ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ И КОНТРОЛЮ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОКЕАНОГРАФИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ

№ 43

Под редакцией
канд. хим. наук С. Г. ОРАДОВСКОГО

МОСКВА·МОСКОВСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТА — 1979

gost.e-ecolog.ru

УДК 543-1.052.053;550.839

Настоящие Методические указания являются пособием по химическому анализу морских донных отложений для работников химических лабораторий научно-исследовательских учреждений и управлений по гидрометеорологии и контролю природной среды Госкомгидромета, проводящих изучение и контроль загрязнения морской среды.

«Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях» рекомендуются для специалистов других министерств и ведомств, участвующих в осуществлении Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязнением морской среды, для специалистов-гидрохимиков, морских геологов, химиков-аналитиков, а также для студентов и аспирантов университетов и гидрометеорологических институтов.

© Государственный океанографический институт (ГОИН), 1979 г

ПРЕДИСЛОВИЕ

«Методические указания по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях» являются пособием для работников химических лабораторий научно-исследовательских учреждений и управлений гидрометеорологической службы Государственного комитета СССР по гидрометеорологии и контролю природной среды, осуществляющих Общегосударственную службу наблюдений и контроля за загрязнением морской среды. В данное пособие включены методики определения наиболее опасных загрязняющих веществ (хлорированных углеводородов, нефтепродуктов, фенолов, тяжелых металлов), основанные на применении современных физико-химических методов анализа.

В составлении «Методических указаний по определению загрязняющих веществ в морских донных отложениях» участвовал большой коллектив сотрудников ГОИНа. «Введение» написано С. Г. Орадовским, «Определение хлорированных углеводородов» — С. М Черняком, «Определение нефтепродуктов» — Г. Г. Лятиевым, С. Г Орадовским, А. А. Щепинским, И. М. Михалевой, В. А. Шевченко, Л. Н Блиновой и В. В. Георгиевским, «Определение фенолов»— И. С. Соколовой и Г. Г. Лятиевым, «Определение меди, кадмия и свинца» — В. В. Георгиевским, А. К. Прокофьевым, С. Г. Орадовским и А. Н. Кузьмичевым, «Определение общей ртути» — А. К. Прокофьевым и Т. В. Рожковой, «Требования к технике безопасности производства работ при анализе морских донных отложений» — А Н Кузьмичевым, «Рекомендации по визуальной оценке физических свойств донных отложений» — Ю. П. Судаковой.

В составлении и оформлении «Методических указаний» принимали участие сотрудники ГОИНа А. В. Игнатченко, В. Т. Захаров, Т. А. Абалихина, С. С. Львова.

Общая научная редакция выполнена С. Г. Орадовским.

ВВЕДЕНИЕ

При контроле состояния морской среды, исследовании различных ее физико-химических параметров часто возникает необходимость определять содержания отдельных химических веществ в морских донных отложениях (или, как их часто называют, донных осадков, грунтах). В последние годы в связи с повышенным вниманием к проблеме охраны морской среды важной стала задача, связанная с оценкой содержания наиболее опасных и распространенных загрязняющих веществ в донных отложениях, особенно в поверхностных их слоях. Иметь информацию о загрязнении морских донных отложений необходимо при изучении общего баланса загрязняющих веществ в каком-либо районе моря, при прогнозировании состояния загрязнения моря, при контроле качества морских донных осадков при проведении геологоразведочных и других работ на континентальном шельфе.

Известно, что морские донные отложения являются своеобразным накопителем загрязнений, так как загрязняющие вещества, попадающие тем или иным путем в морские воды, со временем либо самостоятельно (если они представляют собой нерастворимые в воде примеси), либо в результате сорбции на взвешенных частицах органического и минерального происхождения, постепенно оседают на дно. Процесс накопления загрязняющих веществ в поверхностных слоях морских донных осадков может иметь крайне отрицательные последствия для всей морской экосистемы. Прежде всего в результате интенсивного загрязнения морских грунтов непоправимый ущерб наносится донной флоре и фауне. В литературе описаны последствия катастрофических нефтяных разливов в различных районах океана; их результатом явилась гибель морских устриц, моллюсков, ракообразных, донных нерестилищ рыб, многочисленных видов водорослей.

Вместе с тем следует учитывать то обстоятельство, что в отличие от воды, являющейся подвижной динамической системой, донные отложения водоемов представляют собой статическую, довольно консервативную зону, которая характеризуется относительно медленно изменяющимся уровнем загрязнения (исключение — упомянутые последствия катастрофических разливов нефти, крупные захоронения промышленных отходов). Однако загрязненные донные осадки могут при сильном волнении моря вызвать вторичное загрязнение морских вод. Это явление особенно характерно для мелководных районов, шельфовой зоны морей. Поэтому для полной оценки состояния загрязнения морей целесообразно определять содержание загрязняющих веществ не только в воде, но и в донных отложениях.

До последнего времени в практике работ органов Общегосударственной службы наблюдений и контроля за загрязнением морской среды в донных отложениях из загрязняющих веществ определялись только нефтепродукты. Для этих целей был рекомендован весовой метод, основанный на предварительном извлечении нефтепродуктов из пробы последовательной экстракцией хлороформом и н-гексаном, колоночной хроматографии на окиси алюминия, упаривании экстракта до постоянной массы и взвешивании остатка. Метод, довольно простой в исполнении, не позволял достаточно полно извлекать нефтепродукты из донных осадков из-за влияния иловых вод. Высушивать же пробу до анализа

было нельзя, так как при этом часть нефтепродуктов могла улетучиться. Для определения других загрязняющих веществ в морских донных отложениях методик рекомендовано не было.

Настоящие Методические указания восполняют этот пробел. В них описаны методики определения наиболее опасных и распространенных загрязняющих веществ (хлорированных углеводородов, нефтепродуктов, тяжелых металлов, фенолов), основанные на применении современных физико-химических методов анализа. Для определения хлорированных углеводородов рекомендован метод газожидкостной хроматографии, нефтепродуктов — методы инфракрасной спектрофотометрии и газожидкостной хроматографии (сохранен, но в усовершенствованном виде и весовой метод), фенолов — фотометрический метод, тяжелых металлов — атомно-абсорбционный метод Все включенные в Методические указания методики в основном соответствуют аналогичным разработкам, выполненным за рубежом.

Необходимо подчеркнуть, что в выборе того или иного метода анализа морских донных осадков и особенно способов их отбора как в СССР, так и за рубежом нет единого подхода. Наиболее спорным является вопрос, связанный с отбором и предварительной обработкой образцов морского грунта. В СССР для этих целей используют трубки ГОИНа ТГ-1 и ТГ-1,5, прямоточные трубки ИОАН, а также поршневые и вибропоршневые трубки, изготовляемые в ограниченном количестве Применяемые во многих случаях дночерпатели позволяют отбирать пробы поверхностного слоя донных осадков (в среднем до 15 см), при этом в зависимости от типа дночерпателя площадь захвата грунта может сильно изменяться. В СССР применяют дночерпатели Петерсона, ДЧ-0,025 (площадь захвата 0,025 м^2), «Океан-01» и «Оксан-0,25» (с площадями захвата 0,1 и 0,25 м^2 соответственно) и др.

Основным недостатком всех перечисленных и многих других существующих пробоотборников являются нарушение ими стратификации грунта, что не позволяет однозначно оценить распределение веществ по глубине. Тем не менее, при определенных условиях грунтовые трубки и дночерпатели могут дать возможность удовлетворительно отобрать поверхностный, максимально загрязненный слой донных осадков для последующего гранулометрического, минералогического и химического анализа. В данных Методических указаниях приведены рекомендации по выполнению этой процедуры.

Сразу после отбора образцы донных осадков внимательно осматривают и записывают в палубный журнал данные о цвете, запахе и консистенции донных отложений. Одновременно в журнале указываются дата, место отбора и номер образца, станции.

Довольно проблематичным является вопрос, связанный с предварительной подготовкой образцов донных отложений к анализу, с выбором их количества для анализа. В большинстве случаев при изучении загрязнения донных осадков высушивать образцы до экстракции нельзя, так как при этом возможны потери определяемых веществ (исключение составляют некоторые тяжелые металлы) Поэтому экстракцию производят из влажного образца, применяя различные экстрагенты или их смеси, либо непосредственно в судовых условиях, либо в береговой лаборатории с учетом условий консервации и продолжительности хранения образца. Нарушение условий консервации и времени хранения образцов донных осадков не допускается.

Так как все результаты анализа выражают в количестве определяемого вещества на массу сухого грунта, в процессе работы возникает необходимость в определении последней. В Методических указаниях приведены рекомендации по выполнению этой операции.

Что касается навески грунта для анализа, то ее выбор определяется чувствительностью применяемого метода: чем чувствительней метод, тем меньше навеска.

Следует подчеркнуть, что в настоящем пособии не рассматриваются геолого-минералогические вопросы изучения донных отложений, хотя важность их очевидна. В Методических указаниях описаны приемы отбора поверхностных слоев любого грунта и процедуры по их предварительной обработке и химическому анализу для определения наиболее опасных и распространенных в морской среде загрязняющих веществ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Хлорированные углеводороды являются одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды. Они попадают в моря с сельскохозяйственных угодий и с промышленными стоками некоторых предприятий. Значительное количество этих соединений попадает также в морскую среду из атмосферы. Являясь гидрофобными соединениями, хлорированные углеводороды преимущественно адсорбируются на взвешенных частицах, которые оседают и накапливаются в поверхностных слоях грунта. Донные отложения являются также источниками вторичного загрязнения водоема.

В основу настоящей методики положены работы Доусона и Рили [2] и Йенсена с сотрудниками [3].

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на извлечении хлорированных углеводородов смесью органических растворителей (ацетон-гексан), очистке экстрактов серной кислоты и водным раствором сульфита натрия в присутствии тетрабутиламмоний сульфата (ТБА) * и последующем определении их в концентрированном экстракте методом газожидкостной хроматографии. Идентификацию веществ производят по времени удерживания по отношению к ДДЭ. Количество вещества рассчитывают по высоте соответствующего пика. При наличии в пробе полихлорированных бифенилов (ПХБ) они отделяются от хлорорганических пестицидов (ХОП) щелочным дегидрохлорированием (в спиртовом растворе или в микрореакторе, в газовой фазе). Минимально определяемое количество ДДЭ, ДДД, ДДТ — 0,3—0,5 нг, линдана, альдрина и гептахлора — 0,1 нг, ПХБ — 2—5 нг на 1 г сухого грунта при относительной средней квадратичной погрешности около 25%. Относительное стандартное отклонение — 7—10%.

2. ОТБОР, ХРАНЕНИЕ И ТРАНСПОРТИРОВКА ПРОБ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Хлорированные углеводороды, обладая гидрофобными свойствами, попадая в морской водоем, медленно оседают на дно или адсорбируются на взвеси, которая, постепенно осаждаясь, формирует донные отложения. Следовательно, хлорированные углеводороды в основном накапливаются в верхних слоях грунтов и при отборе проб необходимо следить за тем, чтобы не происходило перемешивание верхних и нижележащих слоев отложений.

В связи с этим для отбора необходимо применять разнообразные трубчатые пробоотборники (в частности, трубку ГОИНа, стратификаторы различных типов). Если вышеупомянутые пробоотборники отсутствуют или с их помощью грунт отобрать невозможно (грунт песчаный, жидкий ил), то отбор производится дночерпателями «Океан» с большой площадью захвата (не менее 0,1 м^2) и для анализа берут верхний слой центрального участка отобранного грунта.

Отобранные пробы помещаются в стеклянные сосуды с притертыми пробками и консервируются.

Чтобы предотвратить бактериальное разрушение ХОП и ПХБ в отобранных образцах, пробы консервируют либо подкислением концентрированной соляной кислотой до pH=2, либо хранением в глубоком холоде при температуре —15° С испарителя холодильника.

Пробы, законсервированные соляной кислотой, могут храниться и транспортироваться в течение 1 месяца. Пробы, законсервированные глубоким холодом, могут транспортироваться только в переносных микрохолодильниках.

---

* Методика очистки экстрактов разработана в ИЭМе Э. И. Бабкиной и Т. П. Фанасковой.

3. ПРИБОРЫ И ПОСУДА

Дночерпатель типа «Океан-01» или «Океан-0,25» — 1
Трубка ГОИНа ТГ-1 или ТГ-1,5 — 1
Газовый хроматограф «Цвет-100», модель 106 (или другой, снабженный детектором по захвату электронов) — 1
Колонка стеклянная диаметром 3 мм, длиной 2 м — 1
Шприц стеклянный на 10 мкл — 1
Ротационный испаритель (типа ИР-1М) или прибор для отгонки растворителя, состоящий из перегонной колбы, насадки Кляйзена и прямого холодильника, или колба с Г-образным отводом [1] — 1
Центрифуга лабораторная типа ЦЛС-3 — 1
Плитка с закрытой спиралью — 1
Шкаф сушильный — 1
Микроразмельчитель тканей типа РТ-2 — 1
Аппарат для встряхивания проб АВУ-1, АВУ-10р — 1
Баня водяная — 1
Стекловата
Цилиндры мерные на 100 мл — 3
Делительная воронка на 0,5 л — 1
Делительная воронка на 0,25 л — 1
Чашка Петри — 1
Шпатель металлический — 2
Воронки химические — 3
Колба Эрленмейера — 1
Пробирки центрифужные на 100 мл — 2
Пробирки на 10 мл с притертой пробкой — 3

4. РЕАКТИВЫ

Изооктан н-C_8H_{18}, эталонный
Ацетон $(CH_3)_2CO$, х. ч.
н-Гексан C_6H_{14}, х. ч.
Спирт изопропиловый и-C_3H_7OH, х. ч.
Натрий сернистокислый Na_2SO_4, безводный, ч.
Натрий сернокислый Na_2SO_4, безводный, ч.
Кали едкое KOH, в гранулах, х. ч.
Спирт этиловый C_2H_5OH, 96%
Кислота серная H_2SO_4 концентрированная, х. ч.
Натрий бикарбонат $NaHCO_3$, х. ч.
Хлорированные углеводороды для приготовления стандартных растворов: п,п′-ДДЭ, п,п′-ДДД, п,п′-ДДТ, линдан, альдрин, гептахлор, ПХБ (Хлофен А-50)
Тетрабутиламмоний сульфат $[(C_4H_9)_4N]_2SO_4$, ч. (ТБА)
Хроматон N-A W-ДМСS (60—80 меш) с нанесенной жидкой силиконовой фазой SE-30 (5%)
Азот газообразный (содержание кислорода не более 0,001%), о. ч.

