РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МОРСКИХ ВОД

РД 52.10.243–92



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ

gost.e-ecolog.ru

Федеральная служба России по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МОРСКИХ ВОД

РД 52.10.243—92

САНКТ-ПЕТЕРБУРГ ГИДРОМЕТЕОИЗДАТ 1993

УДК 551.464.6
РД 52.10.243—92

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. УТВЕРЖДЕНО Комитетом по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Решение от 28 апреля 1992 г.

2. РАЗРАБОТЧИКИ С. Г. Орадовский, доктор хим. наук, профессор; Г. Г. Лятиев, канд. хим. наук; И. С. Матвеева, канд. хим. наук; Е. С. Лебедева, канд. хим. наук; А. К. Прокофьев, канд. хим. наук; И. Г. Орлова, канд. хим. наук; С. М. Черняк, канд. хим. наук; И. М. Кузнецова, В. В. Георгиевский, А. Н. Кузьмичев, В. В. Сапожников, доктор геогр. наук; Е. П. Кириллова, канд. геогр. наук, В. А. Михайлов, канд. хим. наук; Ф. А. Дмитриев, канд. хим. наук; А. В. Игнатченко, Т. В. Копылова, Т. В. Степанченко, Л. Н. Георгиевская, Е. А. Веселова

3. СОГЛАСУЮЩИЕ ОРГАНИЗАЦИИ Управление мониторинга окружающей среды Роскомгидромета

4. ЗАРЕГИСТРИРОВАН В базовой организации по стандартизации и метрологии (ГОИН) за № 52.10.243—92 от 8 мая 1992 г.

5. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Р $\frac{1805040600\text{-}028}{069(02)\text{-}93}$ Без объявл.

© Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1993.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МОРСКИХ ВОД

РД.52.10.243—92

Срок введения установлен с 1 июля 1993 г.

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

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

ПРЕДИСЛОВИЕ

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

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

---

[1] Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977.

[2] Требования к разработке, изложению, метрологической аттестации, оформлению, утверждению и внедрению методик химического анализа объектов природной среды. Методические указания. — М.: Гидрометеоиздат, 1986.

ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

---

[1] Chemical methods for use in marine environmental monitoring. IOC Manuals and guides, № 12. — UNESCO, 1983.

СОЛЕНОСТЬ

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

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

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

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

1. Аргентометрический метод [1]

Аргентометрический метод определения солености основан на нахождении хлорности морской воды (Cl ‰), под которой понимают суммарную массу в граммах галогенидов (хлоридов, бромидов и иодидов) за исключением фторидов, содержащихся в 1 кг морской воды в пересчете на эквивалентное содержание хлоридов. Хлорность определяют титрованием пробы морской воды раствором нитрата серебра $AgNO_3$ до полного осаждения всех галогенидов, кроме фторидов.

Количественно значение хлорности определяют из соотношения

$$Cl = 0{,}3285234\,Ag$$

[1] Настоящая методика метрологически не аттестована.

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

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

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

1.1. Сущность метода анализа

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

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

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

1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;

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

Кнудсена — для всех солеността,

ГОИН — для высокой солености,

ГОИН — для всех солеността,

ГОИН — для низкой солености;

пипетка автоматическая на 15 мл — по ГОСТ 20292;

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

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

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

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

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

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

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

нормальная морская вода соленостью 35‰;

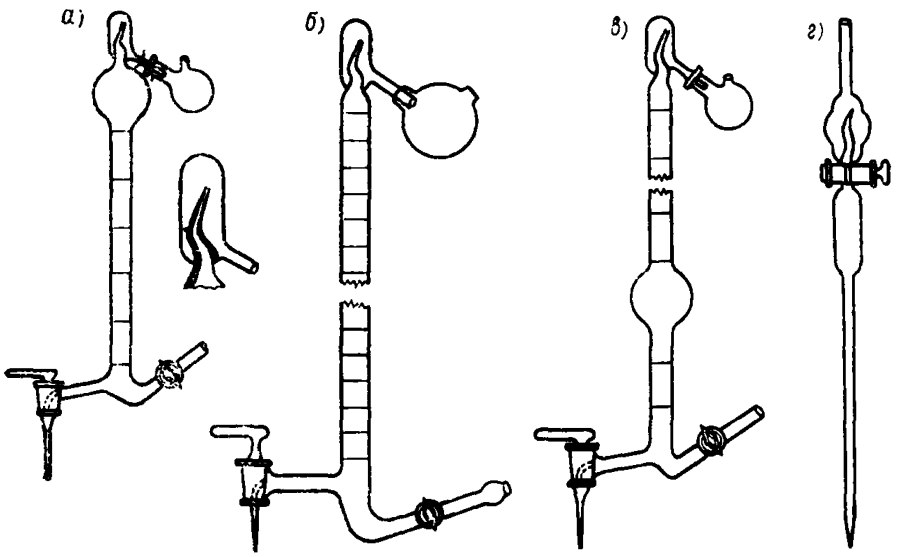


Рис. 1. Автоматические бюретки и пипетки ГОИН разных типов.

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

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

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

1.3. Отбор проб

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

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

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

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

1.4. Подготовка к анализу

1.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

[1] В СНГ нормальную воду изготавливает аналитическая лаборатория Института океанологии РАН.

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

Разность α между отсчетом бюретки (A) и хлорностью нормальной воды (N), указанной на этикетке баллона, не должна выходить за пределы $+0{,}145$ или $-0{,}150$ делений. Если α выходит за эти пределы, то приготовленный раствор либо крепче ($A < N$), либо слабее ($A > N$), чем должен быть, и поэтому необходимо добавить соответствующее количество дистиллированной воды или нитрата серебра.

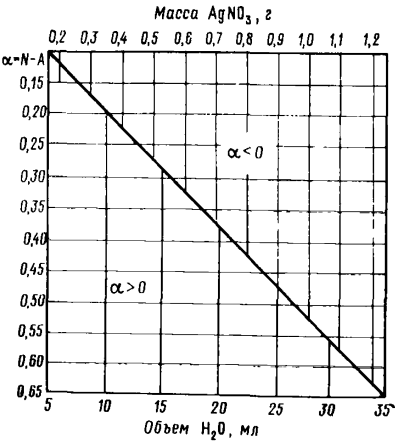


Рис. 2. Номограмма для приведения концентрации раствора азотнокислого серебра к нормальному значению.

Расчет исправления концентрации раствора азотнокислого серебра проводят по следующим формулам:

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

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

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

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

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

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

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

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

1.5. Проведение анализа

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

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

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

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

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

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

1.6. Вычисление результатов анализа

После окончания титрования проб вычисляют хлорность по формуле

$$Cl = a + k,$$

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

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

воды). В графе α таблиц [3] находят соответствующее значение и, согласно отсчету по бюретке a, определяют значение k. Далее в табл. 1.5 „Соотношение значений величин Cl ‰, S ‰, δ_0, $\rho_{17,5}$“ находят значение S ‰.

