кадмия в редукторе готовят разведением основного стандартного раствора нитрата

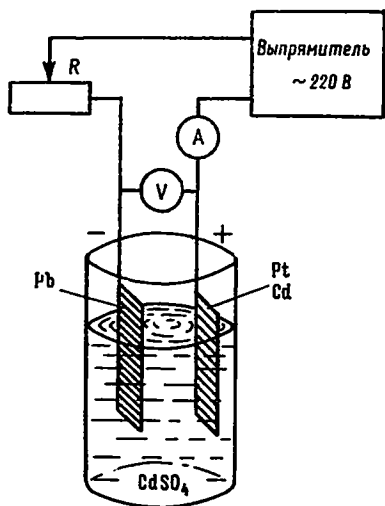


Рис. 11. Электролитическая ячейка для получения кадмия.

калия (см. п. 6.1) в 200 раз. Раствор содержит 500 мкг нитратного азота в 1 л. Добавлением щелочного раствора ЭДТА доводят pH полученного раствора нитрата калия до 9,6.

4.1.11. *Оксид алюминия* промывают раствором едкого натра концентрацией 2 моль/л и оставляют на 8—10 ч в щелочном растворе. Затем отмывают дистиллированной водой, высушивают и прокалывают при 700 °С.

4.1.12. *Морскую воду* освобождают от нитратов и нитритов пропусканием через колонку с ионообменной смолой ЭДЭ-10п.

## 4.2. Метод получения мелкокристаллического кадмия

Собирают электролитическую ячейку, представленную на рис. 11. Катодом при электролизе служит свинцовая пластина с площадью поверхности 80 см<sup>2</sup>, анодом — палочка металлического кадмия диаметром около 1 см. Во избежание загрязнения получаемого продукта анодным шламом анод помещают в мешочек из нескольких слоев марли. При отсутствии металлического кадмия в качестве анода используют пластину платины; обязательным условием при этом является постоянное добавление сульфата кадмия в раствор.



Электролитом служит раствор сульфата кадмия, приготовленный согласно п. 4.1.6.

Для получения постоянного тока используют выпрямитель переменного тока или батарею кислотно-щелочных аккумуляторов.

В качестве электролизера применяют обычный химический стакан емкостью 1—2 л.

В электролизер с электролитом помещают оба электрода, соединенные через реостат с источником постоянного тока. Расстояние между электродами примерно 8—10 см. Во избежание загрязнения раствор электролита не должен соприкасаться с проволокой, на которой размещены электроды. Силу тока в цепи регулируют реостатом. Напряжение на электродах не должно превышать 3,0 В.

Образующиеся в процессе электролиза игольчатые кристаллы собирают шпателем или стеклянной ложкой непосредственно с катода. Для предотвращения короткого замыкания между электродами не следует допускать скопления кристаллов на дне сосуда. С этой же целью кадмиевый анод следует разместить таким образом, чтобы конец его не касался дна электролизера.

Полученный описанным выше способом металлический кадмий хранят под слоем воды.

#### 4.3. Омеднение металлического кадмия

Омеднение кадмия производится в конической колбе, закрытой резиновой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой.

Мелкокристаллический кадмий предварительно промывают несколько раз дистиллированной водой, подкисленной 1—2 каплями серной кислоты (плотность 1,84). Далее кадмий помещают в упомянутый сосуд и обрабатывают его в течение 3—5 мин при интенсивном встряхивании раствором сульфата меди, приготовленном согласно п. 4.1.5 из расчета 500 мл раствора на каждые 100 г кадмия. Встряхивание продолжают до полного обесцвечивания раствора.

Омедненный кадмий промывают несколько раз дистиллированной водой, после чего вместе с водой переносят в редуктор.

#### 4.4. Подготовка редуктора

Редуктор для восстановления нитратов до нитритов должен быть снабжен «гуськом» для предохранения омедненного кадмия от высыхания. В нижнюю часть редуктора впаяна стеклянная пластина с отверстиями, на которую помещают стекловату. Перед заполнением кадмием редуктор наполняют снизу дистиллированной водой таким образом, чтобы не было пузырьков. Затем омедненный кадмий переносят в редуктор, при этом непрерывно постукивают по его стенкам стеклянной палочкой с резиновым наконечником для того, чтобы металл укладывался плотно. При

внутреннем диаметре редуктора 1,8 см высота слоя кадмия должна составлять 15—17 см.

Заполненный редуктор промывают дистиллированной водой с добавкой щелочного раствора двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (2 мл раствора, приготовленного согласно п. 4.1.8, на 100 мл дистиллированной воды). Для установления восстановительной способности омедненного кадмия пропускают через редуктор также 3—4 л раствора азотно-кислого калия, приготовленного по п. 4.1.10. Этот раствор также подщелачивают раствором ЭДТА.

Скорость истечения регулируют верхним краном редуктора. Она не должна превышать 8—10 мл/мин. Редуктор готов к использованию лишь после того, как полнота восстановления по стандартному раствору нитрата калия достигнет постоянного значения в интервале 90—100 %. Метод определения восстановительной способности редуктора описан в п. 6.3. Для ускорения анализа проб морской воды рекомендуется иметь несколько редукторов. В этом случае необходимо для каждого редуктора определить восстановительную способность и построить градуировочную кривую.

#### 4.5. Устранение мешающего влияния

Если пробы морской воды мутные, их фильтруют через мембранный фильтр.

В случае присутствия в морской воде сероводорода, последний удаляют осаждением при добавлении хлорида кадмия. В противном случае в редукторе будет образовываться сульфид кадмия. Пробы, обработанные хлоридом кадмия, фильтруют через бумажный фильтр.

Определению нитратов в морской воде мешают гумусовые кислоты. Эти вещества быстро снижают активность омедненного кадмия. Поэтому пробы морской воды, содержащие гумусовые кислоты (это характерно, в частности, для прибрежных вод Балтийского, Азовского морей и Северного Каспия), перед выполнением анализа обрабатывают оксидом алюминия, подготовленным согласно п. 4.1.11. Для этого анализируемую пробу взбалтывают с 5—7 г оксида алюминия, затем отфильтровывают через бумажный фильтр.

### 5. Проведение анализа

#### 5.1. Схема проведения анализа

Исследуемые пробы морской воды наливают до метки в цилиндры Несслера на 100 мл, которые предварительно дважды ополаскивают анализируемой водой. К каждой пробе по каплям добавляют щелочной раствор ЭДТА, приготовленный согласно

п. 4.1.8 до установления  $pH \approx 9,6$ . Величину  $pH$  контролируют с помощью  $pH$ -метра или универсальной индикаторной бумаги.

Затем пробы воды пропускают через редуктор с омедненным кадмием со скоростью 8-10 мл/мин; первые 50 мл восстановленной пробы отбрасывают, отбирают пипеткой 25 мл средней порции пробы и переносят в колбу или цилиндр с притертой пробкой. При этом остаток пробы должен оставаться в редукторе, покрывая тонким слоем омедненный кадмий. К каждой пробе добавляют по 1,25 мл реактива Грисса—Илосвая, растворы тщательно перемешивают и через 50—60 мин измеряют их оптические плотности на спектрофотометре при длине волны 543 нм, или на фотоэлектроколориметре при светофильтре с наиболее близкими к этой длине волны характеристиками (например, фильтр № 6 для ФЭК-56), в кюветах длиной 10 мм относительно кюветы сравнения, наполненной морской водой без реактивов (для этого лучше всего брать часть пропущенной через редуктор пробы из первых 50 мл, которые не используются в анализе).