5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РЕАКТИВОВ И СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

1. Для получения тетрабутиламмоний сульфита растворяют 1,695 г ТБА в 50 мл дистиллированной воды, добавляют 12,5 г сульфита натрия, экстрагируют трижды по 20 мл гексана в делительной воронке. Приготовленный раствор хранят не более недели. Если необходимо провести очистку 5—10 образцов, то готовят 10—20 мл водного раствора, используя 0,34 г или 0,75 г ТБА и 2,5 г или 5,0 г сульфита натрия, экстрагируя раствор соответственно по 5 или 10 мл гексана трижды.
2. н-Гексан перегоняют с дефлегматором длиной не менее 10 см.
3. Ацетон перегоняют с дефлегматором длиной не менее 10 см.
4. Кали едкое (10 гранул) промывают 5 мл н-гексана.

5. Серная кислота очищается от примесей экстракцией с н-гексаном в отношении 1 : 10 (гексан : кислота) непосредственно перед анализом.

6. Натрий гидрокарбонат, 0,5%-ный раствор, приготовляется растворением 1 г $NaHCO_3$ в 199 мл воды.

7. Стандартные растворы пестицидов получают следующим образом. В мерную колбу на 100 мл переносят взвешенные количества ХОП: альдрина, гептахлора и линдана по 10 мг, ДДЭ, ДДД, ДДТ — по 20 мг, доводят раствор до метки изооктаном. Содержание в полученном растворе альдрина, гептахлора и линдана — по 100 мкг/мл, веществ группы ДДТ — по 200 мкг/мл. Отбирают 1 мл и переносят в другую мерную колбу на 100 мл. Доводят изооктаном объем раствора до 100 мл. Содержание альдрина, гептахлора, линдана и веществ группы ДДТ в полученном растворе — 1 и 2 мкг/мл соответственно. Снова отбирают 1 мл и снова растворяют его в изооктане, доводя объем до 100 мл. Полученный раствор с концентрацией 10 нг/мл альдрина, гептахлора и линдана и 20 нг/мл веществ группы ДДТ является рабочим. Срок его хранения в холодильнике 1 год.

Для приготовления стандартного раствора ПХБ 20 мг Хлофена А-50 отвешивают в мерной пробирке на 10 мл, растворяют в изооктане, отбирают 1 мл раствора и разбавляют изооктаном до 100 мл в мерной колбе. Затем из нее отбирают 1 мл и снова разбавляют изооктаном в мерной колбе на 100 мл. Концентрация рабочего раствора — 200 нг/мл. Срок его хранения в холодильнике 1 год.

6. ЭКСТРАКЦИЯ И ПОДГОТОВКА ЭКСТРАКТОВ К ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Пробу грунта массой приблизительно 50 г центрифугируют при 3000 об/мин в течение 20 мин. Поровые воды сливают, а из отцентрифугированного грунта отбирают сначала 5 г образца (M_1), помещают на предварительно взвешенную чашку Петри, прокаливают до постоянной массы при 110° С в сушильном шкафу (примерно 24 ч, оставляя на ночь в эксикаторе) для определения массы сухого грунта (M_2). Затем из оставшегося отцентрифугированного образца отбирают 15—20 г (m), помещают в другую центрифужную пробирку на 100 мл, добавляют 40 мл ацетона и перемешивают с помощью микроразмельчителя тканей до однородной массы, затем на аппарате для встряхивания перемешивают в течение 45 мин, при этом пробирка должна быть закрыта металлической крышкой, входящей в оборудование центрифуги (если в комплект оборудования центрифуги такая крышка не входит, то пробу надо делить на 2 части, а эту и все последующие операции по экстракции проводить с каждой из двух порций грунта с соответственно уменьшенным вдвое количеством растворителей; время операций уменьшается до 30 минут).

После завершения перемешивания пробирки с образцами центрифугируют 15 мин при 3000 об/мин. Органический слой сливают в делительную воронку на 0,5 л, а в пробирку приливают смесь из 10 мл ацетона и 30 мл н-гексана. Перемешивают на аппарате для встряхивания в течение 45 мин, центрифугируют 15 мин, жидкий слой объединяют с тем, что находится в делительной воронке, а к грунту снова прибавляют смесь, состоящую из 10 мл ацетона и 30 мл н-гексана, и перемешивают с помощью аппарата для встряхивания 30 мин. Снова центрифугируют 5 мин при 3000 об/мин, отделяют жидкий слой и объединяют с предыдущими вытяжками. Отцентрифугированный грунт отбрасывают. К экстракту приливают 100 мл 2-процентного раствора Na_2SO_4, энергично встряхивают смесь вручную в течение 3—5 мин, дают фазам разделиться. Водно-ацетоновый слой сливают в делительную воронку на 0,25 л, а гексановый — через химическую воронку с 40—50 г Na_2SO_4, насыпанного на подложку из обезжиренной ваты, и пропускают в колбу для отгонки растворителя.

Водно-ацетоновый слой встряхивают в делительной воронке с 10 мл н-гексана вручную в течение 5 мин, дают фазам разделиться. Нижний слой отбрасывают, а верхний, гексановый, пропускают через ту же порцию осушителя. Объединенный гексановый экстракт упаривают на водяной бане при ее температуре 78—80° С до объема 2—3 мл. Концентрированный экстракт помещают в делительную воронку емкостью 25—30 мл, приливают 10—12 мл серной кислоты,

осторожно перемешивают движением вверх—вниз 10—15 раз, содержимому дают отстояться. Нижний отработанный слой серной кислоты сливают, добавляют по 2—4 мл серной кислоты до получения бесцветного слоя кислоты. Для удаления следов кислоты из очищенного экстракта добавляют дважды по 2 мл 0,5%-ного водного раствора бикарбоната натрия, осторожно встряхивая содержимое делительной воронки в течение 2—3 мин. Затем гексановый экстракт промывают дистиллированной водой (2—3 раза по 2 мл) до нейтральной реакции промывных вод. Далее к гексановому экстракту добавляют 1 мл изопропилового спирта, 1 мл водного раствора тетрабутиламмоний сульфита и встряхивают в течение 1 мин. Если сульфит натрия не выпадет в осадок, то добавляют сульфит натрия порциями по ~ 100 мг до тех пор, пока добавленная порция сульфита натрия не выпадет в осадок. После этого к содержимому в делительной воронке добавляют 5 мл дистиллированной воды, встряхивают, воду отделяют и обрабатывают ее вновь 3—5 мл гексана. Объединенный гексановый экстракт сушат фильтрованием через сульфат натрия (7—10 г), предварительно смоченный гексаном до появления первой капли. Делительную воронку и сульфат натрия промывают дважды по 2—3 мл гексана, последний «отжимают» стеклянной пробкой. Проводят дальнейшее испарение гексана при комнатной температуре до объема экстракта 3—5 мл *, из которого микрошприцем отбирают 5 мкл и вводят в испаритель хроматографа.

7. ПОДГОТОВКА КОЛОНКИ К ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ

Стеклянную колонку длиной 2 м (промытую последовательно бензолом и ацетоном) заполняют хроматоном N-AW-ДМСS с нанесенной жидкой фазой SE-30 (5%) следующим образом. Закрывают один конец колонки стеклянной ватой, устанавливают марлевую прокладку и подсоединяют к водоструйному насосу. В другой конец колонки через воронку засыпают носитель; во время всей операции колонку аккуратно простукивают.

После заполнения колонки закрывают свободный ее конец тампоном из стеклянной ваты. Колонку устанавливают в термостат колонок хроматографа, не подсоединяя к детектору по захвату электронов, и кондиционируют в токе азота (30 мл/мин) при температуре 220° С в течение 5—6 ч.

Перед началом анализа «насыщают» колонку исследуемыми веществами, для чего вводят 5 раз подряд пробу стандартного раствора ХОП по 5 мкл. После этого колонка полностью подготовлена для проведения газохроматографического анализа.

8. ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРИРОВАННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Перед началом анализа подсоединяют конец колонки к детектору по захвату электронов, проверяют герметичность соединений путем обмыливания их при давлении 2,5 кгс/см² в системе. Устанавливают температуру испарителя 250° С, температуру термостата детекторов — 250° С, температуру термостата колонок 175° С, скорость программирования — 1°/мин, скорость газовых потоков — газа-носителя (азота) — 30 мл/мин, азота для продувки детектора — 130 мл/мин. Устанавливают предел измерения электрометра $1 \cdot 10^{-11}$ А. В испаритель хроматографа вводят 5 мкл стандартного раствора ХОП, получая хроматограмму 1 (рис. 1). Устанавливают абсолютное время удерживания каждого компонента. Данные заносят в табл. 1.

После ввода стандартной смеси в испаритель вводят 5 мкл подготовленного экстракта из пробы морского грунта. Регистрация на хроматограмме большого количества пиков, по времени удерживания не совпадающих с пиками извест-

---

* Такой конечный объем экстракта обусловлен невозможностью очистить используемые реактивы до хроматографически чистого состояния.

ных пестицидов, в частности, с бо́льшими временами выхода, чем п,п′-ДДТ, часто связано с присутствием в пробе полихлорированных бифенилов, содержание которых в морских донных отложениях часто превышает содержание ХОП (рис. 2). Из этой хроматограммы 2 рассчитывают концентрацию линдана, альдрина, гептахлора, ДДЭ по формуле (1).

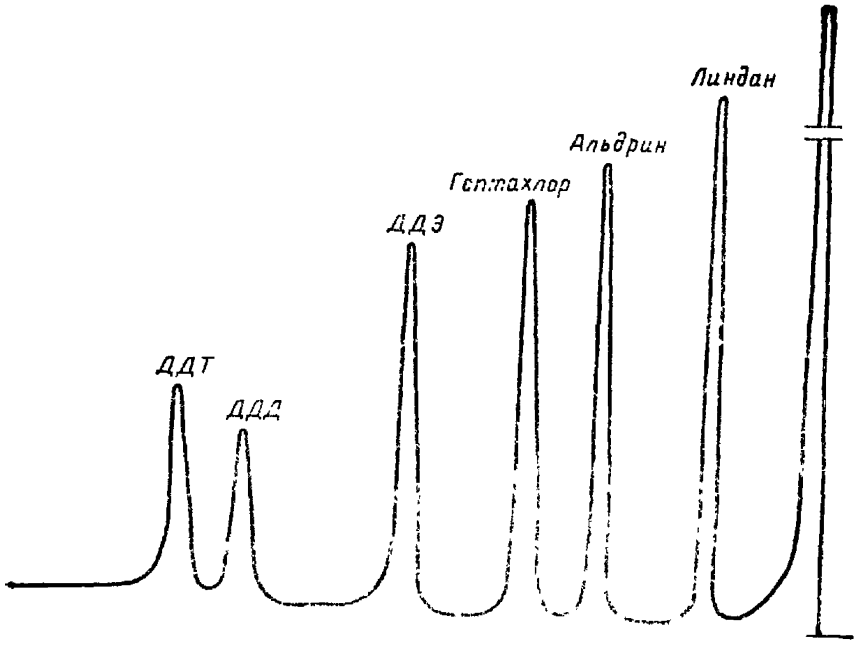


Рис. 1 Хроматограмма стандартного раствора ХОП

Таблица 1

Ориентировочные данные хроматографирования стандартных растворов ХОП

Соединение	Концентрация стандартного раствора, нг/мл	Время удерживания, абсол., мин.	Высота пика стандартного раствора, мм
Линдан (γ-ГХЦГ)	10	2,7	130
Альдрин	10	5,5	113
Гептахлор	10	7,5	100
п,п′-ДДЭ	20	10,2	90
п,п′-ДДД	20	14,1	43
п,п′-ДДТ	20	15,6	52

В связи с тем что некоторые ПХБ и такие ХОП, как ДДТ, ДДЭ, ДДД дают пики с близкими временами удерживания, для раздельного количественного определения этих групп соединений необходимо предварительно разделить их химически путем дегидрохлорирования. Для этого из экстракта, полностью под-

готовленного к газохроматографическому определению (см. раздел 6), отбирают 1 мл, добавляют 1,5 мл 96%-ного этилового спирта и 2 гранулы КОН. Смесь перемешивают до полного растворения щелочи. Полученный раствор нагревают при 60° С на водяной бане в течение 30 мин в пробирке, тщательно закрытой

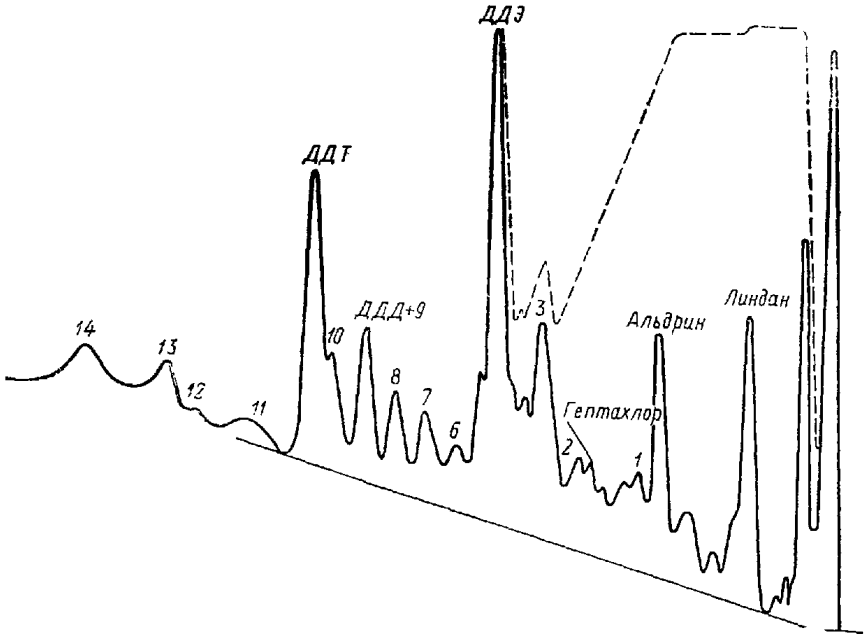


Рис. 2. Типичная хроматограмма, полученная из пробы морских донных отложений. В пробе присутствуют как ХОП, так и ПХБ:

Цифрами отмечены отдельные компоненты ПХБ; пунктиром обозначен вид хроматограммы в присутствии элементарной серы

стеклянной пробкой (на этой стадии температура водяной бани ни в коем случае не должна быть превышена). После охлаждения к смеси прибавляют 4 мл дистиллированной воды и тщательно перемешивают. Фазы разделяют с использованием центрифуги. Из верхнего гексанового слоя отбирают 5 мкл микрошприцем и вводят в испаритель хроматографа, получая хроматограмму 3 (рис. 3).