Необходимо иметь в виду, что таблицы соотношения значений хлорности, солености и условной плотности $\rho_{17,5}$ рассчитаны для океанической воды, имеющей строго определенные соотношения солеобразующих ионов, и поэтому ими можно пользоваться только для морей, имеющих хороший водообмен с океаном. Для морей, изолированных от океана и имеющих затрудненный водообмен с ним (Каспийское, Аральское) или подверженных сильному воздействию берегового стока (Азовское море), пользоваться „Океанографическими таблицами“ [3] нельзя вследствие отличия солевого состава вод этих морей от вод океана. В этом случае надо пользоваться справочными таблицами [4].

2. Электрометрический метод

2.1. Сущность метода анализа

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

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

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

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

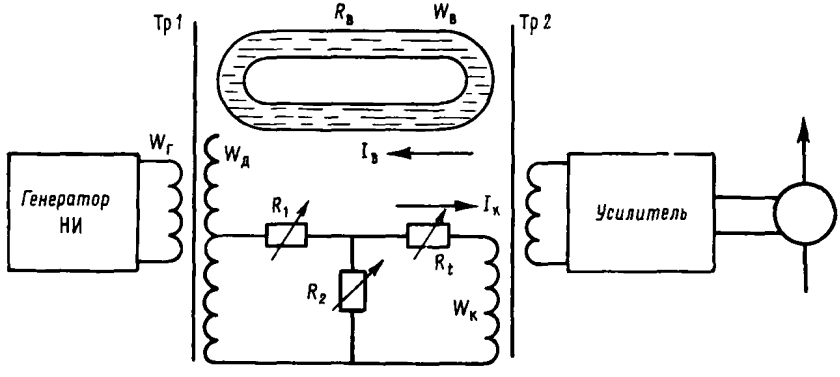


Рис. 3. Упрощенная схема солемера.

TP_1, TP_2 — тороидальные трансформаторы; W — обмотка генератора; W — обмотка делителя; W — компенсационная обмотка; $R_в$ — сопротивление короткозамкнутого жидкостного витка; R_1, R_2, R_t — сопротивление цепи термокомпенсации.

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

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

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

2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

солемер ГМ-65;

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

нормальная вода (см. п. 1.4.1.)

2.3. Отбор проб

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

2.4. Подготовка солемера к работе

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

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

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

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

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

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

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

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

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

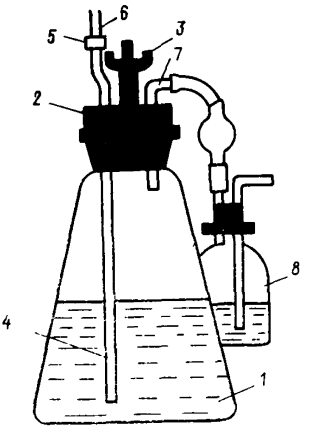


Рис. 4. Рекомендуемый способ хранения проб морской воды, эталонного раствора нормальной воды и дистиллированной воды для текущей работы на приборе.

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

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

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

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

При отсутствии реакции стрелки индикатора необходимо поменять его полярность.

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

2.4.7. Калибровка солемера

Калибровка солемера производится в соответствии с инструкцией к прибору.

2.4.8. Проверка температурной компенсации

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

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

2.5. Выполнение измерений

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

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

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

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

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

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

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

Определение электропроводности и расчет солености распресненных морских вод можно проводить согласно „Методическим указаниям" [1]. Следует однако подчеркнуть, что погрешности этих определений метрологически не установлены.

2.6. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 1

Результаты метрологической аттестации

Диапазон изменения солености, ‰	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
33,9—35,1	0,0068	0,030	0,030

[1] См. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 6—13.

морских вод допущена к применению в организациях Росгидромета.

3. Определение хлорности распресненной морской воды [1]

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

Вместе с тем, определение концентрации хлорид-иона в опресненных водах имеет немаловажное практическое значение для объяснения химических процессов, происходящих в море. Для расчетов солености распресненных вод часто используют „хлорные коэффициенты" — отношение содержания какого-либо компонента морской воды к хлорид-иону (например, $[SO_4^{2-}]/[Cl^-]$ — сульфатно-хлорный коэффициент). Поэтому для распресненной морской воды определение хлорид-иона является обязательным.

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

3.1. Сущность метода анализа

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

3.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

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

[1] Настоящая методика метрологически не аттестована.

пипетки автоматические, калиброванные на 100; 50; 25; 5 и 1 мл — по ГОСТ 20292;

колбы мерные на 1000; 200 и 100 мл — по ГОСТ 1770;

колба коническая на 250 мл — по ГОСТ 25336;

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

бутыль из темного стекла на 2—3 л для хранения азотнокислого серебра — по ТУ 6—19—45;

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

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

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

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

натрий хлористый, х. ч.— по ГОСТ 4233;

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

3.3. Отбор проб

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

3.4. Подготовка к анализу

3.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

3.4.2. Определение титра раствора азотнокислого серебра

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

$$T_{AgNO_3} = ac/n,$$

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

Значение T_{AgNO_3} записывают с точностью до 0,001 мг. Титр раствора азотнокислого серебра при больших сериях проб проверяют как до титрования, так и после него в конце вахты или рабочего дня.

3.5. Проведение анализа

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

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

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

Cl^-), в третьем — вторым раствором (1 мл нитрата серебра содержит 1 мг Cl^-).

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

3.6. Вычисления результатов анализа

Результаты титрования вычисляют по формуле

$$Cl^- = \frac{T_{AgNO_3} n \cdot 1000}{V},$$

где n — исправленный объем бюретки, мл; T_{AgNO_3} — точный титр раствора $AgNO_3$, мг/мл; V — исправленный объем титрованной пробы, мл.

4. Требования к квалификации аналитика

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

5. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

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

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

на подготовку посуды — 0,3 чел.-ч;

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

на выполнение измерений — 0,7 чел.-ч;

на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

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

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

на подготовку посуды — 0,4 чел.-ч;

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

5.3. Для анализа хлорности воды в 10 пробах требуется 3,1 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,2 чел.-ч;
на подготовку реактивов — 1,0 чел.-ч;
на подготовку посуды — 0,4 чел.-ч;
на выполнение измерений — 0,9 чел.-ч;
на выполнение расчетов — 0,6 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

ОБЩАЯ ЩЕЛОЧНОСТЬ

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

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

1. Объемно-аналитический метод [1]

1.1. Сущность метода анализа

Метод основан на прямом титровании пробы морской воды сильной кислотой с одновременным пропусканием через титруемую пробу потока свободного от CO_2 воздуха для удаления выделяющейся углекислоты [1]. Точку эквивалентности определяют по индикатору с точкой перехода pH = 5,55. Это значение pH соответствует точке перехода универсального индикатора и близко значению первой константы диссоциации угольной кислоты. Количество добавляемой при титровании сильной кислоты равно общей щелочности морской воды.