## 5.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

При приготовлении новых растворов реактивов и дистиллированной воды производят оценку их загрязненности нитратным и нитритным азотом. С этой целью 100 мл дистиллированной воды подщелачивают раствором ЭДТА до  $pH = 9,6$  и пропускают через редуктор (см. п. 5.1). Первые 50 мл элюента отбрасывают, отбирают 25 мл средней порции, добавляют к этому раствору 1,25 мл реактива Грисса—Илосвая и измеряют оптическую плотность пропущенной через все стадии анализа дистиллированной воды относительно дистиллированной воды без реактивов. По измеренному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят поправку на загрязненность нитратным и нитритным азотом (мкг/л) реактивов и дистиллированной воды, на которой они готовились. Эту поправку учитывают при обработке результатов анализа проб морской воды.

При определении поправки на загрязненность реактивов можно пользоваться градуировочной кривой, построенной по результатам фотометрирования приготовленных на морской воде стандартных растворов нитратов, так как в случае малых концентраций влияние солености невелико.

## 6. Подготовка средств измерений к работе

### 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основной стандартный раствор азотнокислого калия готовят растворением 0,361 г дважды перекристаллизованной и высушенной до постоянной массы (при температуре 110°C) соли в 0,5 л дистиллированной воды, лишенной  $CO_2$ .

Для консервации добавляют 1 мл насыщенного раствора сулемы с таким расчетом, чтобы общий объем раствора был 500 мл. Основной стандартный раствор содержит 0,1 мг нитратного азота в 1 мл, устойчив в течение 6 мес при температуре 4—5 °С.

Рабочий стандартный раствор азотнокислого калия готовят путем разбавления основного стандартного раствора в 100 раз. Этот раствор содержит 1 мкг нитратного азота в 1 мл. Его готовят в день употребления.

Основной стандартный раствор нитрита натрия готовят растворением 0,4927 г дважды перекристаллизованной и высушенной до постоянной массы (при температуре 110 °С) соли в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой. Для консервации добавляют 2 мл хлороформа с таким расчетом, чтобы общий объем раствора был 1000 мл. При хранении в холодильнике при температуре 4—5 °С раствор устойчив в течение 6 мес.

1 мл основного стандартного раствора содержит 0,1 мг нитритного азота.

Рабочий стандартный раствор нитрита натрия готовят путем разбавления в 100 раз основного стандартного раствора. 1 мл этого раствора содержит 1 мкг нитритного азота. Раствор готовят в день употребления.

## 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

В цилиндры Несслера или мерные колбы на 100 мл отбирают 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл рабочего стандартного раствора нитрата калия и доводят до метки морской водой с содержанием нитратов и нитритов не более 5—10 мкг/л, приготовленной согласно п. 4.1.12. Получают градуировочные растворы с концентрациями нитратного азота соответственно 5; 10; 25; 50; 75 и 100 мкг/л. Сосуды для градуировочных растворов предварительно несколько раз промывают морской водой, применяемой для приготовления растворов. Градуировочные растворы одной и той же концентрации готовят параллельно три раза.

Примерно 300 мл морской воды, которая использовалась для приготовления градуировочных растворов, подщелачивают ЭДТА и пропускают через редуктор. Первые 250 мл отбрасывают, следующие 25 мл отбирают для выполнения измерений. Эта аликвота в дальнейшем служит холостой пробой.

К каждому градуировочному раствору добавляют щелочной раствор ЭДТА до установления  $\text{pH} \approx 9,6$ . Затем растворы последовательно в порядке возрастания концентрации пропускают через редуктор и анализируют аналогично пробам морской воды относительно холостой пробы, к которой также добавляют 1,25 мл реактива Грисса—Илосвая.

По полученным данным строят градуировочный график.

В случае низких концентраций нитратов допускается применение кювет длиной 20; 30 и 50 см. При анализе исследуемых проб морской воды применяют те же кюветы, которые использо-

вались при построении градуировочного графика. Градуировочные кривые для нитратов и нитритов необходимо проверять не реже одного раза в месяц и обязательно всякий раз после приготовления новых реактивов.

### **6.3. Оценка полноты восстановления нитратов**

Для оценки полноты восстановления нитратов строят градуировочный график по результатам фотометрирования стандартных растворов нитритов. В мерные колбы или цилиндры Несслера на 100 мл, предварительно промытые морской водой, используемой для приготовления стандартных растворов, отмеривают 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора нитрита натрия и доводят растворы до метки морской водой. Получают градуировочные растворы, содержащие соответственно 5; 10; 25; 50; 75 и 100 мкг/л нитритного азота. Градуировочный раствор одной и той же концентрации готовят параллельно три раза. В каждый раствор и холостую пробу, представляющую собой морскую воду, на которой готовили стандарты, добавляют по 5 мл реактива Грисса—Илосвая, перемешивают и через 50—60 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостой пробы (см. п. 5.1). По полученной градуировочной кривой судят о восстановительной способности редуктора.

## **7. Обработка результатов**

По измеренным значениям оптической плотности находят с помощью градуировочного графика суммарную концентрацию нитратов и нитритов в морской воде. Вычитая из этого значения заранее определенную концентрацию нитритов и поправку на загрязненность реактивов, получают концентрацию нитратов (мкг/л) в исследуемой пробе морской воды.

## **8. Числовые значения показателей погрешности МВИ**

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 г. (табл. 17) настоящая методика определения нитратов в морской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

## **9. Требования к квалификации аналитика**

Определение нитратов может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентраций нитратного азота, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $e$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
5—25	3,5	6,3	7,39
25—50	2,6	2,0	3,2
50—100	2,45	2,0	3,1
100—250	3,3	2,0	3,7
250—500	2,35	1,4	2,7

## 10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа нитратов в 10 пробах требуется 9,5 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 0,4 чел.-ч;
- на подготовку посуды — 0,6 чел.-ч;
- на подготовку двух редукторов — 3,0 чел.-ч;
- на выполнение холостых определений — 1,0 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 3,2 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

При необходимости освобождения проб воды от сероводорода или дополнительного удаления гумусовых веществ требуется 11,5 или 11,7 чел.-ч соответственно.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаева А. Б., Богоявленский А. Н. Определение нитратов в морской воде восстановлением их до нитритов при помощи амальгамированного кадмия. — Океанология, 1968, т. 8, вып. 3, 539—546.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоздат, 1977, с. 82—92.
3. Сапожников В. В., Гусарова А. Н., Лукашев Ю. Ф. Определение нитратов в морской воде. — В кн.: Материалы Всесоюзного семинара «Совершенствование гидрохимических методов в промыслово-океанографических исследованиях ресурсов Мирового океана». — М.: изд. ВНИРО, 1970, с. 6—7.
4. Современныe методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований. — М.: Пищевая промышленность, 1973, с. 103—105.
5. Grasshoff K. Zur bestimmung von Nitrat in Meer und Trinkwasser. — Kieler Meeresforsch., 1964. В. 20, Н. 1, S. 5—12.
6. Wood E. D., Armstrong F. A. J., Richards F. A. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. — J. Mar. biol. Ass., U. K., 1967, v. 47, p. 23—31.