Дегидрохлорирование можно также проводить в специальном микрореакторе Лукаса (4), устройство которого приведено на рис. 4.

Микрореактор крепится на испарителе хроматографа. От испарителя колонок отсоединяется газовая линия и подключается к микрореактору. Скорость азота устанавливается 100 мл/мин. Основной частью микрореактора является кварцевая колонка, которая помещается в латунный корпус, нагреваемый электроспиралью до 225° С. В колонку помещают 40 мг катализатора MgO, на котором и проходит процесс дегидрохлорирования.

Экстракт, очищенный серной кислотой, первоначально вкалывают в хроматограф, не снабженный микрореактором, получая хроматограмму 2 (рис. 2); затем подсоединяют микрореактор, снова вкалывают 5 мкл экстракта, получая хроматограмму 3 (рис. 3). Расчет проводят так же, как и при щелочном дегидрохлорировании.

Исходя из табл. 1, на хроматограммах 2 и 3 отмечают времена удерживания, соответствующие ХОП. Для расчета хлорированных углеводородов срав-

нивают хроматограммы 2 и 3. Вычисляют разность высот пиков, соответствующих временам удерживания ДДТ (а затем ДДД), соответственно до и после дегидрохлорирования. Полученные значения заносят в формулу

$$x = \frac{2\Delta h_1 a M_1}{h_{ст} m k M_2}, \qquad (1)$$

где x — концентрация пестицида в пробе в расчете на сухой грунт, *нг/г* сухого грунта; Δh_1 — разность высот пика ДДТ (или ДДД) до и после дегидрохлорирования на хроматограммах пробы, мм; $h_т$ — высота пика пестицида в стандартном растворе, мм; a — концентрация стандартного раствора; *нг/мл*; m — масса пробы (г) после отделения поровых вод; M_1 — масса грунта до прокаливания, г; M_2 — масса грунта, отобранного для определения сухой массы, после прокаливания г; 2 — фактор разведения, мл; k — коэффициент, учитывающий потери в ходе анализа, который определяется следующим образом: в пробу вводится определенное количество пестицида, проводится полный анализ и рассчитывается процент выхода; этот коэффициент зависит от чистоты посуды и реактивов, а также опыта и квалификации оператора. Оптимальные значения коэффициентов для п,п′-ДДЭ, п,п′-ДДД, п,п′-ДДТ — 0,8, для линдана — 0,7.

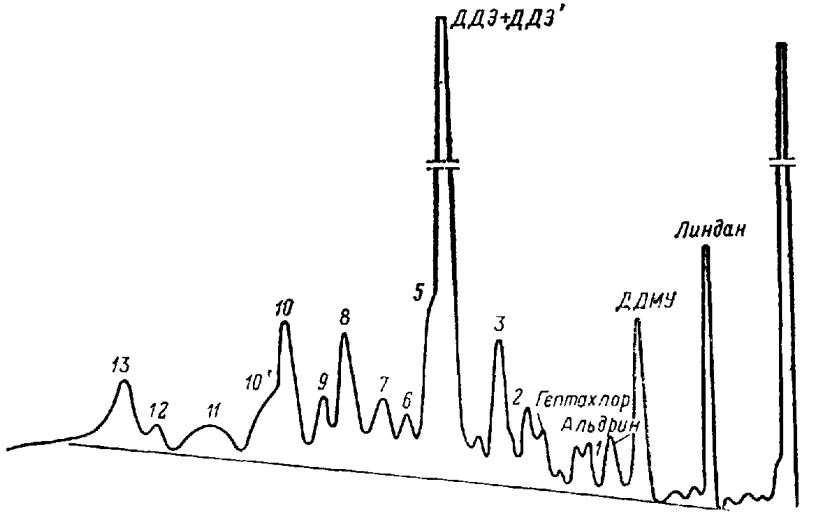


Рис. 3. Хроматограмма экстракта пробы морских донных отложений после щелочного дегидрохлорирования.

Следует иметь в виду, что п,п′-ДДД и о,п′-ДДТ имеют на этой фазе одинаковое время удерживания и выходят одним пиком.

Что касается ДДЭ, то его концентрация в большинстве проб рассчитывается по высоте пика, полученного на хроматограмме пробы до дегидрохлорирования, так как содержание в пробе компонента ПХБ, имеющего одинаковое время удерживания с ДДЭ, невелико. Определению гептахлора, альдрина и линдана полихлорированные бифенилы не мешают.

Для расчета концентрации полихлорированных бифенилов получают хроматограмму стандартного раствора ПХБ (рис. 5). Данные заносят в табл. 2.

Затем из хроматограммы *3* (рис. 3) соответствующие данные заносятся в табл. 3.

Полученные данные заносят в формулу

$$x = \frac{2\Sigma h a M_1}{\Sigma h_{ст} m k_{ПХБ} M_2}, \qquad (2)$$

Таблица 2

Ориентировочные данные хроматографирования полихлорбифенилов

№ пика стандартного раствора ПХБ	Время удерживания абс., мин.	Высота пика, мм
3	9,0	91
6	11,8	37
7	12,6	76
8	13,7	63
9	14,4	51
10	15,6	81

Таблица 3

Ориентировочные данные хроматографирования экстракта после щелочного дегидрохлорирования

№ пика ПХБ пробы	Время удерживания абс., мин	Высота пика, мм
3	9,0	44
6	11,8	18
7	12,6	22
8	13,7	42
9	14,4	20
10	15,6	42

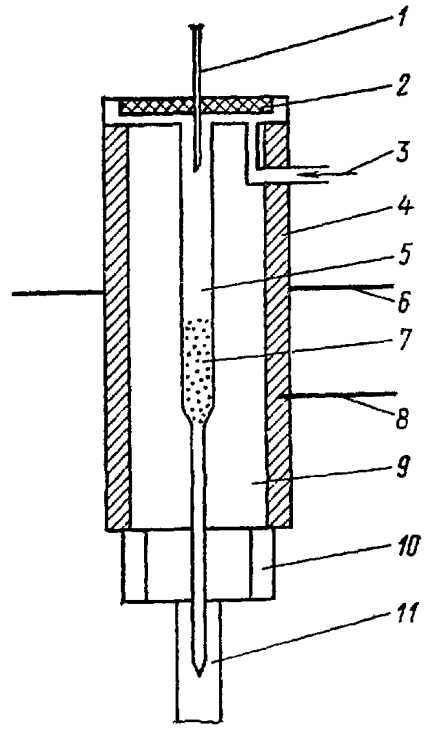


Рис. 4. Принципиальная схема микрореактора для щелочного дегидрохлорирования:

1 — микрошприц, *2* — прокладка, *3* — вход для газа-носителя, *4* — нагреватель, *5* — кварцевая колонка; *6* — выводы к источнику тока, *7* — катализатор MgO, *8* — термопара, *9* — корпус (латунь), *10* — испаритель хроматографа, *11* — колонка хроматографа.

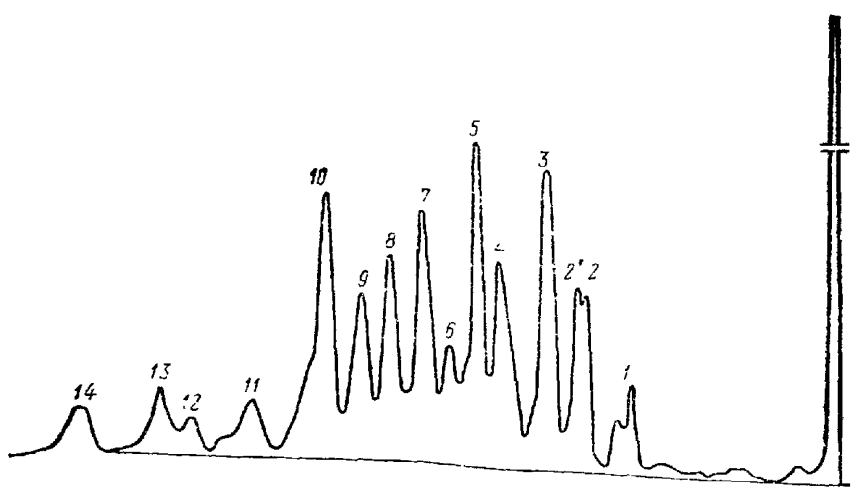


Рис. 5. Хроматограмма стандартного раствора ПХБ

где Σh — сумма высот самых высоких пиков ПХБ на хроматограмме пробы, мм; $\Sigma h_{ст}$ — сумма высот самых высоких пиков ПХБ на хроматограмме стандарта, мм; $k_{ПХБ}$ =0,95. Остальные обозначения — см. формулу (1).

8. НОРМЫ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

8.1. Подготовка посуды, приготовление реактивов, стандартных растворов — 5 ч.

8.2. Проведение экстракции, очистка экстракта — 3,5 ч.

8.3. Подготовка хроматографа к работе, анализ проб на приборе, расчет хроматограмм — 4,5 ч.

8.4. Время анализа 1 пробы — 14 ч, 10 проб — 50 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по контролю загрязнения почв. — М.: Гидрометеоиздат, 1977. — с. 64.
2. Dawson R., Riley J. P. Chlorine-containing Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in British Coastal Waters. — Estuarine and Coastal Mar. Sci., 1977, N4, p. 55—69.
3. Jensen S., Renberg L., Reutergardh L. Residue Analysis of Sediment and Sewage Sludge for Organochlorine in Presence of elementar Sulphur. — Anal. Chem., 1977, vol. 49, p. 316—318.
4. Luckas B., Pscheidl H., Haberland D. Bestimmung von Polychlorierten Biphenylen neben DDT-Metaboliten durch Reaktionsgaschromatographie.— Die Nahrung, 1976, b. 2, N2, S. 1—2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Оценка содержания нефтепродуктов в морских донных отложениях является важной задачей контроля состояния морской среды. Нефтяное загрязнение морского дна в мелководных морях, на континентальном шельфе при штормовом волнении может вызывать значительное вторичное загрязнение морских вод.

Основная проблема при определении нефтепродуктов в донных отложениях — их извлечение из образца грунта; дальнейший анализ может производиться аналогично анализу проб воды.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на извлечении нефтепродуктов из пробы грунта ацетоном и хлористым метиленом [3] с последующим определением их содержания методом инфракрасной спектрофотометрии (ИКС) либо весовым методом. Если донные отложения загрязнены низкокипящими нефтяными углеводородами (в условиях данной прописи, с числом атомов углерода не более 32), возможно также применение метода газожидкостной хроматографии (ГЖХ).

При содержании в илистом грунте 5—10 мг нефтепродуктов степень их извлечения при указанных в методике условиях не менее 80% при относительном стандартном отклонении 5%. Минимально определяемая масса нефтепродуктов около 0,5 мг при ИКС и ГЖХ окончаниях и около 2 мг при весовом окончании анализа. Приведенные метрологические характеристики получены при работе с добавками нефтепродуктов (деасфальтизированной нефтью и дизельным

топливом), которые применялись и для калибровки приборов. При анализе природных образцов вследствие возможного несоответствия коэффициентов удельного поглощения определяемых нефтепродуктов и калибровочной смеси при ИКС окончании, а также из-за возможных потерь летучей части нефтепродуктов при весовом определении результаты анализа грунта этими двумя методами могут отличаться в пределах ±25% истинного содержания этих веществ в пробе. С указанной точностью данные, получаемые весовым и ИКС методами, сопоставимы, и, следовательно, эти методы могут рассматриваться как взаимозаменяемые. Что касается ГЖХ окончания, то присутствие в пробе грунта недетектируемых высококипящих нефтяных углеводородов может занижать (иногда существенно) данные о содержании нефтепродуктов в донных отложениях, полученные при его применении.

2. ПРИБОРЫ И ПОСУДА

2.1. Основной список

Дночерпатель типа ДЧ-0,025, «Океан-01» и «Океан-0,25» — 1 шт.
Трубка ГОИНа типа ТГ-1 или ТГ-1,5 — 1 шт.
Микроразмельчитель тканей РТ-2 — 1 комплект
Центрифуга лабораторная типа ЦЛК-1, укомплектованная пробирками объемом не менее 40 $см^3$ — 1 комплект.
Сушильный шкаф — 1 шт.
Вентилятор настольный — 1 шт.
Электроплитка (мощностью не менее 500 вт) — 1 шт.
Весы технические типа Т-1 — 1 шт.
Баня водяная с отверстиями для коробочек — 1 шт.
Склянки (банки) с притертыми или завинчивающимися пробками для хранения образцов грунта емкостью 0,25—0,50 $см^3$
Склянки (колбы) с притертыми пробками на 0,1—0,25 мл
Колбочки для отгонки растворителя с отводом [2] — 5 шт.
Колонки хроматографические [2] — 5 шт.
Воронки со стеклянным фильтром № 1 или № 2 — 4—6 шт.
Бюксы стеклянные — 10 шт.
Чашки Петри — 5 шт.

2.2. Дополнительный список

2.2.1. Для весового определения

Весы аналитические любого типа — 1 комплект.