1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

микробюретка на 10 мл, проградуированная через 0,01 мл, с автоматической установкой нуля — по ГОСТ 20292;

пипетки автоматические, калиброванные на 20; 25 и 100 мл — по ГОСТ 20292;

капельница с экспедиционной пипеткой для смешанного индикатора — по ТУ 25—11—1126;

колбы с газопродувной трубкой для титрования проб воды на щелочность с рабочим объемом 25 мл — по ГОСТ 10394;

колбы мерные, калиброванные на 1; 0,5; 0,25 л — по ГОСТ 1770;

бутыли на 3 и 5 л для хранения растворов соляной кислоты — по ТУ 6—19—45;

бутыли стеклянные или пластмассовые для проб. Их предварительно заполняют на несколько суток 1 %-ной солояной кислотой, затем тщательно моют дистиллированной водой и сушат — по ТУ 6—19—45;

промывалка для дистиллированной воды — по ТУ 64—1—596;

склянки и трубки для натронной извести и очищающих воздух растворов — по ГОСТ 9964;

стаканы химические на 100 и 500 мл — по ГОСТ 25336;

бюкс или колба с притертой пробкой для хранения буры — по ГОСТ 25336;

эксикаторы — по ГОСТ 6371;

фильтр стеклянный № 2 — по ГОСТ 9775;

колба Бунзена на 0,5 л — по ТУ 25—11—1173;

палочки стеклянные — по ТУ 25—11—1049;

склянка из темного стекла на 500 мл для хранения смешанного индикатора — по ТУ 6—19—6;

ступка агатовая — по ТУ 25—07—1100;

[1] Методика объемно-аналитического определения метрологически не аттестована.

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

1.3. Отбор проб

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

1.4. Подготовка к анализу

1.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.2. Очистка проб морской воды от углекислоты и аммиака воздуха

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

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

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

Хорошим поглотителем углекислоты является также аскарит — волокнистый асбест, пропитанный гидроксидом натрия. При поглощении CO_2 цвет аскарита меняется с коричневого на белый.

1.4.3. Установка титра соляной кислоты по исходному раствору буры

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

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

1.5. Проведение анализа

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

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

1.6. Обработка результатов анализа

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

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

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

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

2. Электрометрический (потенциометрический) метод

2.1. Сущность метода

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

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

2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

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

блок автоматического титрования БАТ-12ЛМ;

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

мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;

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

электроды стеклянные ЭСЛ-11Г—05 и ЭВЛ-1М3 — по ТУ 25—05—1867;

стаканы для титрования на 50 мл — по ГОСТ 25336;

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

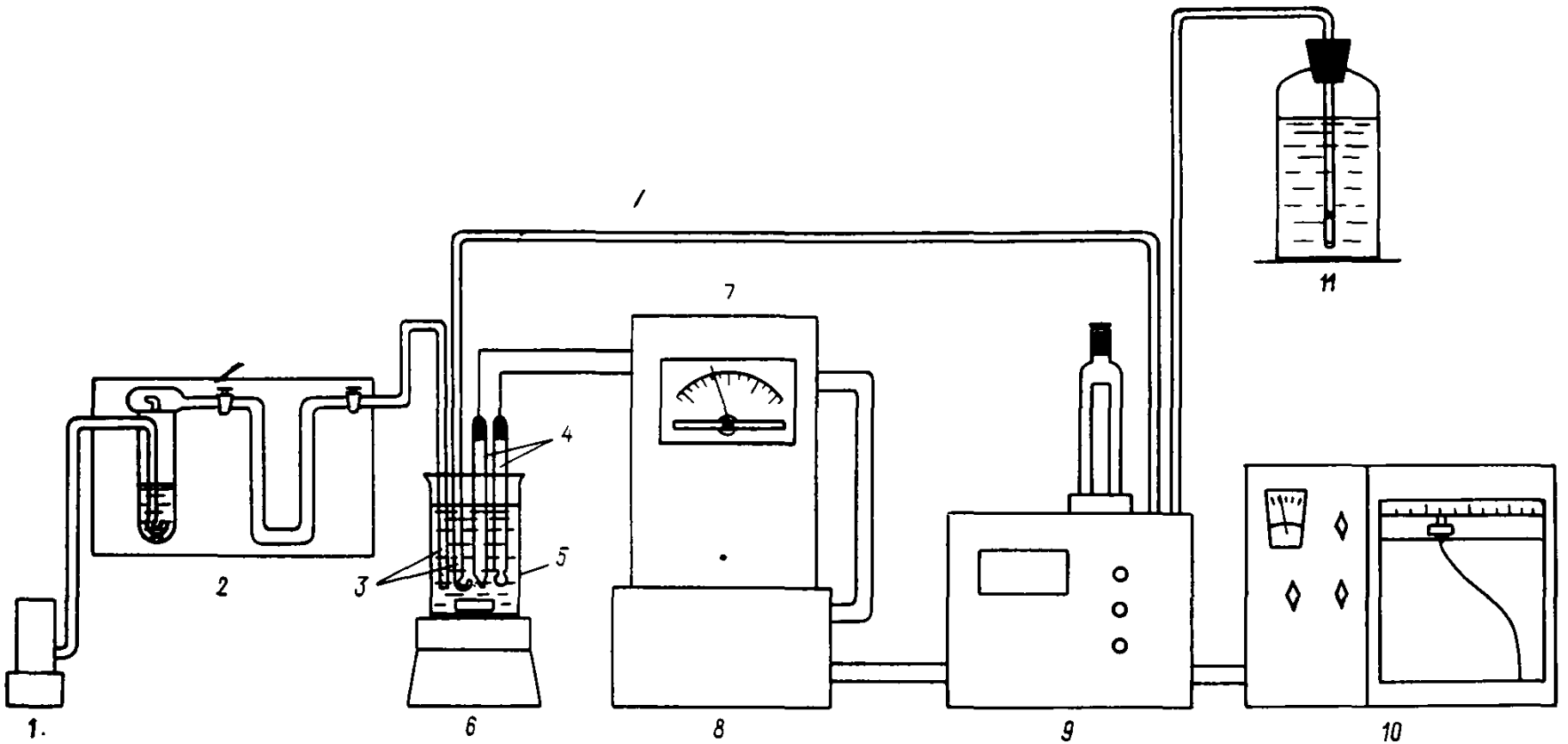


Рис. 5. Схема установки для определения общей щелочности.