# АММОНИЙНЫЙ АЗОТ

Ионы аммония появляются в морской воде и как первичный продукт обмена веществ, и на последней стадии полной минерализации органических остатков. Аммонийный азот потребляется фитопланктоном в процессе фотосинтеза, при этом водоросли затрачивают меньшую энергию по сравнению с ассимиляцией нитратов. Следовательно, определение концентрации аммонийного азота необходимо для оценки биологической продуктивности моря и интенсивности минерализации органических веществ. Следует отметить, что содержание аммонийного азота в морской воде может изменяться в очень широких пределах: от нескольких мкг/л в открытом океане до нескольких тысяч мкг/л в прибрежных районах и внутренних морях.

## 1. Сущность метода анализа

Метод определения аммонийного азота основан на реакции аммиака в щелочном растворе с избытком гипохлорита с образованием монохлорамина, который в присутствии фенола и иона нитропруссиды дает индофеноловый голубой [2]. Метод достаточно прост и может применяться не только в лабораторных условиях, но и на современных научно-исследовательских судах.

Ввиду адсорбции аммиака на стенках посуды, а также попадания его в растворы из воздуха лабораторных помещений, в котором он всегда присутствует, метод не отличается хорошей воспроизводимостью при концентрациях аммонийного азота ниже 5 мкг/л.

Фоном реактивов пренебрегают, если приготовленная безаммиачная вода содержит аммиак в концентрации не более 15 мкг/л [1, 2].

Концентрации реагентов имеют существенное значение. Рекомендуемые ниже их концентрации позволяют получить оптимальную чувствительность и небольшой фон. Увеличение концентрации гипохлорита натрия вдвое практически не влияет на результаты анализа, тогда как при таком же повышении концентрации фенола индофенол не образуется. Одновременное же увеличение вдвое концентрации как гипохлорита, так и фенола не изменяет их отношения в растворе и поэтому не влияет на анализ, однако при этом сильно увеличивается фон. Увеличение концентрации катализатора более чем в 10 раз повышает фон, но не улучшает чувствительность [2].

pH морской воды сильно влияет на результаты анализа, так как монохлорамина образуется при  $\text{pH} = 8,0 \dots 11,5$ . При более высоких его значениях аммиак частично окисляется до нитритов.

В дистиллированной воде при комнатной температуре реакция протекает за два часа, тогда как в океанической воде — за

шесть часов. Цвет индофенолового голубого устойчив несколько суток при защите растворов от прямого солнечного света [2].

Реакция образования индофенолового голубого, положенная в основу настоящей методики, является специфической для аммиака — мочевины и аминокислоты (например, глицин и глутамин) не мешают анализу. Не мешает также определению сероводород в концентрациях до 2 мг/л. При анализе проб воды Черного моря, в котором содержание сероводорода достигает иногда 20 мг/л, пробы следует разбавить примерно в пять раз безаммиачной водой, у которой известно фоновое содержание аммонийного азота.

В лабораторном помещении, где проводят определение аммонийного азота, нельзя проводить другие анализы, связанные с использованием растворов аммиака. Кроме того, помещение следует систематически проветривать и полностью исключить в нем курение.

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

фотоэлектроколориметр (КФК-3, ФЭК-60, ФЭК-56) или спектрофотометр универсальный любого типа с кюветами длиной 10; 20; 50 и 100 мм;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;

набор сит на 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 мм — по ТУ 25—06—1250;

шланг полиэтиленовый или полихлорвиниловый, внутренний диаметр 4—6 мм — по ТУ 64—2—253;

склянка СПЖ (Тищенко) — по ГОСТ 25336;

колбы мерные с притертой пробкой на 1 л — по ГОСТ 1770;

колбы мерные с притертой пробкой на 100 мл — по ГОСТ 1770;

колбы Эрленмейера с притертыми пробками на 50 и 100 мл — по ГОСТ 1770;

пипетки автоматические градуированные на 25 и 50 мл — по ГОСТ 20292;

пипетки градуированные на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

цилиндр мерный на 1 л — по ГОСТ 1770;

микробюретка на 5 мл — по ГОСТ 20292;

ионообменная колонка длиной 60 см, внутренним диаметром 16 мм (рис. 12);

трубка стеклянная (внутренний диаметр 4 мм);

колба двухгорлая круглодонная на 25—50 мл — по ГОСТ 25336;

холодильник обратный длиной 100—200 мм — по ГОСТ 25336;

воронка капельная на 10—20 мл — по ГОСТ 25336;

трубки хлоркальциевые — по ГОСТ 25336;

бумага индикаторная универсальная — по ТУ 6—09—181;

катионит КУ-2 — по ГОСТ 20298 (или другой равноценный);



аммоний хлористый, х. ч.— по ГОСТ 3773;  
фенол (карболовая кислота), ч. д. а.— по ГОСТ 6417;  
натрий нитропруссидный (двухводный), ч. д. а.— по ТУ 6—09—4224;

натрия гидроксид, х. ч.— по ГОСТ 4328 или калия гидроксид импортного производства;

калий марганцевоокислый, ч. д. а. или х. ч.— по ГОСТ 20490;

кислота серная (плотность 1,84), х. ч.— по ГОСТ 4204;

кислота соляная концентрированная, х. ч.— по ГОСТ 3118;

кислота азотная концентрированная, х. ч. или ч. д. а.— по ГОСТ 4461;

кислота лимонная одноводная, х. ч. или ч. д. а.— по ГОСТ 3652;

кислота борная, х. ч. или ч. д. а.— по ГОСТ 9656;

натрий лимоннокислый 5,5-водный, ч. д. а.— по ГОСТ 22280;

натрий хлористый, х. ч. или ч. д. а.— по ГОСТ 4233;

натрий серноватистоокислый, пятиводный, ч. д. а.— по ТУ 6—09—01—313; или раствор концентрацией 0,05 моль/л (стандарт-титр) — по ТУ 6—09—2540;

калий иодистый, ч. д. а. или х. ч.— по ГОСТ 4232;

крахмал растворимый (амилодекстрин) для иодометрии, ч. д. а.— по ГОСТ 10163.

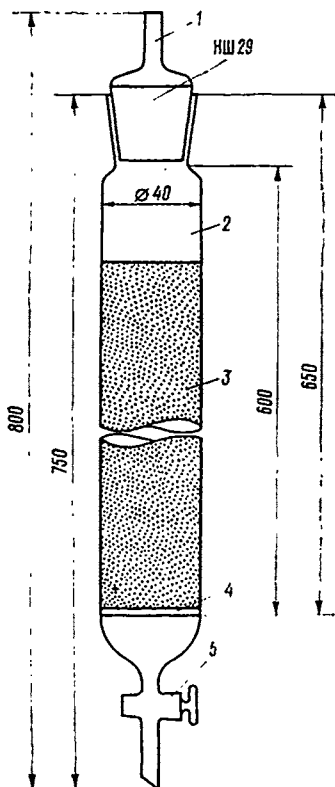


Рис. 12. Колонка для ионообменной смолы.  
1 — стеклянная пробка с трубкой; 2 — колонка для ионообменной смолы; 3 — ионообменная смола; 4 — стеклянный фильтр; 5 — кран.

крахмал растворимый (амилодекстрин) для иодометрии, ч. д. а.— по ГОСТ 10163.

### 3. Отбор проб

Пробы морской воды на аммонийный азот анализируют сразу же после их взятия. Хранение проб не допускается.