2.2.2. Для ИКС определения

Спектрофотометр инфракрасный с разверткой спектра в области 2500—3300 $см^{-1}$ — 1 комплект
Кювета с кварцевыми окнами длиной 10—50 мм — 2 шт.
Колбы мерные на 50 мл с притертой пробкой — 2 шт.
Цилиндры мерные на 50 мл с притертой пробкой — 5 шт.
Пипетки градуированные на 1, 5 и 10 мл — по 1 шт.

2.2.3. Для ГЖХ определения

Хроматограф газовый типа «Цвет-100» (модель 101—110) — 1 комплект
Интегратор цифровой типа И-01, И-02 — 1 комплект
Установка компрессорная типа УК-25/1 — 1 комплект
Фильтр воздуха ФВ-2М (периодически меняется)
Насос Комовского (или водоструйный) — 1
Баллоны газовые с гелием и водородом — по 1 шт.
Редуктор кислородный — 1 шт.
Редуктор водородный — 1 шт.
Микрошприц емкостью 10 мкл — 1 шт.

Вата стеклянная (или стеклоткань)
Колба мерная на 100 мл — 1 шт.
Микропробирки с притертой пробкой на 1—10 $см^3$ — 10 шт.

3. РЕАКТИВЫ

3.1. Основной список

Соляная кислота HCl, конц., хч.
Алюминия окись Al_2O_3, безводная, чда или для хроматографии. Перед употреблением прокаливается при 500° С 6 ч
Натрия сульфат Na_2SO_4, хч или чда, безводный или кристаллический (во втором случае реактив обезвоживают при 200—250° С 6 ч).
Ацетон C_3H_6O, хч, перегнанный.
Метиленхлорид (хлористый метилен), CH_2Cl_2, хч, перегнанный.
Четыреххлористый углерод CCl_4, осч (для ИКС и ГЖЧ определений).

3.2. Дополнительный список

3.2.1. Для ИКС определения

Изооктан i-C_8H_{18}, хч — 5 г.
н-*Гексадекан* н-$C_{16}H_{34}$, хч — 5 г.
Бензол, C_6H_6, хч — 5 г.

3.2.2. Для ГЖХ определения

Готовый сорбент: 5% силикона SE-30 на хроматоне N зернением 0,20—0,25 мм (ЧССР) — 20—25 $см^3$.
Топливо для быстроходных дизелей по ГОСТ 4749-73 — 10 г.
Набор н-*алканов* C_{10}—C_{36} — по 1 г.

4. ПОДГОТОВКА ПОСУДЫ

Основное внимание в ходе работы должно быть уделено предохранению проб от загрязнения посторонними органическими веществами (масла, дизельные топлива, смазки и т. п.), своевременному обнаружению возможности их поступления в пробоотборники и в сосуды для обработки проб, а также отбраковке проб в сомнительных случаях.

Необходимое условие работы — максимальная тщательность и чистота. Приборы и оборудование, применяемые в данной работе, нельзя использовать для других целей.

Подготовка посуды для проведения анализов производится в базовой лаборатории. Первоначально отмытую обычным способом (с использованием хромовой смеси, моющих средств, ацетона и т. д.) посуду тщательно промывают водой, высушивают, а затем споласкивают четыреххлористым углеродом до полного удаления мешающих определению веществ (контроль промывок на ИК спектрофотометре или на хроматографе).

5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ И КАЛИБРОВКА

5.1. ИКС определение

Готовят стандартную смесь, состоящую из 3,75 мл гексадекана, 3,75 мл изооктана и 2,50 мл бензола. 0,5 мл этой смеси растворяют в CCl_4 в мерной колбе на 50 мл с доведением раствора до метки. Полученный раствор содержит 7,6 мг углеводородов в 1 мл (основной стандартный раствор). Затем 0,5 мл ос-

новного раствора разбавляют четыреххлористым углеродом в мерной колбе на 50 мл. Полученный раствор имеет концентрацию 0,076 мг/мл и служит рабочим стандартным раствором.

Отбирают 1, 2, 4, 8 мл рабочего раствора и разбавляют их четыреххлористым углеродом в мерных цилиндрах с притертой пробкой до объема 30 мл. Получают стандартные растворы с содержанием 0,076, 0,152, 0,304, 0,608 мг углеводородов в 30 мл раствора соответственно. Измеряют пропускание каждого раствора на ИК спектрофотометре в области 2700—3100 $см^{-1}$ против четыреххлористого углерода, использовавшегося для приготовления стандартных растворов (длина кюветы от 10 до 50 мм). Расчет пропускания производят методом базисной линии [2]. Базисную линию проводят как касательную к основанию группы пиков, соответствующих валентным колебаниям CH_2- и CH_3-групп. Оптическую плотность D вычисляют по формуле

$$D = \lg \frac{I_0}{I},$$

где I_0 — интенсивность падающего излучения; I — интенсивность прошедшего через раствор излучения, причем I_0 соответствует длине отрезка, заключенного между линией 100%-го поглощения и базисной линией, а I — длине отрезка, ограниченного базисной линией и точкой максимума поглощения образца при 2930 $см^{-1}$ (отрезки отмериваются по перпендикулярам к линиям нулевого или 100%-ного поглощения).

Калибровочный график строят в координатах $D \div m$ (m — масса углеводородов (мг) в 30 мл раствора).

5.2. ГЖХ определение

5.2.1. Стандартным раствором для калибровки служит раствор дизельного топлива в CCl_4. Точную навеску топлива в пределах 0,1—0,2 г, взятую на аналитических весах, растворяют в CCl_4 в мерной колбе на 100 мл. Дозу 2 или 5 мкл стандартного раствора вводят в испаритель вошедшего в режим хроматографа, коммутированного с интегратором, и получают хроматограмму в тех же условиях, которые приняты для анализа проб (см. разд. 7). Определяют и выбирают (по секундомеру, графически или по лимбу программатора температуры) интервал, в котором происходит полный выход дизельного топлива. Повторяют хроматографирование 3—5 раз, добиваясь сходимости показаний интегратора не хуже 2%. При этом пуск и остановку интегратора каждый раз производят в выбранном интервале температур. Из ряда показаний интегратора вычисляют среднее и находят калибровочный коэффициент A по формуле

$$A = \frac{C_{ст} V_{ст}}{N_{ст}},$$

где $C_{ст}$ — концентрация стандартного раствора, мг/мл; $V_{ст}$ — введенная в хроматограф доза стандартного раствора, мкл; $N_{ст}$ — показания интегратора.

5.2.2. Стандартным раствором для идентификации служит раствор н-алканов C_{10}—C_{36}. Берут навески н-алканов приблизительно по 10 мг каждого и смесь растворяют в 100 мл CCl_4.

6. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Донные отложения добывают грунтовой трубкой и отбирают пробу достаточной для анализа массы (20—25 г) из верхней части керна. При невозможности работы с трубкой или в отсутствие таковой грунт поднимают дночерпателем, осторожно переносят содержимое, стараясь не нарушить стратификацию, в плоскую посуду и отбирают пробу из центральной самой верхней части образца. При невозможности произвести обработку пробы на месте ее помещают в чистую склянку (банку) и консервируют концентрированной HCl из расчета

5 мл на 100 см³ грунта. В таком виде пробу можно сохранять около 1 месяца. Однако более желательно проводить предварительную обработку пробы сразу после ее отбора.

7. АНАЛИЗ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

7.1. Выделение нефтепродуктов

Пробу донных отложений естественной влажности помещают в центрифужную пробирку так, чтобы она заняла примерно половину ее объема (около 20 см³). К пробе приливают 15 мл ацетона и перемешивают на микроразмельчителе в течение 3 мин. Затем пробирку помещают в центрифугу и центрифугируют при скорости 1500 об/мин до полного разделения твердой и жидкой фаз. Последнюю декантируют в склянку (на 100 или 200 см³) с притертой пробкой, а в пробирку снова добавляют 15 мл ацетона и повторяют операции гомогенизации, центрифугирования и декантации. После этого приливают в пробирку с пробой 15 мл метиленхлорида, перемешивают на микроразмельчителе 3 мин и центрифугируют смесь 5 мин при скорости 1500 об/мин, жидкость сливают в ту же склянку, что и ацетоновые вытяжки. Обработку метиленхлоридом проводят аналогичным образом еще 2 раза. Объединенную ацетон-метиленхлоридную вытяжку сушат в течение 30 мин безводным сульфатом натрия, добавляемым из расчета 5 г на 30 мл экстракта.

Донные осадки из центрифужной пробирки переносят в чашку Петри или в ванночку из алюминиевой фольги для определения сухой массы *М*. Последнюю определяют высушиванием в сушильном шкафу при 80—100° С до постоянной массы, находимой с точностью до 0,5 г.

Высушенную ацетон-метиленхлоридную вытяжку фильтруют через воронку со стеклянным фильтром (фильтр Шотта) в колбочку для отгонки растворителя, заполняя колбочку не более чем на 3/4 объема. Колбочку устанавливают на нагретой до 60—80° С водяной бане, подсоединяют отводную трубку, под конец которой подставляют приемник отгона. После отгонки большей части растворителей в колбочку отфильтровывают следующую порцию вытяжки и так далее до полной обработки последней. Отгонку ведут до объема 1—2 мл. Остаток подвергают колоночной хроматографии на окиси алюминия. В колбочке или стакане суспендируют 5 г Al_2O_3 в 8—10 мл CCl_4 и, не давая суспензии расслоиться, переносят в хроматографическую колонку (длиной 18—20 см и диаметром 1 см), в нижней части которой либо имеется стеклянный фильтр (№ 1), либо помещен тампон стеклянной ваты [2]. Когда растворитель вытечет из колонки, в нее наливают анализируемый концентрат. Первые 2—3 мл элюата (пустой объем колонки) собирают отдельно и впоследствии используют для ополаскивания колбы, в которой находился экстракт; промывной раствор также пропускают через колонку после прохождения пробы.

Весь элюат собирают в бюкс (предварительно взвешенный, если применяется весовое окончание), который устанавливают в 50—70 см от работающего вентилятора и ведут испарение пробы досуха.

Дальнейший ход анализа различен для весового, ИКС и ГЖХ окончаний.

7.2. Весовое определение

Бюкс с «сухим остатком» (нефтепродуктами) переносят в весовую комнату и оставляют на 10 мин. Затем бюкс взвешивают каждые 5 мин до достижения массы, изменяющейся не более чем на 0,2 мг.

Расчет содержания нефтепродуктов (X мг/г) производят по формуле

$$X = \frac{P - P_т - P_{хол}}{M},$$

где P — масса бюкса с нефтепродуктами; $P_т$ — масса тары (пустого бюкса), мг; $P_{хол}$ — масса нелетучего остатка в растворителях (см. разд. 8); M — масса сухого грунта, г.

7.3. ИКС определение

«Сухой остаток» (нефтепродукты) из бюкса количественно переносят четыреххлористым углеродом в мерный цилиндр и доводят до 30 мл (либо до другого количества V мл в зависимости от емкости измерительной кюветы *). Измеряют пропускание раствора на ИК спектрофотометре в кювете длиной 10—50 мм в области 2700—3100 $см^{-1}$ против такой же кюветы с CCl_4, пропущенным через Al_2O_3 Оптическую плотность D рассчитывают по приведенной в п. 5.1 формуле Массу нефтепродуктов в растворе m мг находят по калибровочному графику с учетом $D_{хол}$ холостой пробы, т. е. по $D_{ист}=D—D_{хол}$. Результаты анализа выражают в миллиграммах нефтепродуктов на 1 г сухого грунта, для чего m делят на М.

7.4. ГЖХ определение

7.4.1. Требования к аппаратуре

В линии сжатого воздуха между компрессором и блоком БПГ-38 необходимо установить фильтр-сборник (типа ФВ-2М).

Вход интегратора И-01 должен быть подключен к входным клеммам регистратора КСП-4. При нажатии кнопки интегратора «Пуск» на диаграммной ленте должна регистрироваться отчетливая метка в виде штриха. Электрический нуль регистратора должен быть установлен на отметке 10% шкалы (с помощью потенциометра «Установка нуля регистратора» в блоке ИМТ-0,5).

Исправность аппаратуры в целом и ее готовность к работе должны быть проверены перед началом серии анализов путем ввода в хроматограф стандартных растворов.

7.4.2. Подготовка разделительных колонок

Для работы требуются две идентичные колонки. 1-метровые колонки из нержавеющей стали внутренним диаметром 3 мм взвешивают, заполняют водой и снова взвешивают. Из наиболее близких между собой по емкости колонок комплектуют пары. Тщательно отмытую (ацетоном, мыльной водой, разбавленной кислотой, снова ацетоном), высушенную (продуванием) и взвешенную колонку закрывают с одного конца тампоном стекловаты или стеклоткани и соединяют (через ловушку) с действующим водоструйным насосом или насосом Комовского На открытый конец колонки навинчивают специальную воронку (принадлежность хроматографа) и засыпают наполнитель **, добиваясь равномерного заполнения колонки путем постукивания, либо пользуясь вибратором После заполнения закрывают тампоном и второй конец колонки Идентичность пары набитых колонок можно проверить взвешиванием. Далее колонки подлежат кондиционированию газом-носителем в хроматографе (к детекторам колонки не подсоединяются) при температуре 280° С 6—8 ч После этого колонку подсоединяют

---

* В этом случае либо строят второй калибровочный график в координатах D—содержание «нефтепродуктов» в V мл раствора, либо пользуются прежним графиком, и массу нефтепродуктов в объеме V вычисляют по формуле $mV/30$ (m — масса, найденная по калибровочному графику), либо при калибровке пользуются стандартными растворами также объема V.

** В отсутствие готового сорбента его готовят из составных компонентов, для чего берут навески хроматона N (AW, AWDMCS, AWHMДЗ) и SE-30 в отношении 95 : 5 (объем носителя должен быть достаточным для заполнения двух колонок), жидкую фазу растворяют в хлороформе, приливают к помещенному в фарфоровую чашку носителю и смесь упаривают на водяной бане при постоянном осторожном помешивании до воздушно-сухого состояния (*1*).

к детекторам и в рабочем режиме хроматографа проводят несколько циклов программирования температуры. Если дрейф нулевой линии на участке 80—300° С не превышает 3% шкалы, колонки готовы к работе. В противном случае необходимо продолжить кондиционирование.