1 — компрессор воздушный МК-1; *2* — установка для очистки воздуха от CO_2 и NH_3; *3* — капилляры для подачи раствора соляной кислоты и воздуха; *4* — электроды стеклянные ЭСЛ-11Г-05 и ЭВЛ-1М3; *5* — стакан для титрования пробы; *6* — магнитная мешалка; *7* — pH-метр «pH-340»; *8* — блок автоматического титрования БАТ-12ЛМ; *9* — автоматическая бюретка Т-360Б; *10* — титрограф Т-360; *11* — бутыль с раствором соляной кислоты концентрацией 0,02 моль/л.

2.3. Отбор проб

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

2.4. Подготовка средств измерений к работе

2.4.1. Настройка pH*-метра по буферным растворам*

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

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

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

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

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

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

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

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

1) блок автоматического титрования

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

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

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

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

2) автоматическая бюретка

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

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

3) титрограф Т-360

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

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

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

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

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

4) pH-метр

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

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

в) переключатель „pH — + *mV* — — *mV*" устанавливают в положение „pH".

2.5. Выполнение измерений

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

Включают магнитную мешалку.

Опускают электроды pH-метра в стакан.

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

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

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

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

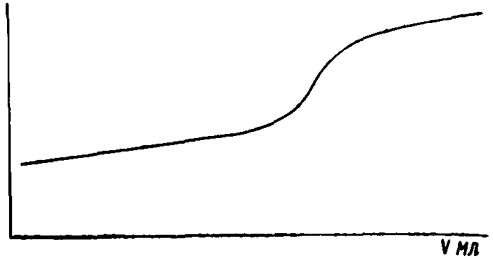


Рис. 6. Вид кривой титрования.

Количество раствора соляной кислоты определяют следующим образом:

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

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

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

2.6. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 2

Результаты метрологической аттестации

Характеристика	Диапазон значений, (мг/моль)/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
Щелочность	0,8—4,0	2,1	4,0	4,7

3. Требования к квалификации аналитика

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

4. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ (pH)

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

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

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

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

1. Колориметрический метод[1]

1.1. Сущность метода анализа

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

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

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

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

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

---

[1] Методика колориметрического определения pH метрологически не аттестована.

1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

шкала pH ГМ-57. В комплект шкалы входят: набор стандартных буферных растворов, запаянных в ампулы; микропипетки для индикаторов; растворы индикаторов в двух склянках; ящик с гнездами для хранения пробирок с буферными растворами, пипеток, термометра и склянок с индикаторами. К комплекту в отдельной таре приложены запасные растворы индикаторов. Все принадлежности уложены в ящик с гнездами. На внутренней стороне крышки ящика находится паспорт шкалы с указанием диапазона буферных растворов и индикаторов, объема пробы и количеств добавляемого в пробу индикатора;

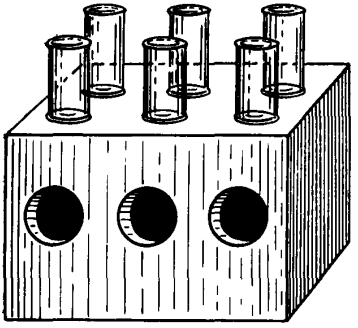


Рис. 7. Размещение ампул в компараторе при определении pH окрашенных и мутных морских вод.

пробирки — по ГОСТ 10515 для отбора и обработки проб, равные по диаметру ампулам буферных растворов; они должны быть пронумерованы, иметь хорошо подогнанные пробки и кольцевую черту, соответствующую объему отбираемой пробы;

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

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

термометр — по ГОСТ 215;

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

1.3. Отбор проб

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

1.4. Проведение анализа

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

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

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

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

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

1.5. Вычисление истинного значения pH

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

Таблица 3

Поправки ΔpH_t для приведения значений pH шкалы к 18 °С

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

Примечание. Поправку прибавляют с ее знаком.

* Температура буферных растворов в момент определения pH.

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

$$pH_в = pH_{набл} + \Delta pH_t + \alpha(t_в - t'_w) + \gamma(t'_w - t_w) + \Delta pH_S,$$

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

Таблица 4

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

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

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

* $\alpha = 0{,}009$.
** $\alpha = 0{,}008$.

знаком; γ — температурный коэффициент изменения pH морской воды, соответствующий изменению констант диссоциации воды и угольной кислоты (составляет примерно 0,01); t_w — температура воды на горизонте *in situ*; $\gamma(t'_w - t_w)$ — поправка на разность температур в момент определения pH и в момент отбора пробы (табл. 5); при вычислении $pH_в$ она вычитается со своим знаком; ΔpH_S — солевая поправка (табл. 6).

Таблица 5

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

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

Принятая в настоящее время величина $pH_в$ соответствует величине pH, определенной электрометрическим методом.

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

$$pH_0 = pH_в + \gamma t_w,$$

где pH_0 — истинное значение pH морской воды, приведенное к температуре 0 °C; γt_w — определяют по табл. 7 и температуре.

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

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

Таблица 6

Солевые поправки ΔpH_S для индикаторов в морской воде по борно-боратным буферным растворам

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

Примечание. Поправку прибавляют с ее знаком.

Таблица 7

Температурный коэффициент γ для различных значений pH морской воды

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

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

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

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

$$pH_в = 7{,}80 - 0{,}26 - 0{,}01 + 0{,}09 + 0{,}04 = 7{,}66.$$

Для получения pH_0 находят поправку γ в табл. 7:

$$t_w = 8{,}2,$$

$$\gamma = 0{,}0093,$$

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

2. Электрометрический метод

2.1. Сущность метода анализа

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

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

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

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

$$pH_{in\ situ} = pH_{изм} + k(t_1 - t_2), \qquad (1)$$

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

Температурный коэффициент равен 0,0118 ед. pH/°C при давлении 1 атм [2]. Эта формула справедлива для всех диапазонов солености и температуры.

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

статирования исследуемой пробы, отличающийся громоздкостью и хрупкостью аппаратурного оформления, можно заменить более простым — суховоздушным термостатированием (при Δt[1] не более 5—10 °С), либо термостатированием проб в водяном термостате — „водяное" термостатирование — при бо́льшем Δt. Результаты сравнения визуального колориметрического и электрометрического методов определения pH с различными способами термостатирования исследуемой пробы показали отсутствие существенной разницы между ними.