### 4. Подготовка к анализу

#### 4.1. Подготовка колонки с катионитом

Катионит КУ-2 просеивают на ситах и отбирают фракцию с размером зерен 0,25—0,50 мм. Смолу этой фракции выдерживают 20 ч в мерном цилиндре на 1 л в растворе  $\text{HNO}_3$  concentra-

цией 2 моль/л или насыщенном растворе NaCl. Этой смолой заполняют колонку слоем 50 см и омывают от пыли и осколков зерен пропусканием дистиллированной воды снизу вверх с такой скоростью, чтобы смола находилась во взвешенном состоянии. Отмывку прекращают при отсутствии в промывных водах взвешенных частиц. Затем смолу промывают дистиллированной водой сверху вниз до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге. Окончательный слой смолы равен 45 см.

#### 4.2. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.2.1. *Безаммиачную дистиллированную воду* получают пропусканием дистиллированной воды через колонку с ионообменной смолой КУ-2 со скоростью 3 мл/мин в герметичной системе, в которой сообщение с воздухом осуществляется через промывалку с концентрированной серной кислотой (рис. 13). Опыт показывает, что минимального содержания аммиака в безаммиачной дистиллированной воде в такой системе можно достигнуть после трехкратного пропускания дистиллированной воды через колонку.<sup>1</sup>

4.2.2 *Реагент А* готовят растворением 35 г фенола (допускается слегка розовый цвет)

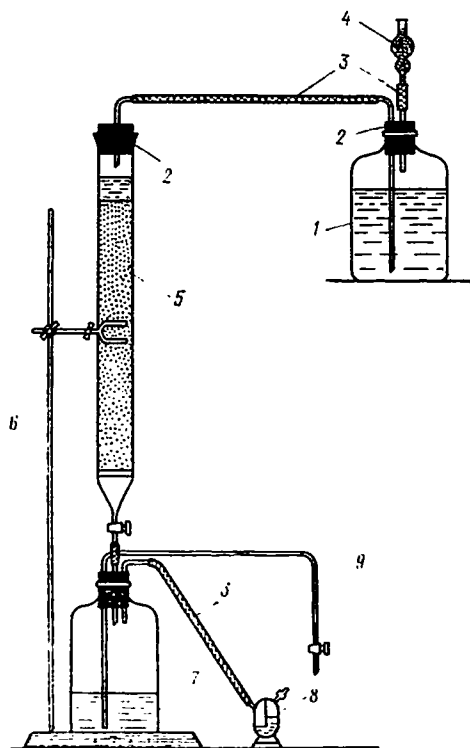


Рис. 13. Установка для получения безаммиачной воды.

1 — бутылка с дистиллированной водой; 2 — резиновые пробки; 3 — шланги (резиновые или полихлорвиниловые); 4 — хлоркальциевая трубка с твердым NaOH; 5 — стеклянная колонка с ионообменной смолой КУ-2; 6 — штатив лабораторный; 7 — бутылка для сбора безаммиачной воды; 8 — гидравлический затвор с серной кислотой; 9 — сифон для слива безаммиачной воды.

и 0,400 г натрия нитропруссидного в безаммиачной дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки. В холодильнике раствор устойчив в течение нескольких недель. Его заменяют при появлении зеленоватой окраски.

<sup>1</sup> Все реактивы и стандартные растворы готовят на свежеприготовленной безаммиачной воде.

4.2.3. *Раствор тиосульфата натрия* концентрацией 0,05 моль/л готовят из стандарт-титра или растворением 12,4 г реактива в 1 л безаммиачной воды.

4.2.4. *1 %-ный раствор иодистого калия* готовят растворением 1 г соли в 99 мл дистиллированной воды.

4.2.5. *1 %-ный раствор крахмала* готовят следующим образом. 1 г крахмала растворимого взбалтывают в 10 мл дистиллированной воды и образовавшуюся взвесь вливают при помешивании в 89 мл кипящей дистиллированной воды. Полученный прозрачный раствор охлаждают и хранят в склянке с притертой пробкой. Обычно он устойчив 1—2 недели. Его заменяют новым раствором в том случае, если он окрашивает иод в коричневый, а не в синий цвет.

4.2.6. *Раствор гидроксида натрия* концентрацией 0,45 моль/л готовят растворением 1,8 г препарата в 100 мл безаммиачной воды.

4.2.7. *Раствор гидроксида натрия для получения реагента Б* готовят растворением 0,16 г реактива в 100 мл безаммиачной воды.

4.2.8. *Реагентом Б* является раствор гипохлорита натрия, содержащий около 0,14 % активного хлора в гидроокиси натрия. Для получения 100 мл реагента Б необходимо собрать прибор, состоящий из трех частей: двухгорлой колбы на 25—50 мл для получения хлора (в одно горло вставлен обратный холодильник, в другое — капельная воронка), склянки Тищенко и двухгорлой колбы на 250 мл для получения гипохлорита натрия (в одно горло этой колбы вставлена стеклянная трубка почти до дна колбы, а в другое — стеклянная трубка с гранулированным NaOH или KOH для поглощения CO<sub>2</sub> из воздуха). Эти части прибора соединены резиновыми трубками. Общий вид прибора представлен на рис. 14.

Для получения хлора берут большой избыток реактивов — 2 г KMnO<sub>4</sub> и 6 мл концентрированной соляной кислоты, которую по каплям прибавляют к перманганату калия из капельной воронки. Образующийся хлор очищают от воды и газообразного хлористого водорода в склянке Тищенко с концентрированной серной кислотой, которая служит также счетчиком тока хлора, и пропускают в раствор гидроокиси натрия, приготовленный согласно п. 4.2.7. Через каждую минуту после энергичного перемешивания измеряют pH раствора по универсальной индикаторной бумаге. При pH = 7, т. е. после нейтрализации щелочного раствора, реакцию прекращают, добавляют 1,8 г твердой гидроокиси натрия, закрывают колбу пробками и полностью растворяют щелочь при перемешивании. Концентрацию полученного гипохлорита натрия определяют следующим образом: в коническую колбу на 100 мл отбирают пипеткой 1 мл полученного раствора гипохлорита натрия, добавляют 50 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора KI (раствор желтеет), а затем — 0,25 мл концентрированной соляной кислоты. В результате выделения иода раствор приобре-

тает светло-коричневый цвет. После тщательного перемешивания его титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/л, сначала до светложелтого цвета, а затем после прибавления 1 мл 1 %-ного раствора крахмала, до полного обесцвечивания. 1 мл раствора тиосульфата натрия соответствует 3,5 мг активного хлора.

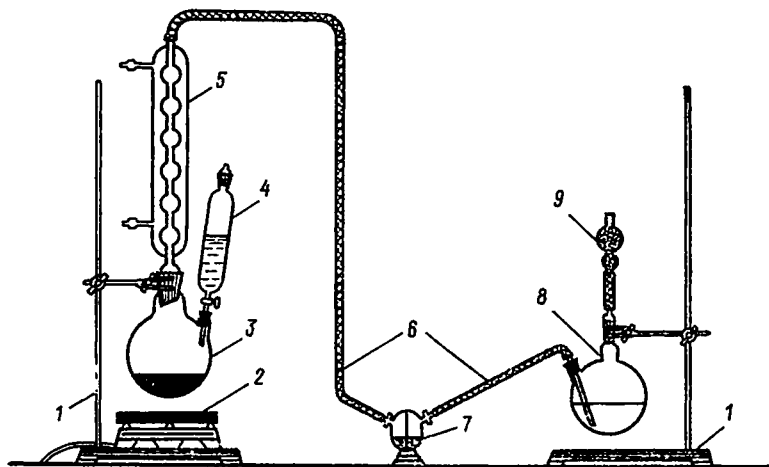


Рис. 14. Установка для получения гипохлорита натрия.