7.4.3. Режим анализа

Программирование температуры от 80 до 320° С.
Скорость подъема температуры 15°/мин.
Температура испарителя 350° С.
Расход газов:
газа-носителя (гелий) 40 мл/мин.
водорода 40 мл/мин.
воздуха 600 мл/мин.
Предел измерения электрометра $1 \cdot 10^{-9}$ А
Шкала регистратора 10 mV
Скорость диаграммной ленты 10 мм/мин.
Вводимая доза 2—10 мкл.

Схема работы хроматографа дифференциальная (2 колонки и 2 ячейки детектора ионизации в пламени).

7.4.4. Техника ГЖХ анализа

Полученный в предшествующих стадиях анализа «сухой остаток» (нефтепродукты) растворяют в 0,2—3 мл CCl_4, раствор переносят в микропробирку с притертой пробкой. 5 мкл пробы вводят в испаритель вошедшего в режим хроматографа. Кнопку программатора температуры «Пуск» нажимают в момент начала выхода пика CCl_4, а после его выхода запускают интегратор нажатием кнопки «Отсчет» (цифровое табло должно показывать «0000»). По окончании записи хроматограммы интегратор останавливают нажатием той же кнопки «Отсчет» Процесс хроматографирования продолжают и после окончания программы температуры для фиксирования возможных тяжелых компонентов. По окончании цикла нажимают кнопку охлаждение (при этом программатор возвращается к установленной начальной температуре) и охлаждают термостат колонок. Последняя операция должна проводиться перед каждым следующим циклом одинаковым образом

Содержание нефтепродуктов в пробах Y мг/г грунта вычисляют по формуле

$$Y = \frac{A}{M}\left(\frac{V_1 N}{V_2} - \frac{V_{1\,хол} \cdot N_{хол}}{V_{2\,хол}}\right),$$

где N — показания интегратора; V_1 — общий объем сконцентрированного экстракта, мл; V_2 — объем дозы, введенной в хроматограф, мл; A — калибровочный коэффициент (см. п. 5.2.1); M — масса сухого грунта, г (Индекс «хол» относится к параметрам холостой пробы — см. разд. 8).

7.4.5. Идентификация углеводородов

Типичная хроматограмма смеси углеводородов нефтяного типа имеет вид более или менее выраженного «горба», состоящего из неразделившихся компонентов, над которым выделяются пики преобладающих в смеси соединений (рис. 6). На полученной хроматограмме отыскивают пики н-алканов и идентифицируют их, пользуясь хроматограммой искусственной смеси н-алканов, полу-

ченной в том же режиме работы хроматографа. Для удобства хроматограмму искусственной смеси копируют с диаграммой ленты на кальку, и копию применяют в качестве шаблона.

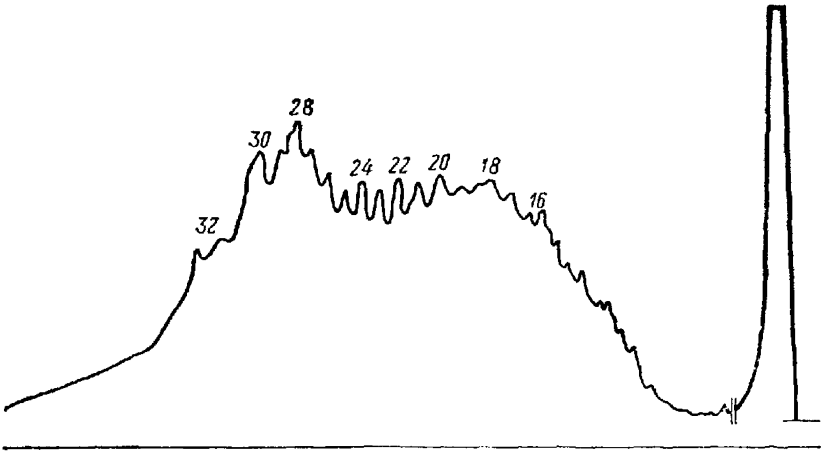


Рис. 6. Хроматограмма смеси углеводородов нефтяного типа, выделенных из пробы донных отложений:

Цифрами обозначены пики н алканов с соответствующим числом атомов углерода в молекуле

8. ХОЛОСТЫЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Для учета содержащихся в применяемых растворителях примесей, которые мешают определению нефтепродуктов, проводят холостые опыты. Для этого смешивают не менее чем двойные по сравнению с употребляющимися при анализе проб количества ацетона и метиленхлорида, т. е. минимум 60 и 90 мл соответственно (из тех партий растворителей, которые используются для анализа натурных проб), и смесь проводят через все стадии анализа, включая отгонку, колоночное хроматографирование, упаривание досуха. Количество «сухого остатка» холостой пробы определяют весовым, ИКС или ГЖХ методом, аналогично описанному в предыдущих разделах, причем для использования в расчетных формулах это количество следует уменьшить вдвое (или в иной пропорции, соответствующей кратности увеличения объемов, взятых для холостого опыта растворителей).

9. ЗАТРАТЫ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На подготовку посуды, приготовление стандартных растворов и калибровку:
— весовое определение — 2 ч,
— ИКС определение — 4 ч,
— ГЖХ определение — 4 ч,
На анализ 1 пробы:
— весовое определение — 5 ч,
— ИКС определение — 5,5 ч,
— ГЖХ определение — 5,5 ч.

На подготовку к ГЖХ анализу: набивка колонок, вывод хроматографа на режим и т. д. (в скобках указано время с учетом приготовления сорбента из компонентов) — 9 (11) ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вяхирев Д. А., Шушунова А. Ф. Руководство по газовой хроматографии. — М.: Высшая школа, 1975, с. 106—108.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 118—130.
3. Rudling L. Chemical analytical aspects of oil pollution in the Baltic. — 3rd soviet-swedish symposium on the Baltic sea pollution, Stockholm, 1975, p. 3—4.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕНОЛОВ

Поступающие в моря фенольные загрязнения способны сорбироваться на частицах донных осадков, накапливаясь в них, и вызывать вторичное загрязнение воды при штормовом волнении [2, 3]. Поэтому определение фенолов в донных отложениях представляется весьма важным для оценки общей загрязненности морей, особенно в прибрежных районах.

При анализе фенолов необходимо учитывать их быструю трансформируемость в донных отложениях [3], превышающую аналогичный показатель для воды [1, 5].

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Метод основан на извлечении фенолов и фенолоподобных (содержащих оксиароматические фрагменты) веществ из пробы донных осадков щелочью с последующим определением продуктов конденсации определяемых фенолов с 4-аминоантипирином [4].

Определению могут мешать окислители и восстановители, например сероводород, который весьма часто присутствует в грунтах (наличие сероводорода в пробе одновременно означает отсутствие окислителей). Окислители устраняются реакцией с избыточным количеством 4-аминоантипирина, а сульфиды (в них переходит сероводород при обработке грунта щелочью) — реакцией с избыточным количеством персульфата аммония.

Полнота извлечения фенолов из пробы донных осадков с содержанием $\geqslant$10 мкг при выбранных в данной методике условиях не менее 90%. Минимально определяемая масса фенолов 5 мкг в пробе; относительное стандартное отклонение не более 10%.

2. ПРИБОРЫ И ПОСУДА

Дночерпатель типа ДЧ-0,025, «Океан-01» и «Океан-0,25» — 1 шт.
Трубка ГОИНа типа ТГ-1 или ТГ-1,5 — 1 шт.
Фотоэлектроколориметр ФЭК-60, ФЭК-56 или *спектрофотометр* СФ-16 (С-26, СФ-4А) — 1 шт.
Центрифуга ЦЛК-1 или другого типа, развивающая 1500 об/мин — 1 шт.
pH — *метр* лабораторный любого типа — 1 шт.
Микроразмельчитель тканей РТ-2 или однотипный — 1 шт.
Водоструйный насос — 1 шт.
Центрифужные пробирки емкостью 40 мл толстого стекла — 10 шт.
Хроматографические колонки со стеклянным пористым фильтром (внутренний диаметр 10 мм) — 10 шт.
Набор мерных цилиндров на 50 мл — 10 шт.
Колба Бунзена — 1 шт.
Колбы мерные на 1 л — 2 шт.

Колбы мерные на 100 мл — 2 шт.
Пипетки на 1, 2, 10 мл — по 2 шт.
Склянки для хранения реактивов на 1 л, 500 мл, 100 мл — по 2 шт.
Бумага фильтровальная
Бумага индикаторная универсальная
Чашки Петри или *алюминиевая фольга*

3. РЕАКТИВЫ И ИХ ПРИГОТОВЛЕНИЕ

Гидроокись натрия NaOH, х. ч. 64 г гидроокиси натрия растворяют в 1 л дистиллированной воды. Концентрация щелочного раствора 1,6 N.

Соляная кислота HCl, концентрированная, х. ч.

4-аминоантипирин, ч. 2 г 4-аминоантипирина растворяют в 100 мл дистиллированной воды. Раствор хранят в холодильнике не дольше 7 дней.

Персульфат аммония $(NH_4)_2S_2O_8$, х. ч. 20 г персульфата аммония растворяют в 80 мл дистиллированной воды и нейтрализуют концентрированным раствором аммиака с контролем по лакмусовой бумаге.

Аммиак NH_4OH, 25%-ный водный раствор, х. ч.

Буферный раствор с pH 10,0. Растворяют 12,5 г хлорида аммония в 100 мл 25%-го раствора аммиака.

Хлорид аммония NH_4Cl, ч. д. а.

Окись алюминия Al_2O_3, х. ч., прокаленная при 500—600° С.

Фенол C_6H_5OH, ч. д. а. или х. ч. Реактив должен быть бесцветным или окрашенным в слаборозовый цвет. Для очистки загрязненного реактива его следует перегнать при обычном давлении ($T_{кип}$ 181° С) или лучше — в вакууме ($T_{кип}$ 85° С/20 мм рт. ст.).

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ

Основной стандартный раствор фенола C_6H_5OH. Взятую на аналитических весах точную навеску *x* в интервале 0,8—1,2 г чистого фенола (карболовой кислоты C_6H_5OH) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе емкостью 1 л. Полученный раствор имеет концентрацию *x* г/л.

Рабочий стандартный раствор. 1 мл основного стандартного раствора переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят раствор дистиллированной водой до метки. Концентрация раствора *x* 10 мкг/мл. Раствор следует хранить в холодильнике.

5. ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

В пять мерных цилиндров объемом 50 мл помещают 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 мл рабочего стандартного раствора фенола добавляют до 30 мл раствор щелочи и перемешивают. Массы фенола в цилиндрах составляют 10*x*, 20*x*, 30*x*, 40*x*, 60*x* мкг соответственно. Для установления pH=10±0,2 в каждый цилиндр приливают по 2,0—2,5 мл концентрированной HCl и по 5 мл аммиачного буфера. pH контролируют по pH-метру. Затем приливают в каждый цилиндр по 2 мл раствора 4-аминоантипирина и после перемешивания — по 1 мл раствора персульфата аммония. Растворы хорошо перемешивают, доводят объемы дистиллированной водой до 45 мл и через 5—10 мин измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-60 со светофильтром № 4 или на ФЭК-56 со светофильтром № 5 (λ=520 и 490 нм соответственно) или на спектрофотометре в кювете длиной 50 мм против кюветы с дистиллированной водой.

Из полученных значений оптических плотностей вычитают оптическую плотность $D_{хол}$ раствора холостой пробы, который получают проведением через все стадии анализа 30 мл раствора щелочи. По полученным данным строят калибровочный график зависимости оптической плотности *D* от количества фенола в 45 мл раствора.

6. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Донные отложения добывают грунтовой трубкой и отбирают пробу достаточной для анализа массы (около 25 г) из верхней части керна. При невозможности работы с трубкой или при отсутствии таковой грунт отбирают дночерпателем, осторожно переносят содержимое, стараясь не нарушить стратификацию, в плоскую посуду и берут пробу из центральной самой верхней части образца.

Сразу после отбора влажную пробу переносят в чистую банку с навинчивающейся или притертой пробкой и консервируют концентрированной HCl из расчета 5 мл на каждые 50 $см^3$ донных осадков. В таком виде пробу можно сохранять в течение 1 месяца. Однако более желательно проводить обработку пробы сразу после отбора.

7. АНАЛИЗ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Центрифужную пробирку примерно на половину объема заполняют анализируемой пробой донных осадков естественной влажности. К пробе в пробирке приливают 10 мл раствора щелочи и перемешивают ее на микроразмельчителе в течение 1 мин. Смесь центрифугируют со скоростью 1500 об/мин 10—15 мин до полного разделения твердой и жидкой фаз. Последнюю декантируют в мерный цилиндр объемом 50 мл, а в пробирку с твердой фазой вторично добавляют 10 мл щелочного раствора и повторяют операцию гомогенизации и центрифугирования, затем проводят это же в третий раз.

Пробу из пробирки переносят в чашку Петри или в ванночку из алюминиевой фольги для определения сухой массы M (см. ниже). Три щелочные вытяжки объединяют (суммарный объем может превышать номинальный за счет грунтовой воды), пропускают через колонку с активной окисью алюминия (высота слоя 1—2 см) для устранения мешающей дальнейшему анализу окраски; при этом растворенные в щелочи фенолы (феноляты) полностью проходят через колонку. Для ускорения этой операции колонку подсоединяют к водоструйному насосу через колбу Бунзена. Колонку промывают 3—5 мл воды и объединенный элюат переносят в мерный цилиндр. Добавлением концентрированной HCl и буферного раствора доводят pH до $10 \pm 0{,}2$ аналогично описанному в разд. 5. В результате частичной нейтрализации щелочной вытяжки, как правило, появляется осадок слабокислых примесей, который следует удалить фильтрованием через бумажный фильтр. Объем раствора доводят до 45 мл дистиллированной водой, хорошо перемешивают и измеряют оптическую плотность D_1 на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре (условия указаны в разд. 5). D_1 является фоновой и соответствует содержанию окрашенных примесей. Раствор из измерительной кюветы возвращают в мерный цилиндр, добавляют 2 мл раствора 4-аминоантипирина и после перемешивания — 1 мл раствора персульфата аммония; снова хорошо перемешивают смесь и через 5—10 мин измеряют оптическую плотность полученного раствора D_2, соответствующую содержанию в растворе объемом 48 мл окрашенных примесей и фенолов.

8. ВЫЧИСЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА

Приводя D_2 к объему 45 мл, имеем

$$D_{\text{ист}} = 1{,}07\, D_2.$$

Оптическую плотность раствора, вызываемую собственно фенолами, рассчитывают по формуле

$$D_{\text{фен}} = D_{\text{ист}} - (D_1 + D_{\text{хол}}).$$

Содержание фенолов в пробе m мкг, находят по калибровочному графику. Результаты анализа выражают в микрограммах фенолов на 1 г сухого грунта, для чего число m делят на массу сухой пробы M. Последнюю определяют высушиванием использованной в анализе пробы донных осадков (в чашке Петри или ванночке из фольги) в сушильном шкафу при 80—100° С до постоянной массы, находимой с точностью до 0,2 г.

9. ЗАТРАТЫ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

На подготовку посуды, приготовление стандартных растворов и построение калибровочного графика — 12 ч. На анализ 1 пробы — 3,5 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каплин В. Т. Превращение органических соединений в водоемах. — Гидрохим. материалы, 1967, т. 45, с. 207—226.
2. Каплин В. Т., Перельштейн Е. И., Фесенко Н. Т. Роль донных отложений в процессе самоочищения водоемов от фенольных соединений. — Гидрохим. материалы, 1966, т. 42, с. 287—295.
3. Лыкова Л. К., Симонов А. И. Самоочищение морских вод от фенолов. — Труды ГОИН, 1978, вып. 128, с. 70—81.
4. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 156—160.
5. Kalninsh A., Auninsh S., Reizinsh R. The conversion processes of lignosulfonates in sea water.— 1st soviet-swedish symposium on the Baltic, 1971, 8—10 Sept., Stockholm, Ambio Spec. Rep., 1972, No. 1, p. 23—27.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, КАДМИЯ И СВИНЦА

Медь, кадмий и свинец являются естественными компонентами морских донных отложений и в то же время относятся к числу наиболее опасных загрязняющих веществ в тех районах Мирового океана, где их природный цикл нарушается хозяйственной деятельностью человека. Большая часть этих металлов поступает в моря и океаны через атмосферу в результате выветривания горных пород, разработок месторождений рудных ископаемых, сжигания ископаемых топлив и вулканической деятельности, а также с речным стоком и сточными водами различного происхождения. После попадания в морскую среду эти металлы в итоге оседают на грунт, куда попадают вместе с осевшими взвешенными частицами или же с остатками живых организмов. Важную роль в этом процессе играет химическое осаждение тяжелых металлов, происходящее в результате гидролиза.

Для определения металлов в донных отложениях их сначала необходимо перевести в раствор. Этого можно достичь разными методами, однако общепризнанного до настоящего времени еще нет, так как дисперсность и происхождение донного осадка оказывают большое влияние на полноту извлечения из них тяжелых металлов. После перевода тяжелых металлов из донных осадков в раствор их можно определять различными методами, наиболее распространенным из которых является метод непламенной атомной абсорбции вследствие его большой чувствительности, избирательности и относительной простоты.

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Пробу сухого грунта нагревают со смесью концентрированной азотной кислоты и перекиси водорода. Затем раствор отфильтровывают от осадка и после разбавления водой до определенного объема анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре типа «Перкин—Эльмер» (США), модель 503 с графитовой кюветой и дейтериевым корректором фона.

Минимальное определяемое содержание меди, свинца и кадмия составляет соответственно 0,1; 0,1 и 0,01 мкг на 0,5 г сухого грунта. Однако в практической работе оно зависит от фона реактивов. Для надежного определения ультрамикроколичеств меди, свинца и кадмия фоновое содержание этих металлов в реактивах должно быть в два раза ниже определяемого содержания в донных отложениях. Максимальное определяемое содержание этих металлов не ограничено. Относительное стандартное отклонение метода составляет соответственно 7,6 и 50% при определении 4 мкг меди, 2 мкг свинца и 0,04 мкг кадмия в 0,5 г сухого грунта.

2. ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА* И МАТЕРИАЛЫ

Дночерпатель типа «Океан-01» или «Океан-0,25» — 1 шт.
Атомно-абсорбционный спекрофотометр с графитовой кюветой и дейтериевым корректором фона типа «Перкин—Эльмер», модель 503 (США), «Сатурн», С-302 или С-112 (СССР) — 1 комплект
Сушильный шкаф — 1 шт.
Электроплитка с закрытой спиралью и регулятором температуры — 2 шт.
Водоструйный насос — 1 шт.
Колонки ионообменные (длина рабочей части 60 см, внутренний диаметр 40 мм) — 2 шт.
Цилиндр мерный на 1 л — 1 шт.
Колба Бунзена на 250 мл — 2 шт.
Колбы мерные калиброванные на 1 л — 3 шт.
Колбы мерные калиброванные на 100 мл — 5 шт.
Пипетки с делениями на 2,5 и 10 мл — по 2 шт.
Пипетки с делениями на 1 мл — 3 шт.
Стаканы химические на 50 мл — 20 шт.
Чашки Петри диаметром 50 мм — 5 шт.
Стекла часовые диаметром 50 мм — 20 шт.
Ступка фарфоровая с пестиком — 1 шт.
Фильтры стеклянные ПС-3 — 5 шт.
Сита капроновые с размером ячейки 0,5 и 1,5 мм — по 1 шт.
Набор сит для просеивания смол — 1 комплект.
Промывалка пластмассовая — 1 шт.
Пробки резиновые размером 32 — 3 шт.
Лопаточки пластмассовые — 3 шт.

3. РЕАКТИВЫ

Все используемые реактивы должны иметь квалификацию «особой чистоты» или «химически чистый».

Деионизированную воду получают пропусканием дистиллированной воды через две последовательно соединенные колонки с ионообменными смолами КУ-2 и АВ-17 (или ЭДЭ-10п). Ее чистота проверяется на атомно-абсорбционном спектрофотометре.

Смолы ионнообменные КУ-2 и АВ-17 (или ЭДЭ-10п).

Смолу КУ-2 подготавливают к работе по [1]. Смолу АВ-17 просеивают на ситах, отбирают фракцию с размером зерен 0,25—0,50 мм и выдерживают ее 20 ч в мерном цилиндре или химическом стакане в насыщенном растворе хлористого натрия. Этой смолой заполняют колонку и промывают 2%-ным раствором NaOH или КОН до бесцветной окраски вытекающего раствора. Затем анионит промывают 10 объемами дистиллированной воды к 1 объему смолы и 2 н соляной кислотой до исчезновения в вытекающем растворе ионов Fe^{3+}, в присутствии которых при добавлении к 50 мл элюента 5 мл 10%-ного водного раствора роданида калия он окрашивается в красный или розовый цвет. После этого анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге. Растворы пропускают через смолу снизу вверх. Анионит хранят в дистиллированной воде в склянке с притертой пробкой.

Смолу ЭДЭ-10п обрабатывают аналогичным способом, только после ее отмывки от ионов железа соляной кислотой через смолу пропускают 0,5 л 4%-ного раствора NaOH или КОН на каждые 40 мл ЭДЭ-10п для перевода анионита в OH^--форму. После этого анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге.

---

* Всю посуду необходимо мыть хромовой смесью, затем ополоснуть последовательно водопроводной и дистиллированной водами, промыть азотной кислотой 1 : 1 и деионизированной водой.

Медь металлическая Cu
Кадмий металлический Cd.
Свинец азотнокислый $Pb(NO_3)_2$.
Перекись водорода H_2O_2 30%-ная.
Азотная кислота HNO_3 концентрированная (плотность 1,42).
Соляная кислота HCl концентрированная (плотность 1,18).
Натрий едкий (или кали едкое) NaOH или KOH.
Калий роданистый KSCN.
Индикаторная бумага (универсальная pH 1—10).

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ РЕАКТИВОВ

Азотная кислота, 1 : 1, готовят смешением равных объемов концентрированной азотной кислоты и деионизированной воды.

Азотная кислота, 2 н раствор, готовят смешением 125 мл концентрированной азотной кислоты и деионизированной воды в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки.

Азотная кислота, 1%-ный раствор, готовят смешением 9,8 мл концентрированной кислоты и деионизированной воды в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки.

Соляная кислота, 1 : 1, готовят смешением равных объемов концентрированной соляной кислоты и деионизированной воды в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки.

Соляная кислота, 2 н раствор, готовят смешением 166 мл концентрированной соляной кислоты и деионизированной воды в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки.

Соляная кислота, 1%-ный раствор, готовят смешением 23,5 мл концентрированной соляной кислоты и деионизированной воды в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки.

Калий роданистый, 10%-ный раствор, готовят растворением 10 г соли в 90 мл дистиллированной воды.

Натр едкий (кали едкое), 2 и 4%-ные растворы, готовят растворением 2 г (4 г) щелочи в 98 мл (96 мл) дистиллированной воды.

5. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ И ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНЫХ ГРАФИКОВ

Основной стандартный раствор меди азотнокислой готовят растворением 1,000 г металлической меди в минимальном объеме азотной кислоты (1 : 1) с последующим разбавлением 1%-ной азотной кислотой в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки. 1 мл этого раствора содержит 1 мг меди.

Основной стандартный раствор кадмия хлористого готовят растворением 1,000 г металлического кадмия в минимальном объеме соляной кислоты (1 : 1) с последующим разбавлением 1%-ной соляной кислотой в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки 1 мл этого раствора содержит 1 мг кадмия.

Основной стандартный раствор свинца азотнокислого готовят растворением 1,598 г свинца азотнокислого в 1%-ной азотной кислоте в мерной колбе на 1 л с доведением раствора до метки. 1 мл этого раствора содержит 1 мг свинца.

Стандартные растворы меди, кадмия и свинца устойчивы 1,5 года.

Смешанный стандартный раствор меди азотнокислой, свинца азотнокислого и кадмия хлористого. В мерную колбу на 100 мл вносят соответственно 0,5; 0,5 и 0,1 мл основных стандартных растворов указанных металлов, приливают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют деионизированной водой до метки. 1 мл этого раствора содержит соответственно 5,5 и 1 мкг меди, свинца и кадмия. Раствор устойчив 0,5 года.

Калибровочные стандартные растворы меди азотнокислой, свинца азотнокислого и кадмия хлористого. В мерные колбы на 100 мл отбирают по 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 и 2,0 мл смешанного стандартного раствора, приливают по 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют деионизированной во-

дой до метки 1 мл этих растворов содержит 0,005; 0,010; 0,020; 0,030; 0,040; 0,050; и 0,100 мкг/мл меди и свинца и 0,001; 0,002; 0,004; 0,006; 0,008; 0,010 и 0,020 мкг/мл кадмия. Эти растворы необходимо готовить в день употребления.

Для построения калибровочных графиков вводят по 20 мкл калибровочных стандартных растворов в графитовую кювету атомно-абсорбционного спектрофотометра. Каждый металл определяют не менее трех раз для каждой концентрации, рассчитывают среднюю величину абсорбции и строят графики в координатах абсорбция — содержание металла (мкг/0,5 г сухого грунта). Графики строят не реже одного раза в два месяца и проверяют каждый день перед анализом серии проб на определяемый металл. Однако проверку графиков осуществляют только в предполагаемых диапазонах содержания для каждого определяемого металла по 2—3 точкам

6. ОТБОР И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы донных отложений отбирают грунтовыми трубками с пластмассовыми вкладышами или дночерпателями с захватом не менее 0,1 м^2, при этом из последнего берут пробу только из центральной части, которая не соприкасается со стенками дночерпателя. Отобранную пробу тщательно перемешивают неметаллическими шпателем, ложкой или палочкой и помещают в широкогорлую полиэтиленовую (стеклянную) банку с завинчивающейся пробкой или в бюкс с хорошо притертым шлифом и хранят не более 4 и 2 месяцев при 4 и 20° С соответственно. Отбирать следует 20—30 г. пробы.

7. АНАЛИЗ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Пробу грунта во влажном состоянии просеивают через капроновое сито с размером ячейки 1,5 мм для удаления обломков ракушек, камней, водорослей и т д. Около 5 г просеянной влажной пробы высушивают в чашке Петри, в сушильном шкафу при 110° С до постоянной массы. Обычно на это уходят сутки. После охлаждения осадок скоблят пластмассовой лопаточкой без какого-либо нажима и затем просеивают через капроновое сито с размером ячейки 0,5 мм. Извлечение металлов из грунта проводят по [2].

Отбирают 0,500 г пробы в химический стакан, добавляют 0,5 мл деионизированной воды, затем 10 мл концентрированной азотной кислоты, закрывают часовым стеклом, ставят на плитку и нагревают при 100° С два часа. После остывания добавляют 3 мл перекиси водорода. Стаканчик с часовым стеклом опять нагревают на плитке при 100° С один час при периодическом перемешивании. Остывшую смесь фильтруют через стеклянный фильтр с помощью водоструйного насоса в колбу Бунзена, при этом пробу необходимо количественно перенести деионизированной водой на фильтр и трижды его ополоснуть. Объединенный фильтрат переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят деионизированной водой до метки. Полученный раствор анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре с графитовой кюветой. Каждый металл определяют не менее трех раз (вводя в графитовую кювету по 20 мкл раствора), рассчитывают среднюю абсорбцию и по калибровочному графику определяют содержание меди, свинца и кадмия в морских донных отложениях (мкг/0,5 г) сухой массы вместе с фоном реактивов. Последний (его определение см. ниже) вычитают и находят действительное содержание меди, свинца и кадмия в 0,5 г сухого грунта

8. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНА РЕАКТИВОВ

Содержание меди, свинца и кадмия в реактивах (фон реактивов) находят так же, как при определении их в пробе грунта (см. раздел 7). Однако в этом случае в стаканчик не вносят грунт. Фон реактивов определяют не менее 4 раз и берут средние величины. Его определяют перед анализом серии проб или при замене какого-либо реактива.