2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

pH-метр любого типа, например «pH-121» с набором измерительных электродов;

термостат, например ТС-16А;

колба мерная на 1000 мл — по ГОСТ 1770;

склянки широкогорлые с притертыми либо резиновыми пробками для отбора и термостатирования проб (диаметр отверстия — 50 мм) — по ГОСТ 25336;

склянки для стандартных буферных растворов — по ТУ 6—19—6;

стакан на 50 мл для измерительных электродов — по ГОСТ 25336;

эксикатор — по ГОСТ 6371;

сосуд с крышкой для термостатирования проб — по ГОСТ 10565;

фиксаналы для приготовления буферных растворов с pH = = 1,68; 3,56; 4,01; 6,86 и 9,18 (прилагаются к каждому pH-метру);

калия хлорид, х. ч.— по ГОСТ 4234;

кислота соляная, ч. д. а.— по ГОСТ 3118.

2.3. Отбор проб

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

2.4. Подготовка к анализу

2.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

[1] Δt — разность между температурами в момент измерения pH и *in situ*.

Таблица 8

Изменение pH стандартных буферных растворов в зависимости от температуры

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

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

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

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

2.4.2. Стандартизация прибора

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

2.5. Проведение анализа

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

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

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

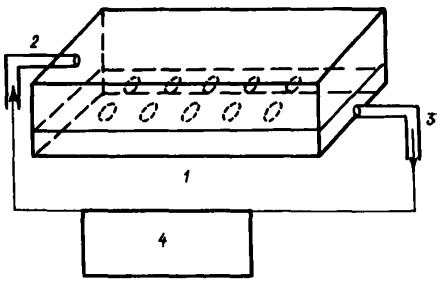


Рис. 8. «Водяное» термостатирование пробы.

1 — сосуд с крышкой; *2*, *3* — патрубки для ввода и вывода термостатирующей жидкости; *4* — термостат ТС-16А

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

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

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

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

2.6. Обработка результатов

2.6.1. Вычисление результатов измерений

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

$$pH_{in\ situ} = pH_{изм} + 0{,}0118\,(t_1 - t_2) - \Delta pH_p. \qquad (2)$$

Поправка ΔpH_p рассчитывается по формуле

$$\Delta pH_p = BZ, \qquad (3)$$

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

Таблица 9

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

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

Пример 1. Проба морской воды имеет pH = 7,95 при t_1 = = 25 °C и t_2 = 5 °C на горизонте 80 м.

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

Пример 2. Проба морской воды имеет pH = 7,78 при t_1 = = 25 °C и t_2 = 1,86 °C на горизонте 7200 м.

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

2.6.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 10

Результаты метрологической аттестации

Диапазон значений pH	Показатель воспроизводимости (ε), ед. pH	Показатель правильности (θ), ед. pH	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), ед. pH
7,6—8,3	0,005	0,04	0,04

определения pH морской воды допущена к применению в организациях Росгидромета.

3. Требования к квалификации аналитика

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

4. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД

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

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

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

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

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

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

В настоящем „Руководстве“ описан модифицированный метод Винклера.

1. Сущность метода

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

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

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2,$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 2MnO(OH)_2,$$

$$MnO(OH)_2 + 2I^- + 4H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + 7H_2O,$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI.$$

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

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

мешалка магнитная — по ТУ 25—11—834;

бюретка автоматическая калиброванная на 25 мл — по ГОСТ 20292;

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

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

пипетка с чертой на 1 мл — по ГОСТ 20292;

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

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

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

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

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

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

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

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

бюкс диаметром 50 мм — по ГОСТ 25336;

вакуум-эксикатор среднего размера — по ГОСТ 6371;

стекла часовые — по ГОСТ 9284;

трубки осушительные — по ГОСТ 9964;

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

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

3. Отбор проб

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

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

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

Затем готовят:

а) *водный раствор иодистого калия (или иодистого натрия)* растворением в дистиллированной воде 350 г KI (или 392 г $NaI \cdot 2H_2O$) до объема раствора 300 мл;

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

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

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

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

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

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

4.1.6. *Раствор тиосульфата натрия* концентрацией 0,02 моль/л готовят растворением 5,0 г соли в свободной от CO_2 дистиллированной воде[1] в литровой мерной колбе или мерном цилиндре с доведением раствора до метки. Его обязательно консервируют добавлением 3 мл хлороформа и хранят в бутыли из темного стекла с пробкой, снабженной поглотительной трубкой с гранули-

[1] Свободную от CO_2 дистиллированную воду готовят кипячением последней в течение часа. Затем дают ей остыть в той же колбе (обязательно с пробкой, снабженной поглотительной трубкой с калиевой или натриевой щелочью).

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

4.2. Определение поправочного коэффициента к молярности раствора гипосульфита натрия

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

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

$$IO_3^- + 5I^- + 6H_3O^+ \rightarrow 2I_2 + 9H_2O,$$

$$6S_2O_3^{2-} + 2I_2 \rightarrow 3S_4O_6^{2-} + 6I^-.$$

Следовательно, один моль иодата эквивалентен шести молям тиосульфата.

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

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

Поправочный коэффициент к нормальности раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$K = a/b,$$

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

5. Проведение анализа

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

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

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

6. Обработка результатов анализа

Концентрацию кислорода вычисляют:

1) в мл/л по формуле

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

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

Объем кислорода необходимо приводить к температуре 0 °С и давлению 760 мм рт. ст.

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

$$[O_2] = MnK.$$

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

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

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

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

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

7. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 11

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентраций растворенного кислорода, мл/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
От 0,1 мл/л до состояния насыщения	2,22	2,5	3,4

ской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

8. Требования к квалификации аналитика

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

9. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

РАСТВОРЕННЫЙ КИСЛОРОД В ПРИСУТСТВИИ СЕРОВОДОРОДА[1]

1. Сущность метода

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

Поэтому при определении растворенного кислорода в присутствии сероводорода вводится дополнительная операция, исключающая влияние сероводорода на результат определения: переводят сероводород и другие восстановленные формы серы, которые могут присутствовать в воде, в сульфидно-хлорную двойную соль ртути $HgCl_2$, $2HgS$, которая не вступает во взаимодействие с иодом и присутствие которой не влияет на результаты определения [1, 2]. Пробу воды для определения кислорода предварительно обрабатывают раствором хлорной ртути. При этом происходит следующая реакция:

$$3HgCl_2 + 2H_2S \rightarrow HgCl_2 \cdot 2HgS + 4HCl.$$

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

$$2R_2S_2O_3 + 3HgCl_2 + 2H_2O \rightarrow 2R_2SO_4 + 4HCl + HgCl_2 \cdot HgS.$$

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

$$HgS + I_2 \rightarrow HgI_2 + S,$$

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

[1] Настоящая методика метрологически не аттестована.

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

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2 + 2KCl.$$

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

$$HgI_2 + 2KI = K_2(HgI_4).$$

Комплексное соединение иодной ртути и калия не мешает определению кислорода.

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

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

ртуть хлорная любой квалификации;

натрий хлористый, х. ч.— по ГОСТ 4233.