1 — штативы лабораторные; 2 — электрическая плитка; 3 — колба с перманганатом калия; 4 — капельная воронка с соляной кислотой; 5 — холодильник шариковый; 6 — шланги (резинные или полихлорвиниловые); 7 — склянка Тищенко с серной кислотой; 8 — колба с раствором едкого натра; 9 — хлоркальцевая трубка с твердым  $\text{NaOH}$ .

Необходимо отметить, что очень трудно определить момент нейтрализации, и конечный раствор поэтому всегда является кислым за счет избытка хлора. К тому же хлор обесцвечивает красители индикаторной бумаги, и она становится белой. Поэтому раствор всегда содержит избыточное количество активного хлора в форме хлорноватистой кислоты. В норме концентрация активного хлора равна 1,4 мг/мл. Если она превышает это значение более чем в полтора раза, то необходимо полученный раствор разбавить рассчитанным количеством щелочного раствора, приготовленного согласно п. 4.2.6., с обязательным повторным определением содержания активного хлора. Для примера, при концентрации 2,8 мг/мл необходимо добавить 100 мл раствора щелочи. Приготовленный раствор гипохлорита натрия хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. При хранении в холодильнике раствор устойчив 3—4 недели.

4.2.9. Буферный раствор готовят растворением 66,7 г натрия лимоннокислого, 34 г борной кислоты, 30 г едкого натра и 19,4 г лимонной кислоты в безаммиачной дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки. Его хранят в холодильнике

в склянке с притертой пробкой. Он устойчив длительное время, однако рекомендуется иметь не более 1 л раствора. Буферный раствор должен иметь  $\text{pH} = 10,5 \dots 11,0$ , поэтому его необходимо периодически проверять с помощью  $\text{pH}$ -метра (нельзя использовать для этого индикаторную бумагу). Этот раствор имеет то преимущество, что при его применении для определения аммонийного азота не выпадает осадок.

4.2.10. Раствор азотной кислоты концентрацией 2 моль/л готовят смешением одного объема концентрированной азотной кислоты ( $\sim 10$  моль/л) и четырех объемов дистиллированной воды.

4.2.11. Насыщенный раствор хлористого натрия готовят растворением 36,0 г соли в 100 мл дистиллированной воды.

### 4.3. Подготовка посуды для проведения анализа

Важное значение для точности анализа имеет чистота посуды, особенно колб, в которых получают окрашенные растворы. Опыт показал, что после мытья и ополаскивания безаммиачной водой их следует сушить 3—4 ч в сушильном шкафу при температуре  $200^\circ\text{C}$ , при которой разлагаются большинство солей аммония. Затем по охлаждению в шкафу до  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  колбы закрывают притертыми пробками и в таком виде температуру доводят до комнатной. Всю остальную посуду следует перед употреблением 2—3 раза ополаскивать безаммиачной водой.

Все операции с открытыми растворами при анализе на аммонийный азот следует проводить как можно быстрее из-за интенсивного поглощения аммиака из воздуха и связанного с этим завышения результатов.

## 5. Проведение анализа

25 мл пробы морской воды наливают в колбу Эрленмейера на 50 мл с пришлифованной пробкой, затем добавляют в вытяжном шкафу последовательно 1,5 мл буферного раствора и по 0,7 мл реагентов А и Б. После каждого добавления колбу закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают. Закрытую колбу оставляют стоять в темноте при комнатной температуре по крайней мере 6 ч, а лучше всего до следующего дня. В зависимости от интенсивности окраски раствора выбирают длину кюветы (50; 20 или 10 мм) и измеряют его оптическую плотность при 630 нм на спектрофотометре или на фотоэлектроколориметре при светофильтре, наиболее близком к этой длине волны (например, для ФЭК-60 светофильтр № 6) относительно кюветы той же длины, наполненной аликвотной частью пробы морской воды. При использовании кюветы длиной 100 мм необходимо брать 50 мл пробы. В этом случае объем прибавляемых реагентов надо увеличить вдвое.

Если в кювете длиной 50 мм оптическая плотность определяемой пробы больше 0,50—0,60, то следует провести повторное измерение в кювете длиной 20 мм. Если оптическая плотность пробы в последней кювете превышает 0,80, то необходимо снова провести измерение, но уже в кювете длиной 10 мм. Если же в этой кювете оптическая плотность превышает 1,5—1,7, то пробу необходимо разбавить в два раза. Для этого отбирают аликвоту 50 мм и разбавляют безаммиачной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. В этом случае обязательно определяют содержание аммонийного азота в безаммиачной воде в кювете длиной 50 мм. Если же разбавление в два раза окажется недостаточным, то пробу разбавляют в четыре раза (25 мл пробы в мерной колбе на 100 мл). Оптическую плотность разбавленных проб измеряют в кюветах длиной 10 мм против кюветы, наполненной аликвотной частью разбавленной пробы.

Для ускорения анализа без понижения его точности можно использовать безаммиачную воду с концентрацией аммонийного азота 15—20 мкг/л, которую получают двукратным пропусканием дистиллированной воды через колонку со скоростью 7—8 мл/мин.

## 6. Подготовка средств измерений к работе

### 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

*Основной стандартный раствор хлористого аммония* готовят растворением 0,3820 г соли в безаммиачной дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг аммонийного азота.

*Рабочие стандартные растворы хлористого аммония* № 1, 2 и 3 готовят разбавлением соответственно 1; 10 и 15 мл основного стандартного раствора безаммиачной дистиллированной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. 1 мл этих растворов содержит соответственно 1,0; 10,0 и 15,0 мкг аммонийного азота. Растворы готовят в день употребления.

### 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

При построении градуировочных графиков необходимо предварительно получить требуемое количество безаммиачной воды, а не отбирать ее из емкости, в которую она непрерывно поступает, т. е. пользоваться безаммиачной водой с определенной концентрацией аммонийного азота. В этом случае получается хорошая воспроизводимость результатов.

В связи с тем, что концентрация аммонийного азота в морской воде может изменяться от нуля до нескольких тысяч мкг/л, строят градуировочные графики в диапазонах 0—100, 0—500 или 0—1500 мкг/л.

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций 0—100 мкг/л отбирают 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл

рабочего стандартного раствора хлористого аммония № 1 и разбавляют их безаммиачной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. Полученные растворы имеют концентрации 5,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 и 100 мкг/л. Отбирают пипеткой в колбы Эрленмейера по 25 мл каждого раствора и добавляют к ним в вытяжном шкафу последовательно 1,5 мл буферного раствора и по 0,7 мл реагентов А и Б. После добавления каждого реагента колбу закрывают пробкой, раствор перемешивают и оставляют стоять в темноте при комнатной температуре по крайней мере 6 ч, а лучше всего до следующего дня. Окрашенный прозрачный раствор переливают в кювету длиной 50 мм и измеряют его оптическую плотность относительно кюветы, наполненной аликвотной частью безаммиачной дистиллированной воды с добавленными к ней теми же реактивами. Каждый стандартный раствор готовят параллельно не менее трех раз. Градуировочный график строят по средним значениям оптической плотности в координатах «оптическая плотность — концентрация аммонийного азота, мкг/л». Его следует проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз при приготовлении новых растворов реактивов.