9. НОРМЫ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

9.1. Предварительные операции (приготовление стандартных растворов, калибровка прибора, определение фона реактивов) на все металлы — 19 ч.

9.2. Анализ 1, 10 и 100 проб на все металлы — соответственно 10, 21 и 150 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.. Гидрометеоиздат, 1977. — 95 с.
2. Krishnamurty K. V., Shpirt E., Reddy M. M. Trace metal extraction of soils and sediments by nitric acid-hydrogen peroxide. —Atomic Absorption Newsletter, 1976, vol. 15, N 3, p. 68—70.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ РТУТИ

Ртуть относится к числу наиболее опасных веществ—загрязнителей морской среды. Большая ее часть поступает в моря со сточными водами различного происхождения или через атмосферу в результате сжигания ископаемых топлив, выветривания горных пород и разработок месторождений полезных ископаемых. В морской среде ртуть довольно быстро сорбируется на коллоидных и взвешенных частицах, которые при седиментации оседают на дно, особенно в шельфовой зоне, и, таким образом, загрязняют донные отложения.

Общепринятым и наиболее чувствительным в настоящее время методом определения общей ртути в морской среде и в донных отложениях, в частности, является непламенная атомная абсорбция (метод холодного пара). Основная трудность анализа заключается в количественном переводе ртути в растворимый ион Hg^{2+}. Все известные методики основаны на извлечении (экстракции) ее смесями сильных минеральных кислот с добавлением (или без) $KMnO_4$ (или $K_2S_2O_8$) или смеси этих окислителей в различных условиях. Эксперимент показал, что из наиболее чувствительных и точных методик, позволяющих разрушить все неорганические и органические формы ртути и перевести ее в раствор — с царской водкой [3] и смесью азотной, серной и соляной кислот [2] — наилучшие результаты дает первая из них, которая и взята за основу предлагаемой методики.

Определение общей ртути в морских донных отложениях этим методом необходимо проводить только в вытяжном шкафе с хорошо действующей тягой

1. ПРИНЦИП МЕТОДА

Пробу мокрого грунта кипятят с царской водкой и выдерживают затем с перманганатом калия и персульфатом калия для перевода всех форм ртути в ее растворимый двухвалентный ион. Последний после удаления окислителей гидроксиламином восстанавливают двухххлористым оловом до металлической ртути, пары которой выдувают потоком воздуха в замкнутую круговую систему Проходя через газовую кювету, они абсорбируют исходящее из светового источника УФ излучение с длиной волны 253,7 мкм, изменение интенсивности которого пропорционально концентрации ртути

Измерение проводят на анализаторе ртути типа МАС-50 фирмы «Перкин-Эльмер» (США). Минимальная определяемая концентрация общей ртути составляет 0,01 мкг/г сухого грунта. Однако в практической работе она зависит от фона реактивов. Для надежного определения ультрамикроколичеств ртути фоновое содержание этого металла в реактивах должно быть вдвое ниже определяемой концентрации в донных отложениях. Максимальная определяемая концентрация ртути не ограниченна Относительное стандартное отклонение метода составляет около 5% при определении 1 мкг ртути в 1 г сухого грунта

2. ПРИБОРЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, ПОСУДА И МАТЕРИАЛЫ

Дночерпатель типа «Океан-01» или «Океан-0,25» — 1 шт
Анализатор ртути типа МАС-50 фирмы «Перкин—Эльмер» (США), РАФ-1 (СССР) — 1 комплект
Сушильный шкаф — 1 шт.
Микрокомпрессор МК-1 — 1 шт
Электроплитка с закрытой спиралью на 400—800 вт — 1 шт.
Цилиндр мерный на 1 л — 1 шт.
Цилиндры мерные на 100 мл — 2 шт
Колба мерная калиброванная на 1 л — 1 шт.
Пипетки калиброванные на 1, 5, 10 и 15 мл — по 2 шт.
*Колбы** плоскодонные термостойкие на 250 мл с пришлифованными пробками (НШ 29) — 15 шт
Колонки ионообменные (длина рабочей части 60 см, внутренний диаметр 40 мм) — 2 шт.
Химические воронки диаметром 50 мм — 15 шт.
Чашки Петри диаметром 50 мм — 10 шт
Набор сит — 1 комплект.
Часовые стекла диаметром 50 мм — 15 шт.
Асбестовая ткань — 0,5 м²
Палочки стеклянные — 5 шт
Фильтры обеззоленные (белая лента) диаметром 9 см — 10 пачек.
Стеклянная вата

3. РЕАКТИВЫ

Все используемые реактивы должны иметь квалификацию «особой чистоты» или «химически чистый».

Деионизированную воду получают пропусканием дистиллированной воды через две последовательно соединенные колонки с ионообменными смолами КУ-2 и АВ-17 (или ЭДЭ-10п).

Смолы ионообменные КУ-2 и АВ-17 (или ЭДЭ-10 п). Подготовку к работе см. [1] и в разделе «Определение меди, свинца и кадмия», пункт 3, соответственно.

Ртуть (II) азотнокислая 0,5-водная $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$.
Азотная кислота HNO_3 концентрированная (плотность 1,42).
Соляная кислота HCl концентрированная (плотность 1,18).
Калий марганцевокислый (калий перманганат) $KMnO_4$.
Калий надсернокислый (калий персульфат) $K_2S_2O_8$ **
Олово двухлористое, дигидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$
Гидроксиламин солянокислый $NH_2OH \cdot HCl$
Натр едкий (или кали едкое) NaOH или KOH
Натрий хлористый NaCl
Калий роданистый KSCN
Индикаторная бумага (универсальная pH 1—10)
Уголь активированный

4. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ РАСТВОРОВ И РАСТВОРОВ РЕАКТИВОВ

Основной стационарный раствор ртути азотнокислотной, 1 мл которого содержит 1,0 мг ртути, или прилагается к прибору, или готовится растворением

---

* Всю посуду необходимо мыть хромовой смесью, затем сполоснуть последовательно водопроводной и дистиллированной водами, промыть азотной кислотой 1 : 1 и деионизированной водой

** Соль квалификации «ч» или «чда» дважды перекристаллизовывают по [1]

0,1663 г соли в 1 н азотной кислоте в мерной колбе на 100 мл с доведением раствора до метки. Его можно хранить не менее 2 лет

Промежуточный стандартный раствор ртути азотнокислой готовят разбавлением 10,0 мл основного стандартного раствора азотнокислой ртути 1 н азотной кислотой в мерной колбе на 100 мл с доведением раствора до метки. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг ртути. Его готовят в день употребления.

Рабочий стандартный раствор ртути азотнокислой готовят разбавлением 1 мл промежуточного стандартного раствора ртути 1 н азотной кислотой в мерной колбе на 100 мл с доведением раствора до метки. 1 мл этого раствора содержит 1,0 мкг ртути. Его необходимо использовать в течение 8 ч после приготовления.

Азотная кислота, 1 н раствор, готовят смешением 62,5 мл концентрированной кислоты и деионизированной воды в мерной колбе на 1 л с доведением раствора водой до метки.

Царскую водку готовят осторожным приливанием 1 части концентрированной соляной кислоты к 3 частям концентрированной азотной кислоты и выдерживают смесь 5 мин. Необходимо помнить, что царская водка — неустойчивая смесь, которую нельзя хранить или оставлять в закрытых сосудах. Ее готовят непосредственно перед употреблением обычно в плоскодонных колбах и обязательно в вытяжном шкафу с хорошей тягой.

Гидроксиламин солянокислый, 6%-ный раствор, готовят растворением 6 г соли в 94 мл деионизированной воды.

Олово двухлористое, 10%-ный раствор в 2 М соляной кислоте, готовят растворением 48,0 г соли в 60 мл соляной кислоты (плотность 1,18) с последующим добавлением 290 мл деионизированной воды. Если раствор получен мутным, то его отстаивают в течение ночи и пользуются только осветленной частью. Необходимо раствор хранить в хорошо закрытых склянках, оберегая от воздействия кислорода воздуха.

Калий марганцевокислый, 6%-ный раствор, готовят растворением 6 г соли в 94 мм деионизированной воды.

Калий надсернокислый, 5%-ный раствор, готовят растворением 5 г соли в 95 мл деионизированной воды.

Калий роданистый, 10%-ный раствор, готовят растворением 10 г соли в 90 мл деионизированной воды.

Натр едкий (кали едкое), 2 и 4%-ные растворы, готовят растворением 2 и 4 г щелочи в 98 и 96 мл деионизированной воды соответственно.

5. ПОДГОТОВКА АНАЛИЗАТОРА РТУТИ ТИПА МАС-50 К РАБОТЕ

В соответствии с приложенной к прибору МАС-50 инструкцией приведенная ниже последовательность операций обеспечивает наилучшие результаты.

1. Включить прибор в электросеть, поставить переключатели «энергия» (power) и «насос» (pump) в положение «включено» (On) и убедиться, что сигнальный свет горит. Прибор должен прогреваться не менее 40 мин.

2. Поставить переключатели «память» (memory) в положение «выключено» (off), «измерение» (meter) — «% Т» и «прерыватель» (shutter control) — «закрыто» (closed).

3. Поворотом головки «0%Т» (0% adjustment) привести измерительную стрелку прибора по возможности к нулевой отметке

4. Поставить «прерыватель» в положение «открыто» (open). Поворотом головки «100%Т» (100% adjustment) привести измерительную стрелку точно к отметке 100%Т шкалы прибора. Поставить «прерыватель» в положение «закрыто» и поворотом головки «0%Т» установить точно стрелку на нулевую отметку шкалы.

5. Поставить переключатель «измерение» в положение «%Т».

Прибор готов к работе.

6. КАЛИБРОВКА ПРИБОРА И ПОСТРОЕНИЕ КАЛИБРОВОЧНОГО ГРАФИКА

Прибор МАС-50 по инструкции калибруют только по одному реперу, соответствующему 1 мкг ртути. При этом предполагается, что откалиброванная таким образом шкала XI-линейна по обе стороны от него вплоть до значений 0 и 9 мкг ртути соответственно. Однако эксперимент показал, что чем дальше от этого репера, тем больше шкала отклоняется от линейности, причем эти отклонения выходят за пределы ошибок эксперимента. Поэтому более точные результаты эксперимента получают в том случае, если их снимают с калибровочного графика.

Для его построения шкалу XI сначала калибруют по реперу, соответствующему 1 мкг ртути. Это делают согласно инструкции и только с реактивами, приложенными к прибору. В аэрационную склянку вносят 2 капли 5%-ного раствора перманганата калия, добавляют 1 мл рабочего стандартного раствора ртути, содержащего ее 1 мкг, 99,0 мл деионизированной воды и 5,0 мл 50%-ной серной кислоты, размешивают смесь вращением склянки и оставляют стоять 15 с. Добавляют 5,0 мл 35%-ной азотной кислоты, размешивают вращением склянки и оставляют стоять 45 с, после чего добавляют 5,0 мл 1,5%-ного раствора гидроксиламина солянокислого и опять размешивают смесь вращением склянки. Проба должна обесцветиться примерно через 10—15 с. Если этого не произошло, то добавляют по каплям последний реактив до получения бесцветного раствора и затем 5,0 мл 10%-ного раствора олова двухлористого и немедленно вносят в склянку аэратор. Записывают наибольшую величину отклонения стрелки прибора по шкале светопропускания «%Т». Эксперимент повторяют 5 раз и рассчитывают среднеарифметическую величину светопропускания. С помощью находящегося на задней панели прибора регулировочного винта ее устанавливают и считают равной 1 мкг ртути.

Таким же образом измеряют величины светопропускания растворов с содержанием ртути 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,2 мкг и т. д., для чего берут соответственно 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 1,2 мл и т. д. рабочего стандартного раствора ртути и соответственно 99,9; 99,7; 99,5; 99,3; 98,8 мл и т. д. деионизированной воды. Рассчитывают среднеарифметические величины из 5 определений светопропускания для каждого из вышеприведенных значений содержания ртути. Из них рассчитывают оптические плотности по формуле

$$D = \lg \frac{100\%}{\%\ \text{светопропускания}}$$

и строят калибровочный график в координатах оптическая плотность — содержание ртути (мкг/г сухого грунта), который должен быть прямолинейным и проходить через начало координат.

7. ОТБОР, ОБРАБОТКА И ХРАНЕНИЕ ПРОБ

Пробы донных отложений отбирают грунтовыми трубками с пластмассовыми вкладышами или дночерпателями с захватом не менее 0,1 м², при этом из последнего берут пробу только из центральной части, которая не соприкасалась со стенками дночерпателя. Отобранную пробу помещают в широкогорлую полиэтиленовую (стеклянную) банку с завинчивающейся пробкой или бюкс с хорошо притертым шлифом и хранят не более 4 и 2 месяцев при 4 и 20° соответственно. Отбирать следует 15—20 г пробы.

8. АНАЛИЗ ПРОБ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Предварительно необходимо определить влагосодержание грунта. Для этого ~ 3 г грунта, взвешенного с точностью 0,01 г, высушивают в чашке Петри в сушильном шкафу при 110° С до постоянной массы. Обычно на это уходят сутки.

По разности масс до и после высушивания рассчитывают влагосодержание грунта.

В плоскодонную колбу на 250 мл вносят определенную массу влажного грунта, масса которого соответствует 1,00 г сухого грунта. Приливают 25 мл царской водки, закрывают колбу часовым стеклом, ставят ее на электроплитку, на которую положена асбестовая ткань, нагревают до кипения и кипятят одну минуту. Затем колбу снимают с плитки и дают смеси остыть до комнатной температуры. На обычной плитке удобно нагревать сразу 4 колбы. Затем добавляют 25 мл 6%-ного раствора перманганата калия и 2 мл 5%-ного раствора персульфата калия, закрывают колбу часовым стеклом и оставляют смесь на 16 ч. После этого удаляют избыток хлора в воздушном столбе над пробой в колбе продуванием воздуха, пропущенного через трубку с активированным углем, в течение 5 мин с такой скоростью, чтобы не образовывались пузыри. После продувки проба не должна пахнуть хлором. Добавляют 10 мл 6%-ного раствора гидроксиламина, выдерживают 3 мин и затем добавляют деионизированную воду до объема 115 мл. Смесь фильтруют через обеззоленный фильтр в аэрационную склянку. Прибавляют 5 мл 10%-ного раствора олова двухлористого, сразу же вставляют аэратор, записывают наибольшую величину отклонения стрелки прибора по шкале светопропускания «%Т» и переводят ее в оптическую плотность D. По калибровочному графику определяют содержание общей ртути в морских донных отложениях (мкг/г сухой массы) вместе с фоном реактивов. Последний (его определение см. ниже) вычитают и находят действительное содержание общей ртути в 1 г сухого грунта.