3. Отбор проб, осаждение сероводорода и фиксация кислорода

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

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

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

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

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

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

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

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

4.2. Меры предосторожности при работе с растворами хлорной ртути

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

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

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

5. Проведение анализа

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

Оставлять пробы не оттитрованными более трех часов не рекомендуется.

6. Обработка результатов анализа

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

7. Требования к квалификации аналитика

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

8. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

СЕРОВОДОРОД

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

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

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

Схематически этот процесс можно представить следующим образом:

$$CaSO_4 \xrightarrow{\text{бактерии}} CaS,$$

$$CaS + H_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + H_2S.$$

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

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

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

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

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

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

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

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

1. Объемно-аналитический метод [1]

1.1. Сущность метода анализа

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

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

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

Метод количественного определения сероводорода основан на реакции окисления его иодом:

$$S^{2-} + I_2 \rightarrow S^0 + 2I^-. \qquad (1)$$

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

$$S^{2-} + 4I_2^0 + 8OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + 8I^- + 4H_2O.$$

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

[1] Настоящая методика метрологически не аттестована.

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

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

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

$$H_2S + I_2 \rightarrow 2HI + S, \qquad (2)$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI. \qquad (3)$$

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

$$I^- + I_2^0 \rightleftarrows I_3^-.$$

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

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

$$4I^- + O_2^0 + 4H^+ \rightarrow 2I_2^0 + 2H_2O.$$

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

1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

бюретка для титрования — по ГОСТ 20292;

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

колбы мерные 2-го класса точности на 200 и 250 мл — по ГОСТ 1770;
колбы конические на 500 мл — по ГОСТ 10394;
трубки стеклянные — по ТУ 25—11—1045;
трубки резиновые — по ГОСТ 5496;
склянки на 500—2000 мл — по ТУ 6—19—6;
баллон со сжатой углекислотой с редукционным вентилем (возможно использование других источников углекислоты);
калий иодистый, х. ч.— по ГОСТ 4232;
иод кристаллический, ч.— по ГОСТ 4159;
натрий серноватистокислый, ч. д. а.— по СТ СЭВ 223;
калий двухромовокислый, х. ч.— по ГОСТ 4220;
калий иодноватокислый, х. ч.— по ГОСТ 4202;
кислота соляная, х. ч.— по ГОСТ 3118;
крахмал, ч.— по ГОСТ 10163;
натрий углекислый кислый, ч. д. а.— по ГОСТ 4201.

1.3. Отбор проб и фиксация растворенного сероводорода

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

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

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

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

1.4. Подготовка к анализу

1.4.1. Требования к посуде, применяемой в анализе

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

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

1.4.2. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.4.3. Определение поправки молярности раствора гипосульфита

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

1.4.4. Определение соотношения между раствором иода и раствором гипосульфита

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.5. Проведение анализа

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

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

1.6. Обработка результатов

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

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

Таблица 12

Форма журнала для записи результатов определения H_2S

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

Поправка раствора гипосульфита $K = 0{,}985$

Отсчеты
I. 10,14
II. 10,18

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

Определение соотношения растворов гипосульфита и иода
Отсчет по бюретке m... 9,95
Поправка Δ... 0,03
Исправленный отсчет n...9,98

№ п/п	№ станции	Дата и время	Горизонт, м	№ колбы	Объем колбы, V	$V-d$	Коэффициент A	Отсчет бюретки n_1	Поправка на бюретку Δ	Исправленный отсчет n	$m-n$	MK	$MK \times (m-n)$, $[H_2S]$ мл/л
1	26	5.01.89 г. 9.00	1000		250	237,97	0,929	6,83	+0,03	6,86	3,12	0,915	2,85

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

$$[H_2S] = \frac{34\,(m-n)\,MK \cdot 1000}{2\,(V-d) \cdot 1{,}5393}, \qquad (4)$$

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

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

Поскольку

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

тогда

$$[H_2S] = \frac{221\,(m-n)\,K}{V-d}. \qquad (5)$$

Если для определения H_2S применяются одни и те же колбы и одно и то же количество вводимых в колбу реактивов, целесообразно для каждой колбы вычислить коэффициент

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

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

$$[H_2S] = A\,(m-n)\,K. \qquad (6)$$

Пример.

1. При определении титра гипосульфита найдено, что на 10,03 мл (истинный объем пипетки) стандартного раствора иодата калия KIO_3 концентрацией 0,0033 моль/л израсходовано 10,18 мл раствора гипосульфита. (Среднее из двух определений с учетом поправки бюретки: $b_1 = 10{,}14$; $b_2 = 10{,}18$; $b_{ср} = 10{,}16$. Соответствующая поправка бюретки 0,02, тогда $b = 10{,}18$). Тогда молярная концентрация раствора гипосульфита

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

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

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

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

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

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

5. Если предварительно вычислено значение

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

то содержание сероводорода составит

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

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

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

1.7. Требования к квалификации аналитика

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

1.8. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 100 проб требуется 22 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 2,0 чел.-ч;
на приготовление растворов реактивов — 3,5 чел.-ч;
на подготовку посуды — 3,2 чел.-ч;
на выполнение измерений — 7,5 чел.-ч;
на выполнение расчетов — 5,8 чел.-ч.

2. Колориметрический метод [1]

2.1. Сущность метода анализа

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

[1] Настоящая методика метрологически не аттестована.

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

2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

спектрофотометр, позволяющий производить измерения при длине волны 670 нм — по ТУ 3—3—1314;

или фотометр с фильтром, близким к 670 нм — по ТУ 3—3—748;

батометр пластмассовый или стеклянный ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;

пипетки автоматические — по ГОСТ 20292;

цилиндры Несслера — по ТУ 25—11—1023;

колба круглодонная одногорлая на 1 л — по ГОСТ 10394;

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

бюксы диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 7148;

плитка электрическая бытовая — по ТУ 92—208;

пипетки с делениями — по ГОСТ 20292;

N, N-диметил-*п*-фенилендиамин дигидрохлорид, ч. д. а.— по ТУ 6—09—1903;

железо хлорное, ч. д. а.— по ГОСТ 4147;

кислота серная, х. ч.— по ГОСТ 4204;

натрий сернистый, ч. д. а.— по ГОСТ 2053;

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

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

калий иодистый, х. ч.— по ГОСТ 4232;

крахмал, ч.— по ГОСТ 10163;

спирт изобутиловый, ч.— по ГОСТ 6016;

спирт этиловый, х. ч.— по ТУ 6—09—1710;

кислота соляная, х. ч.— по ГОСТ 3118;

азот газообразный, ос. ч.— по ГОСТ 9293.