Для построения градуировочных графиков в диапазонах концентрации 0—500 и 0—1500 мкг/л отбирают по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 0,6; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл рабочих стандартных растворов № 2 и 3 соответственно и разбавляют их безаммиачной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. Полученные растворы имеют концентрации 50; 100; 200; 300; 400; 500 и 90; 300; 600; 900; 1200; 1500 мкг/л соответственно. Дальнейший ход построения калибровочных графиков аналогичен описанному для диапазона 0—100 мкг/л, за исключением того, что оптическую плотность измеряют в кюветах длиной 20 и 10 мм соответственно. Все измерения проводят при длине волны 630 нм или максимально к ней приближенной.

## 7. Обработка результатов

По измеренным значениям оптической плотности исследуемых проб морской воды с помощью градуировочного графика находят концентрацию аммонийного азота (мкг/л).

Содержание аммонийного азота в пробах, разбавленных в два и четыре раза, рассчитывают соответственно по формулам

$$[N_{NH_4^+}] = 2(a - 0,5b),$$

$$[N_{NH_4^+}] = 4(a - 0,75b),$$

где  $a$  и  $b$  — содержание аммонийного азота в разбавленной пробе и безаммиачной воде соответственно.

## 8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 г. (табл. 18), настоящая методика определения аммонийного азота допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 18

Результаты метрологической аттестации МВИ

Диапазон концентраций аммонийного азота в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $e$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
15—50	3,85	10,3	11,40
50—100	2,45	3,4	4,27
100—500	1,70	2,2	2,80
500—1500	0,85	1,4	1,69

## 9. Требования к квалификации аналитика

Определение аммонийного азота может выполнять инженер или техник-химик со средним специальным образованием, имеющий опыт работы с химическими препаратами.

## 10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа аммонийного азота в 10 пробах требуется 11,5 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;
- на приготовление безаммиачной воды (5 л) — 8,5 чел.-ч;
- на приготовление растворов реактивов — 1,5 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 0,5 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 92—100.
2. Chemical methods for use in marine environmental monitoring/Manual and Guides, N 12. — IOC, UNESCO, 1983, p. 29—36.



# ОБЩИЙ И ОРГАНИЧЕСКИЙ АЗОТ

Методика позволяет определять общий и органический азот в морских и распресненных водах, предназначена для проведения мониторинга этих вод и характеризуется пределом обнаружения азота около 30 мкг/л. Диапазон определяемых концентраций общего и органического азота — 30—5000 мкг/л. Анализу не мешают любые ионы или соединения, присутствующие в чистых или умеренно загрязненных морских водах. Также не мешает определению сероводород при концентрациях до 2 мг/л. При анализе же вод Черного моря, в которых содержание сероводорода может доходить до 20 мг/л, пробы следует разбавить безазотной водой до указанной выше концентрации.

Азот в морской воде входит в состав как неорганических соединений (нитриты, нитраты, соли аммония), так и органических (гуминовые и фульвовые вещества, белки, аминокислоты, амины, амиды и др.). Эти соединения относятся к числу важнейших биогенных веществ, в значительной степени определяющих биологическую продуктивность морей и океанов. Изменения в составе форм азота указывают на направление основных биохимических и гидробиологических процессов в морской среде.

Многообразие форм азота в морской воде исключает прямые методы определения его общего содержания. Нашедшие практическое применение методы определения общего азота основаны на переводе органических соединений в неорганические: аммиак (метод Кьельдаля), нитраты и нитриты (фотохимическое и персульфатное окисление).

Классический метод Кьельдаля в его различных вариантах [2, 3] дает надежные результаты только при отсутствии высоких концентраций нитритов и нитратов. Его существенными недостатками являются также сложность и трудоемкость аналитических процедур. Более простыми и в то же время не менее чувствительными являются способы фотохимического [2, 4, 7] и персульфатного [5, 6] окисления азоторганических соединений до нитратов и нитритов. Они позволяют определять общий азот по одной пробе, при этом первый из них — только в растворе, а второй — в растворе и во взвеси, что делает последний более предпочтительным. Ниже описан метод определения общего (и органического) азота в морской воде с применением персульфатного окисления в щелочной среде [1, 5, 6].

## 1. Сущность метода анализа

Метод основан на окислении азоторганических соединений и аммонийного азота до нитратов и нитритов при кипячении с персульфатом калия в щелочной среде. Сумму нитратов и нитритов восстанавливают омедненным кадмием до нитритов и количест-

венно определяют с помощью реактива Грисса—Илосвая. Метод достаточно прост и может применяться на современных научно-исследовательских судах [1].

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

- спектрофотометр СФ-26 (СФ-16, СФ-4А) или фотоэлектроколориметр ФЭК-56 (ФЭК-56М, КФК-3, ФЭК-60) с кюветами длиной 20 и 50 мм;
- батометр, например ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;
- кастрюля-скороварка объемом 6 л;
- бутылки для автоклавирования на 50 мл, закрытые пробками, со скобяным замком и прокладками из силиконовой резины, или кислородная склянка с хорошо притертой пробкой;
- плитка электрическая бытовая ПЭК-800/3 — по ТУ 92—208;
- стеклянный аппарат для перегонки воды любого типа;
- пипетки с делениями на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;
- пипетка автоматическая, калиброванная на 10 мл;
- пипетка, калиброванная на 5 мл — по ГОСТ 20292;
- колбы мерные — по ГОСТ 1770, или цилиндры Неслера на 100 мл с притертыми пробками;
- склянки для хранения растворов из темного стекла и пластмассовыми пробками на 1 л;
- фильтры мембранные № 2 с размером пор 0,45 мкм и диаметром 35 мм;
- фильтр стеклянный № 2;
- колба Бунзена на 0,5 л;
- насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 10696, или пластмассовый КМ-1230 — по ТУ 64—1—861, или механический Комовского типа НВК;
- стакан химический на 0,4—0,6 л — по ГОСТ 10394;
- стекла часовые;
- бюксы низкие диаметром 40—50 мм — по ГОСТ 7148;
- серная кислота концентрированная, х. ч. — по ГОСТ 4204;
- натрия гидроксид, х. ч. — по ГОСТ 4328;
- калий надсернистый (калий персульфат), х. ч. — по ГОСТ 4146;
- борная кислота, х. ч. — по ГОСТ 9656;
- трилон Б (этилендиамин-N, N, N', N'-тетрауксусной кислоты динатриева соль, двухводная), ч. — по ГОСТ 10652.

## 3. Отбор проб

Пробы морской воды на общий азот анализируют сразу же после их отбора. Хранение проб не допускается. Если пробы морской воды содержат большое количество взвешенных частиц, что

характерно для предустьевых районов морей, то до анализа их следует профильтровать через мембранный фильтр № 2 по [3].

## 4. Подготовка к анализу

### 4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Раствор гидроксида натрия* концентрацией 0,12 моль/л готовят растворением 4,8 г щелочи в 1 л дистиллированной воды. Хранят в склянке с пластмассовой пробкой.

4.1.2. *Раствор гидроксида натрия* концентрацией 0,075 моль/л готовят растворением 3,02 г щелочи в 1 л безазотной воды.

4.1.3. *Боратный буфер* готовят растворением 6,0 г борной кислоты в 1 л раствора гидроксида натрия концентрацией 0,075 моль/л. Он устойчив на холоде не менее двух месяцев.