Затем аэратор снимают и кладут на чистую поверхность, но насос оставляют включенным для очистки абсорбционной кюветы от паров ртути. Содержимое реакционной склянки сливают в специальную бутыль для ртутных отходов, а склянку споласкивают деионизированной водой, при этом весь ее объем должен быть заполнен водой для вытеснения оставшихся в воздухе паров ртути. После возвращения стрелки прибора к нулевой отметке шкалы можно приступать к анализу следующей пробы.

9. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОНА РЕАКТИВОВ

Содержание ртути в реактивах (фон реактивов) находят так же, как при определении ее в пробе грунта (разд. 7). Однако в этом случае в колбу не вносят грунт. Фон реактивов определяют не менее четырех раз и берут среднее значение. Его определяют перед анализом серии проб или при замене какого-либо реактива.

10. НОРМЫ ЗАТРАТ ВРЕМЕНИ НА АНАЛИЗ

10.1. Предварительные операции (приготовление стандартных растворов и растворов реактивов, калибровка прибора, определение фона реактивов) — 14 ч.

10.2. Анализ 1, 10 и 100 проб (без учета времени на выдерживание проб с реактивами, которое обычно осуществляют по ночам) — соответственно 1,5; 8 и 80 ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 106 с.
2. Agemian H., Chan A. S. Y. An improved digeston method for the extraction of mercury from environmental samples. — Analyst, 1976, vol. 101, N 2, p. 91—95.
3. Jacobs L. W., Keeney D. R. Aqua regia for quantitative recovery of mercuric Sulfide from sediments. — Envir. Sci. Technol., 1974, vol. 8, N 3, p. 267—268.

ТРЕБОВАНИЯ К КВАЛИФИКАЦИИ АНАЛИТИКОВ

Определение в морских донных отложениях нефтепродуктов весовым и ИКС методами, фенолов и ртути могут выполнять химики-аналитики со средним специальным образованием. Такие же специалисты могут осуществлять подготовку проб для определения в донных отложениях нефтепродуктов и хлорированных углеводородов методом газожидкостной хроматографии, свинца, меди, кадмия методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии.

Работу на газовом хроматографе и атомно-абсорбционном спектрофотометре должны выполнять специалисты, прошедшие специальную подготовку по эксплуатации этих приборов.

ТРЕБОВАНИЯ К ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА РАБОТ ПРИ АНАЛИЗЕ МОРСКИХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В практике химико-аналитических работ при анализе проб грунта (морских донных отложений) применяются реактивы, обладающие специфическим действием на человека: вызывают ожоги кожных покровов (кислоты, щелочи, перекиси), отравление организма или наркотическое действие (хлор- и фосфорорганические пестициды, четыреххлористый углерод, хлороформ и другие соединения). Использование электрооборудования, баллонов со сжатыми газами требует осторожного обращения с ними; выполнение работ по отбору проб требует соблюдения правил техники безопасности при эксплуатации подъемных механизмов.

Химические реактивы должны храниться в герметически закрытых банках или склянках с этикетками, на которых указывается название вещества, подробная характеристика его свойств. Запрещается пользоваться лабораторной посудой для хранения и приема пищи [3].

Допускается хранение кислот в количестве не более суточной потребности в специальных шкафах, при наличии тяги — под тягой.

При разливе кислот из больших емкостей следует соблюдать особую осторожность, пользоваться сифонами, необходимо надевать защитные очки, резиновые перчатки, фартук, сапоги.

При разбавлении концентрированных кислот кислота приливается к воде.

При попадании концентрированных кислот на кожу рук или лица необходимо сразу же обмыть пораженное место большим количеством водопроводной воды, а затем 2%-ным раствором соды [1].

При работе со щелочами следует помнить, что они легко разъедают кожу, слизистую оболочку, обувь и одежду. При попадании щелочи на кожу смыть щелочь большим количеством воды, затем промыть пораженное место 2%-ным раствором борной или лимонной кислоты.

При работе с перекисью водорода (30%) следует соблюдать следующие меры предосторожности: хранить реактив в стеклянной посуде из темного стекла, не допускать попадания солнечных лучей и нагрева бутыли, не допускать соприкосновения с органическими соединениями, попадания на кожу рук.

Металлические калий и натрий следует хранить под слоем керосина, брать лишь небольшие куски, используя пинцет или шпатель. При работе надевать защитные очки [2].

Количество одновременно находящихся в лаборатории органических растворителей не должно превышать суточной потребности [3].

Нагревание легковоспламеняющихся и горючих веществ (ацетон, н-гексан) следует производить на водяной бане, при этом используются плитки только с закрытой спиралью.

Помещение лаборатории должно быть обеспечено средствами пожаротушения: пенным огнетушителем (или углекислотным), асбестовой тканью, зойлочной кошмой, песком и др. Все работы с органическими растворителями производятся в вытяжном шкафу.

Все работы, при которых происходит выделение токсических веществ, необходимо проводить только в вытяжном шкафу, работы с пестицидами проводятся в специальном помещении [2, 3].

Выполнение работ на различных аналитических приборах требует особой осторожности. Они должны выполняться в строгом соответствии с инструкциями, прилагаемыми к приборам.

Основные требования к электроустановкам заключаются в следующем:

— все приборы должны быть надежно заземлены;

— на всех розетках указывается рабочее напряжение сети;

— должен иметься свободный доступ ко всем силовым щитам;

— работающие на электроустановках, электроподъемных механизмах, приборах под высоким напряжением должны регулярно проходить иструктаж по правилам безопасной работы с электрооборудованием [4, 6].

При проведении химико-аналитических работ по анализу проб грунта используются сжатые газы (в газовой хроматографии, атомно-абсорбционном анализе). Работа с баллонами(рабочее давление газа до 150 атм) требует повышенной осторожности. Сотрудники должны регулярно проходить соответствующий инструктаж. Все работы по хранению, транспортировке, эксплуатации баллонов с газами должны выполняться в строгом соответствии с [5].

Основные требования при эксплуатации баллонов следующие:

— при транспортировке баллоны должны быть обеспечены резиновыми кольцами, прокладками из дерева;

— переноска баллонов должна осуществляться вдвоем с применением специальных тележек или носилок;

— баллоны должны быть надежно закреплены;

— баллоны должны быть защищены от действия солнечных и тепловых лучей;

— перед началом эксплуатации необходимо убедиться в полной герметичности системы (омыливание всех соединений);

— при работе должны применяться исправные редукторы;

— не допускаются к эксплуатации баллоны, имеющие трещины, вмятины, неисправную резьбу на штуцере, а также если истек срок их переосвидетельствования и нет клейма на горловине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воскресенский П. М. Техника лабораторных работ. — М.: Химия. 1969, с. 690—694.
2. Кузнецов В. И. Химические реактивы и препараты. — М.-Л.: Госхимиздат, 1953, с. 65, 103.
3. Правила по технике безопасности при производстве работ в лабораториях химии поверхностных вод и атмосферы. — М.: Гидрометеоиздат, 1971, с. 6, 11.
4. Правила по технике безопасности при производстве гидрометеорологических работ. — Л., Гидрометеоиздат, 1970, с. 53—56.
5. Правила устройства и безопасной эксплуатации сосудов, работающих под давлением. — М.: Металлургия, 1971, с. 30, 38—39, 57—58.
6. Шмидт С. В. Техника безопасности при гидрологических работах. — Л.: Гидрометеоиздат, 1964, с. 153—158.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВИЗУАЛЬНОЙ ОЦЕНКЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Отбор проб донных отложений производится с помощью грунтовых трубок и дночерпателей.

В полевом журнале отмечается длина взятой колонки грунта или мощность слоя, взятого дночерпателем. Затем определяется визуально механический состав, цвет, консистенция, количество и состояние включений и другие характерные особенности донных отложений.

При определении типа грунта или его механического состава надо учитывать, что донные отложения морей, особенно их прибрежных зон, где загрязненность морской среды наибольшая, представлены иногда довольно сложными сочетаниями грунтовых фракций, за исключением грунтов прибойной зоны, где происходит довольно хорошая сортировка материала. Классификация фракций механического состава донных отложений приведена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация фракций механического состава морских донных отложений

Фракция	Размер зерен, мм	Фракция	Размер, зерен, мм
Галька:		Песок:	
крупная	100—50	грубозернистый	2—1
средняя	50—25	крупнозернистый	1—0,5
мелкая	25—10	среднезернистый	0,5—0,25
		мелкозернистый	0,25—0,1
Гравий:		Алеврит:	
крупный	10—5	крупный	0,1—0,05
средний	5—2,5	мелкий	0,05—0,01
мелкий	2,5—1,0	Пелит:	0,01
		крупный	0,01—0,001
		мелкий	0,001

Различное сочетание фракций дает основание причислить грунт к определенному типу (табл. 2).

Одной из важнейших характеристик грунта является цвет. Он определяется в первую очередь, так как часто быстро изменяется на воздухе. Цвет грунта отражает обычно химические реакции, протекающие в придонной области и на определенной глубине грунтового слоя При его определении надо учитывать, что чистые цвета донных отложений практически в природе не встречаются. Обычно они окрашены полутонами (беловато-серый, светло-серый, желтовато-серый, буровато-серый, зеленовато-серый, темно-серый, синевато-серый, черновато-серый) Коричневый цвет верхнего слоя осадков указывает на окислительные процессы, происходящие у дна. Цвет ила темных тонов обусловливается содержанием закисного железа и органических веществ и свидетельтвует о восста-

Таблица 2

Характеристика групп современных морских осадков по механическому составу

Тип грунта	Состав фракций	Способ оценки
Галечник с гравием	Преобладает галька, гравий	Определяется по обмеру
Песчанистый гравий	Преобладает гравий, песок грубозернистый	Определяется по обмеру
Песок крупнозернистый	Преобладает крупнопесчаная фракция	Различают на ощупь, а более крупные частицы—непосредственным измерением
Песок среднезернистый	Преобладает среднепесчаная фракция	
Песок мелкозернистый	Преобладает мелкопесчаная фракция	
Песок пылеватый	а) песок мелкозернистый и алеврит крупный почти в равных долях; б) преобладает алеврит крупный, песок мелкозернистый в меньшем количестве. В обоих типах может быть примесь пелитовой фракции (менее 5%)	Оба типа пылеватого песка сохраняют сыпучесть, быстро теряют влагу. Образующие при высыхании комочки легко рассыпаются
Песок заиленный	Преобладает песчаная фракция, пелитовая фракция составляет 5—30%	На ощупь дает ощущение песка, но масса более связная, при большом содержании пелита довольно вязкая и мажущаяся. При высыхании сохраняет частичную сыпучесть, отдельные комочки довольно плотные. Характерен отсутствием промежуточных фракций
Илистый песок	Преобладает крупный алеврит, пелит составляет 5—10%. Могут присутствовать как примесь мелкий песок и мелкий алеврит	Во влажном состоянии при растирании пальцами дает ощущение пылеватости, не мажется. В сухом виде образует большие комки, легко рассыпающиеся
Песчанистый ил	Преобладают алевритовые зерна, пелит составляет 10—30%	Во влажном состоянии довольно мягкий. В сухом виде образует мелкокомковатую массу с довольно плотными комками

Продолжение табл. 2

Тип грунта	Состав фракций	Способ оценки
Ил	Пелит составляет 30—50%, алевриты по содержанию на 2-м месте	Во влажном состоянии имеет полужидкую консистенцию, мажется. При высыхании довольно плотно спаивается, имеет землистый излом. Часто имеет тонкослоистую текстуру
Глинистый ил	Преобладает пелитовая фракция (50%), мелкий алеврит в небольшом количестве	Во влажном состоянии маслянистый на ощупь, мажущийся, мягкой консистенции. При высыхании твердо цементируется, имеет раковистый излом
Глина	Преобладает пелитовая фракция, остальная примесь может состоять из разнозернистого материала	Имеет довольно плотную консистенцию, пластична
Ракушечник	Содержание ракуши и ракушечного детрита более 50%, могут присутствовать разнородные минеральные зерна	Определяется на глаз процентное содержание ракуши, а также наличие живой, целой и битой ракуши
Ракушечный песок или ракушечный ил	Содержание ракуши 30—50%, преобладает или песчаная фракция или пелитовая	Определяют так же, как ракушечник

новительной среде. В свежем состоянии темный ил иногда имеет запах сероводорода

Существенными компонентами общей характеристики физических свойств донных отложений является их консистенция и пластичность.

При оценке консистенции грунт называют жидким, если он растекается по бумаге; полужидким, если он расплывается по бумаге, но не растекается; мягким — палец легко вдавливается в пробу; плотным — палец с трудом вдавливается в пробу; очень плотным — грунт с трудом разрезается ножом.

При оценке пластичности грунт называют вязким, если он липнет к пальцам; пластичным, если он подобен пластилину; рассыпающимся (или сыпучим), если при легком воздействии он рассыпается на мелкие комочки.

Кроме того, целесообразно также делать краткое описание включений в образец донных отложений, в состав которых могут входить остатки флоры и фауны, различные конкреции, грубообломочный материал и др.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие 3
Введение 4
Определение хлорированных углеводородов . . . 6
Определение нефтепродуктов 14
Определение фенолов 22
Определение меди, кадмия и свинца 25
Определение общей ртути 29
Требования к квалификации аналитиков 34
Требования к технике безопасности производства работ при анализе морских донных отложений . . 34
Приложение. Рекомендации по визуальной оценке физических свойств донных отложений 36

gost.e-ecolog.ru