2.3. Отбор проб

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

2.4. Подготовка к анализу

2.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

6. *Основной раствор сульфида натрия* готовят растворением навесок (0,750 г) Na_2S в бескислородной воде и доведением объема до 1000 мл в мерной колбе. Полученный раствор содержит около 3,12 мкмоль/мл сульфид-иона. Перед взвешиванием кристаллы сульфида натрия быстро промывают дистиллированной водой, высушивают на фильтровальной бумаге и хранят в герметически закрытых бюксах.

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

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

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

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

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

2.4.2. Стандартизация раствора тиосульфата натрия

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

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

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

Поправочный коэффициент для концентрации раствора тиосульфата натрия вычисляют по формуле

$$K = a/b,$$

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

2.4.3. Стандартизация рабочего раствора сульфида натрия

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

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

Расчет проводят по формуле

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

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

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

2.4.4. Фотометрирование градуировочных растворов

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

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

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

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

2.5. Проведение анализа

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

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

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

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

2.6. Обработка результатов

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

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

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

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

2.7. Требования к квалификации аналитика

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

2.8. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

ОБЩИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ БИОГЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

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

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

1. Средства измерения, оборудование, материалы и реактивы

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

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

2. Отбор проб

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

3. Подготовка к анализу и проведение анализа

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

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

4. Общие требования к обеспечению точности определений

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

Несоблюдение указанных требований приводит к резкому ухудшению точности определений.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 208 с.

2. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 540 с.

ФОСФАТЫ

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

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

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

1. Сущность метода анализа

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

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

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

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

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

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

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;
набор сит на 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 м — по ТУ 25—06—1250;
шланг полиэтиленовый или полихлорвиниловый, внутренний диаметр 4—6 мм — по ТУ 64—2—253;
колбы мерные с притертыми пробками на 50 мл или цилиндры Неслера — по ГОСТ 1770;
колба мерная с притертой пробкой на 1 л — по ГОСТ 1770;
колба мерная с притертой пробкой на 100 мл (для приготовления рабочего стандартного раствора KH_2PO_4) — по ГОСТ 1770;
ионообменная колонка (длина 60 см, внутренний диаметр 16 мм);
микробюретка на 2—5 мл — по ГОСТ 20292;
пипетки градуированные на 1; 5 мл — по ГОСТ 20292;
цилиндры мерные на 250; 500 мл — по ГОСТ 1770;
стакан термостойкий на 500 мл — по ГОСТ 25336;
склянки для реактивов на 250; 500 и 1000 мл — по ТУ 25—11—1058;
калий фосфорнокислый однозамещенный, х. ч.— по ГОСТ 4198;
аммоний молибденовокислый, ч. д. а.— по ГОСТ 3765;
кислота серная, х. ч.— по ГОСТ 4204;
калий сурьмяновиннокислый, ч.— по ТУ 6—09—803;
кислота аскорбиновая, фарм. — по ГФ X ст. 6;
катионит КУ-2 — по ГОСТ 20298 (или другой равноценный);
анионит ЭДЭ-10п — по ГОСТ 13504 (или другой равноценный).

3. Отбор проб

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

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

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

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

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

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

4.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

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

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

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

[1] Нельзя пользоваться препаратом аскорбиновой кислоты, приобретенным в аптеке, так как он нередко содержит сахар или глюкозу.

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

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

5.2. Холостое определение

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

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

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

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

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

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

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

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

7. Обработка результатов

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

8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 13

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентраций фосфатов, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
5—100	2,15	3,9	4,6

9. Требования к квалификации аналитика

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

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

ОБЩИЙ ФОСФОР

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

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

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

1. Сущность метода анализа

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

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

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

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

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

колба мерная калиброванная на 1 л — по ГОСТ 1770;

колбы мерные на 100 мл — по ГОСТ 1770;

склянка с широким горлом и пришлифованной пробкой — по ТУ 25—11—1058;

склянка с пришлифованной пробкой и колпачком — по ТУ 6—19—6;

цилиндры Несслера на 50 мл — по ГОСТ 1770;

колбы Эрленмейера на 100 мл;

колбы Кьельдаля на 100 мл;

пипетка калиброванная на 50 мл — по ГОСТ 20292;

пипетки с делениями на 1; 2 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

фильтры мембранные № 2 со средним диаметром пор ~0,5 мк и диаметром 35 мм;

фильтр стеклянный № 2;

колба Бунзена на 0,5 л;

насос масляный вакуумный;

электроплитка на 800 Вт — по ТУ 92—208;

воронка для фильтрования (типа воронки Бюхнера);

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

3. Отбор проб

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

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа[1]

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

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

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

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

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

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

[1] В виде исключения, допускается использование стандартных растворов и растворов реактивов, которые применяют для определения минерального фосфора (фосфатов).

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

4.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

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

4.3. Очистка мембранных фильтров

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

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

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

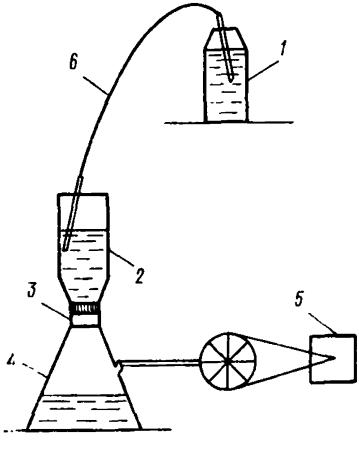


Рис. 9. Схема установки для фильтрования пробы воды.

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

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

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

5.2. Холостое определение

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

6. Подготовка к анализу

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

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

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

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

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

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

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

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

7. Обработка результатов

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

8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 14

Результаты метрологической аттестации МВИ

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

9. Требования к квалификации аналитика

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

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

КРЕМНИЙ

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

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

1. Сущность метода анализа

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

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

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

фотоэлектроколориметр (КФК—3, ФЭК—60) или спектрофотометр универсальный любого типа;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;

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

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

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

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

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

капельница — по ТУ 25—11—1126;

цилиндры мерные на 500 мл — по ГОСТ 1770;

стакан термостойкий на 500 мл — по ГОСТ 25336;

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

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

канистра для сбора бескремневой воды на 5 л;

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

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

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

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

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

кислота соляная, х. ч.— по ГОСТ 3118;

---

[1] Для определения кремния допустимо применение упомянутых выше методик [2].

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

3. Отбор проб

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

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

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

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

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

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

4.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

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

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

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

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

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

5.2. Холостое определение

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

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

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

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

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

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

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

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

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

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

7. Выполнение измерений

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

8. Обработка результатов

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

9. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 15

Результаты метрологической аттестации

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

10. Требования к квалификации аналитика

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

11. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

на взятие проб из батометра — 1,0 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов и подготовку посуды — 4,5 чел.-ч;

на выполнение измерений — 1,0 чел.-ч;

на выполнение расчетов — 0,7 чел.-ч

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орадовский С. Г., Токуев Ю. С., Федосов М. В. Изучение условий определения кремнекислоты в морской воде в ультрафиолетовой области спектра. — В кн.: Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований, ч. 2. М.: Изд. ВНИРО — ОНТИ, 1968, с. 101—118.