4.1.4. *Окислительный раствор* готовят растворением 10,0 г персульфата калия в 1 л боратного буфера. При хранении в темной склянке с пластмассовой пробкой на холоде раствор устойчив по крайней мере неделю.

### 4.2. Очистка мембранных фильтров

В химический стакан на каждые 10 фильтров приливают 50 мл безазотной воды. Закрывают его часовым стеклом, ставят на электроплитку, покрытую асбестовой тканью, и нагревают при слабом кипении раствора в течение 20 мин три раза, каждый раз меняя воду. Фильтры хранят в боксе.

### 4.3. Очистка воды и реактивов

**Безазотная вода.** 1 л дистиллированной воды помещают в колбу перегонного аппарата, добавляют 0,5 г персульфата калия и 50 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,12 моль/л, нагревают раствор до кипения на газовой горелке и кипятят несколько минут без отгонки. Затем собирают перегонный аппарат и отгоняют до тех пор, пока в колбе не останется 150 мл раствора. На безазотной воде готовят все реактивы и стандартные растворы. Воду желательно получать в день употребления. Допускается ее хранение в течение 3—4 недель в склянках или колбах с хорошо пришлифованными и запарафинированными пробками в помещениях, воздух которых свободен от паров аммиака, азотной кислоты и органических соединений азота.

Большое внимание следует уделять дистиллированной воде, которая нередко так сильно бывает загрязнена органическим азотом, аммиаком, нитритами и нитратами, что, с одной стороны, полученная из нее безазотная вода также может содержать повышенные концентрации соединений азота, а с другой стороны, сильно загряз-

няет нитритами и нитратами пробы природной воды и холостую пробу при разбавлении. Для уменьшения содержания соединений азота дистиллированную воду следует получать в день использования.

Безазотная и дистиллированная воды пригодны для анализа, если в кювете длиной 50 мм оптическая плотность холостой пробы, измеренная относительно дистиллированной воды, не превышает 0,060. При больших значениях оптической плотности вместо дистиллированной воды следует использовать безазотную воду. Если же в безазотной воде содержание соединений азота повышено, то ее необходимо еще раз перегнать с персульфатом калия в щелочной среде.

Деионизированную воду применять не следует, так как она обычно содержит довольно много органического азота.

**$\alpha$ -нафтиламин.** Этим реактивом можно пользоваться в том случае, если в твердом состоянии он окрашен в слаборозовый цвет. При более интенсивной окраске его очищают. Для этого 0,2 г  $\alpha$ -нафтиламина растворяют в 40 мл безазотной воды и нагревают до кипения. Горячий раствор фильтруют через фильтр из обычной фильтровальной бумаги, вставленной в стеклянную химическую воронку, предварительно нагретую в сушильном шкафу. В фильтрованный раствор добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 245 мл безазотной воды.

**Калий надсерноокислый.** Его очистка описана в гл. «Общая растворенная ртуть».

#### 4.4. Требования к лабораторному помещению

Воздух лабораторного помещения, в котором проводят анализ на общий и органический азот, а также получают дистиллированную и безазотную воды, должен быть чистым и свободным от паров азотной кислоты, аммиака и органических производных азота даже в следовых количествах. Этого можно достигнуть только в том случае, если в данном помещении не работали с указанными выше соединениями азота не менее шести месяцев. Также недопустимо присутствие в воздухе табачного дыма. В противном случае лабораторное помещение «отравлено» соединениями азота, и результаты анализов плохо воспроизводятся.

### 5. Проведение анализа

#### 5.1. Схема проведения анализа

В зависимости от ожидаемой концентрации общего азота в пробе отбирают 10 мл (концентрация не больше 1000 мкг/л) или 2 мл (больше 1000 мкг/л) морской воды в бутылки для автоклавирования, прибавляют 10 мл окислительного раствора, бутылки сразу же закрывают и их содержимое перемешивают. Бутылки помещают в кастрюлю-скороварку, в которую предвари-

тельно наливают 600 мл дистиллированной воды. Кастриюлю закрывают и ставят на электроплитку. Бутылки с растворами кипятят 30 мин при 120 °С с работающим грузовым клапаном (от начала нагревания до конца кипячения обычно требуется около 70 мин), после чего кастриюлю снимают с плитки. После охлаждения кастриюлю открывают и бутылки вынимают. Содержимое бутылок количественно переносят в цилиндры Несслера на 100 мл и дводят дистиллированной водой до метки. Полученные растворы анализируют далее по методике определения нитратов в морской воде с той лишь разницей, что после пропускания через колонку с омедненным кадмием отбирают по 25 мл пробы и по 25 мл (при измерении на спектрофотометре) или 50 мл (при измерении на фотоэлектроколориметре) холостой пробы. Необходимо отметить, что для вод разной солености следует прибавлять различные объемы щелочного раствора трилона Б для создания оптимального значения рН, которое надо строго контролировать. Параллельно с пробами каждый раз обрабатывают в кастриюле-скороварке окислительный раствор (холостую пробу) с последующим его разбавлением дистиллированной водой до 100 мл.

## 5.2. Холостое определение

Для выполнения холостого определения 10 мл окислительного раствора проводят через все стадии анализа, предусмотренные для пробы.

# 6. Подготовка средств измерений к работе

## 6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

*Основной стандартный раствор трилона Б* готовят растворением 0,1330 г соли в безазотной воде в мерной колбе на 100 мл. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг органического азота. При хранении в холодном месте в темной посуде раствор устойчив несколько месяцев.

*Рабочий стандартный раствор трилона Б* готовят разбавлением 10,0 мл основного стандартного раствора безазотной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. 1 мл этого раствора содержит 10 мкг органического азота. При хранении в холодном месте раствор устойчив месяц.

## 6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Поскольку концентрация общего азота в морской воде может изменяться от сотен до нескольких тысяч микрограммов на литр, градуировочные графики необходимо строить в диапазонах концентраций 0—1000 или 0—5000 мкг/л.

Для построения градуировочного графика в диапазоне 0—1000 мкг/л отбирают 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл рабочего стандарт-

ного раствора трилона Б и разбавляют безазотной водой в мерных колбах или цилиндрах Несслера на 100 мл до метки. Концентрация азота в полученных стандартных растворах составляет соответственно 250; 500; 750 и 1000 мкг/л.

Отбирают пипеткой и помещают в бутылки для автоклавирования по 10 мл каждого стандартного раствора, добавляют к ним по 10 мл окислительного раствора и сразу же закрывают бутылки пробками. После перемешивания растворов бутылки (до 8—10 шт.) помещают в кастрюлю-скороварку, и далее проводят аналитические процедуры, аналогичные описанным в п. 5.1.

Добавляют 2,5 и 1,25 мл реактива Грисса — Илосвая к 50 и 25 мл раствора соответственно и затем измеряют оптическую плотность градуировочных растворов на спектрофотометре при длине волны 543 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны, наиболее близкой к указанной, в кюветах длиной 50 мм относительно холостой пробы.

Каждый стандартный раствор готовят параллельно не менее трех раз. Градуировочный график строят по средним измеренным значениям оптической плотности растворов в координатах «оптическая плотность — концентрация общего азота, мкг/л».

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций азота 0—5000 мкг/л отбирают по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл основного стандартного раствора трилона Б и разбавляют их безазотной водой в мерных колбах или цилиндрах Несслера на 100 мл до метки. Полученные стандартные растворы имеют концентрации азота 1000; 2000; 3000; 4000; 5000 мкг/л соответственно. Отбирают пипеткой в бутылки для автоклавирования по 2 мл каждого раствора, добавляют к ним по 10 мл окислительного раствора и сразу же закрывают пробками. Дальнейший ход анализа и построение градуировочного графика проводят аналогично описанному для диапазона концентраций 0—1000 мкг/л. Следует отметить нестабильность окраски растворов при концентрациях общего азота более 3000 мкг/л. Поэтому необходимо строго соблюдать время выдержки проб от момента внесения реактива Грисса — Илосвая до измерения оптической плотности и выполнять анализ сериями не более 10 проб.

Градуировочные графики следует проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз при приготовлении новых растворов реактивов.

## 7. Проведение измерений

Оптическую плотность проб измеряют в кювете длиной 50 мм относительно холостой пробы на спектрофотометре при длине волны 543 нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром № 6 (ФЭК-56М, ФЭК-56) или № 4 (ФЭК-60) и записывают ее в журнал. Когда оптическая плотность определяемой пробы в диапазоне концентраций 0—5000 мкг/л превышает 0,8 в кювете длиной

50 мм, необходимо провести ее повторное измерение в кювете длиной 20 мм.

## 8. Обработка результатов

### 8.1. Вычисление результатов измерений

По измеренным значениям оптической плотности с помощью градуировочных графиков находят концентрацию общего азота (мкг/л). Если измерение оптической плотности проведено в кюветах длиной 20 мм, то в этом случае найденную по градуировочному графику концентрацию общего азота следует умножить на 2,5 для получения его истинной концентрации.

Если ранее в пробе были определены концентрации нитритов, нитратов и аммонийного азота, то, вычитая их сумму из найденной концентрации общего азота, находят содержание в морской воде органического азота (в мкг/л).

### 8.2. Числовые значения показателей погрешности

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09.88 по 25.12.88 гг. (табл. 19), настоящая методика определения общего и органического азота допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 19

Результаты метрологической аттестации МВИ

Диапазон концентрации общего азота в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости ( $\sigma$ ), %	Показатель правильности ( $\theta$ ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность ( $\Delta$ ), %
250—500	4,5	10,5	12,0
500—750	3,5	9,5	9,5
750—2600	1,2	4,6	4,6

### 8.3. Общие требования к точности определения

Необходимая точность определения общего азота может быть достигнута при правильном контроле чистоты безазотной воды, реактивов, посуды и воздуха лабораторного помещения.

## 9. Требования к квалификации аналитика

Определение может выполнять химик-аналитик, имеющий среднее специальное образование.

## 10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа общего азота в 10 пробах требуется 19,8 чел.-ч, в том числе:

- на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
- на подготовку посуды и приготовление растворов реактивов — 2,0 чел.-ч;
- на подготовку очищенной воды — 6,0 чел.-ч;
- на подготовку редукторов — 3,0 чел.-ч;
- на фильтрование проб — 2,0 чел.-ч;
- на выполнение измерений — 3,5 чел.-ч;
- на измерение светопоглощения — 0,5 чел.-ч;
- на холостые опыты — 2,0 чел.-ч;
- на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеониздат, 1984, с. 32—39.
2. Методы гидрохимических исследований океана. — М.: Наука, 1978 с. 202—215.
3. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 82—92, 101—109.
4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л.: Гидрометеониздат, 1977, с. 306—308.
5. Methods of seawater analyses/Ed. by K. Grasshoff. — Weinheim — New York: Verlag Chemie, 1976, p. 168—173.
6. Report of the Ballic intercalibration workshop. — Annex., Kiel, 1977, p. 35.
7. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical handbook of seawater analysis. — Fish. Res. Board Canada, Bull. 167, 1968.

## НЕФТЕПРОДУКТЫ

Нефть и нефтепродукты, относящиеся к числу наиболее распространенных в морской среде загрязняющих веществ, представляют собой сложную смесь различных углеводородов ациклического, нафтенового и ароматического гомологических рядов с числом атомов углерода от 5 до 70 и соединений некоторых других классов, причем углеводороды составляют 50—98 % массы смеси.

Анализ нефти и нефтепродуктов в воде можно осуществлять дифференциальными (газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) или интегральными (УФ-, ИК-спектрофотометрия, спектрофлуориметрия) методами, причем интегральные методы проще и удобнее для проведения наблюдений за состоянием нефтяного загрязнения водоемов.

Для исчерпывающей оценки нефтяного загрязнения (соотношение углеводородов различных гомологических рядов, количество



алканов нормального и изостроения, алкенов, аренов с различным числом колец и т. п.) необходимо применять несколько методов. Вместе с тем для практических целей часто бывает вполне достаточно применять какой-либо один интегральный метод, например инфракрасную спектрофотометрию (ИКС) или спектрофлуорометрию.

Условно принято считать нефтепродуктами главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки — неполярные и малополярные углеводороды, не сорбирующиеся на оксиде алюминия [2, 4].

Ниже дается описание методики ИКС-определения нефтепродуктов (НП) в морской воде с использованием колоночной хроматографии для выделения неполярных и малополярных углеводородов<sup>1</sup>.

## 1. Сущность метода анализа

Метод основан на измерении интенсивности поглощения, обусловленного валентными асимметричными колебаниями С—Н связей метиленовых ( $-\text{CH}_2-$ ) групп углеводородов, в ближней ИК-области (полоса  $2926 \pm 10 \text{ см}^{-1}$  или  $3,41 \pm 0,01 \text{ мкм}$ . Этой частоте (длине волны) соответствует наибольшее значение удельных коэффициентов поглощения НП при наименьшем разбросе — около 20 % [2, 4].

ИКС-метод в данном варианте не дает возможности распознавать автохтонные и аллохтонные углеводороды — результаты анализа отражают общее содержание НП.

В качестве стандартов в методе можно использовать две искусственные смеси с одинаковым коэффициентом удельного поглощения: 1) гексадекан: изооктан: бензол—3: 3: 2 по объему — смесь Симарда [6]; 2) гексадекан: диоктилсебацнат—1:6 по объему либо 3:22 по массе — смесь ГОИН [1].

## 2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

ИК-спектрофотометр любой марки с разверткой спектра в области  $2500-3300 \text{ см}^{-1}$  (3,3—4 мкм), например ИКС-29, либо анализаторы (измерители) НП, например типа АН-1;

куветы с кварцевыми окнами длиной 10—40 мм с крышками; весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104; сушильный шкаф — по ТУ 79—383;

<sup>1</sup> Допустимо применение методики [2] ИКС-определений.

Руководящий документ

**РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ  
МОРСКИХ ВОД**

Редактор Н. Л. Гашина. Художник Б. А. Бураков. Художественный редактор Б. А. Бураков.  
Технический редактор Н. Ф. Грачева. Корректор О. В. Андреева.

Н/К

Сдано в набор 22.01.93. Подписано в печать 01.06.93. Формат 60 X 90<sup>1/16</sup>. Бумага тип. № 1  
Литературная гарнитура. Печать высокая. Печ. л. 16,5. Кр.-отт. 16,5. Уч.-изд. л. 18,8. Тж-  
раж 1000 экз. Индекс ОЛ-42. Заказ № 22. Заказное.

Гидрометеонздат. 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 36.

Ордена Трудового Красного Знамени ГП «Техническая книга» типография № 8 Мининформ  
печати РФ. 190000, г. Санкт-Петербург, Прачечный пер., д. 6.