2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л. Гидрометеоиздат, 1977, с. 71—78.

3. Chemical methods for the use in marine environmental monitoring/IOC, Manuals and guides, N 12. — UNESCO, 1983, p. 23—28.

4. Mullin J. B. and Riley J. P. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water. — Anal. Chim. Acta, 1955, v. 12, No. 2, p. 162—178.

НИТРИТЫ

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

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

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

1. Сущность метода анализа

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

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

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

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

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

микробюретка на 1 мл калиброванная — по ГОСТ 20292;

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

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

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

колбы мерные с притертыми пробками на 50 мл или цилиндры Неслера — по ГОСТ 1770;
цилиндры мерные на 25 (50); 500 и 1000 мл — по ГОСТ 1770;
пипетки градуированные на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;
склянки для реактивов на 500 и 1000 мл — по ТУ 25—11—1058;
натрия нитрит, х. ч.— по ГОСТ 4197;
кислота уксусная, ледяная, х. ч.— по ГОСТ 61;
кислота сульфаниловая, ч. д. а.— по ГОСТ 5821;
α-нафтиламин, ч. д. а. — по ГОСТ 8827;
хлороформ (для консервации), х. ч.— по ТУ 6—09—06—800.

3. Отбор проб

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

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

4. Подготовка к анализу

Для проведения анализа необходимы следующие реактивы:

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

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

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

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

5. Проведение анализа

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

плотность в кюветах длиной 50 (100) мм на спектрофотометре при длине волны 543 нм или на фотоэлектроколориметре при светофильтре с наиболее близкими к этой длине волны характеристиками (например, для ФЭК-56 — светофильтр № 6), с кюветой сравнения, заполненной безнитритной морской водой, в которую также добавляется реактив Грисса—Илосвая. В качестве безнитритной морской воды в большинстве случаев можно использовать поверхностную морскую воду, проверенную на отсутствие NO_2^- и, при наличии заметной мути, отфильтрованную.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

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

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

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

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

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

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

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

7. Обработка результатов

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

8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

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

Таблица 16

Результаты метрологической аттестации МВИ

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

9. Требования к квалификации аналитика

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

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

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

на взятие проб из батометра — 0,8 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов — 0,4 чел.-ч;

на подготовку посуды — 0,5 чел.-ч;

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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

НИТРАТЫ

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

1. Сущность метода анализа

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

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

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

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

$$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow NO_2^- + 2OH^-,$$

$$Cd + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow Cd(OH)_2.$$

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

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

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

$$C_{NO_3^-} = \overline{C}_{NO_3^-} - 0{,}99C_{NO_2^-},$$

где $C_{NO_3^-}$ — концентрация нитратов в пробе; $\overline{C}_{NO_3^-}$ — суммарная концентрация нитратов и нитритов после восстановления; $C_{NO_2^-}$ — концентрация нитритов в пробе.

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

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

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

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

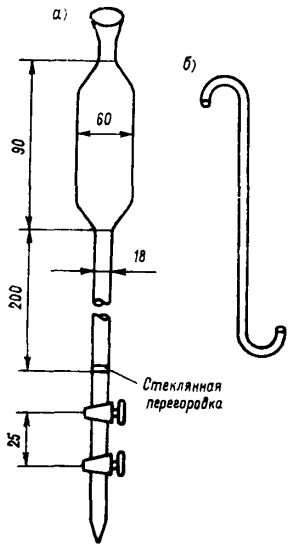
pH-метр «pH-340», «pH-262» или любой другой с набором измерительных электродов;

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

реостат Е-71 — по ГОСТ 4871;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;

редуктор стеклянный с «гуськом» рис. 10;



стакан термостойкий на 1 л — по ГОСТ 25336;

колба коническая на 250 мл — по ГОСТ 25336;

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

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

микробюретки на 2,5 мл — по ГОСТ 20292;

пипетка Мора на 25 мл — по ГОСТ 20292;

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

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

Рис. 10. Редуктор (*а*) и «гусек» (*б*).

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

кадмий сернокислый, восьмиводный, ч — по ГОСТ 4456;

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

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

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

α-нафтиламин, ч. д. а.— по ГОСТ 8827;

этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты динатриевая соль, двухводная (ЭДТА, трилон Б), ч. д. а. или х. ч.— по ГОСТ 10652;

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

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

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

стекловата;

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

3. Отбор проб

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

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

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

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

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

4.1.4. *Раствор Грисса—Илосвая* готовят непосредственно перед употреблением, смешивая в равных объемах определенное количество растворов сульфаниловой кислоты и α-нафтиламина.

4.1.5. *Раствор сернокислой меди* готовят растворением 20 г соли в 1 л дистиллированной воды.

4.1.6. *Раствор сульфата кадмия* готовят растворением 400 г соли в 1 л дистиллированной воды, подкисленной 1—2 мл концентрированной серной кислоты. Оптимальные пределы pH полученного раствора 2—5.

4.1.7. *40 %-ный раствор едкого натра* готовят растворением 40 г щелочи в 60 мл дистиллированной воды.

4.1.8. *Щелочной раствор ЭДТА* готовят следующим образом. 38 г трилона Б вначале растворяют в 500 мл дистиллированной воды, затем доводят объем раствора до 1 л. Прибавлением 40 %-ного раствора едкого натра (приготовление см. п. 4.1.7) доводят pH раствора ЭДТА до 12,3—12,6.

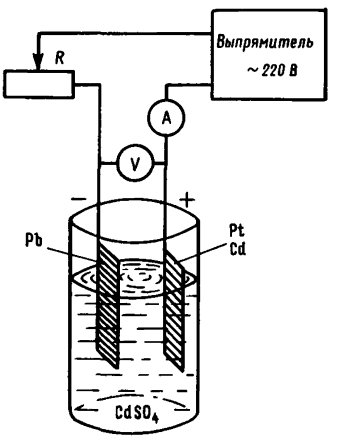


Рис. 11. Электролитическая ячейка для получения кадмия.

4.1.9. *0,2 %-ный раствор двухлористой ртути* (*сулемы*) готовят растворением 0,5 г соли в 249, 5 мл дистиллированной воды.

4.1.10. *Раствор нитрата калия* для стабилизации восстановительной способности кадмия в редукторе приготовляют разведением основного стандартного раствора нитрата калия (см. п. 6.1) в 200 раз. Раствор содержит 500 мкг нитратного азота в 1 л. Добавлением щелочного раствора ЭДТА доводят pH полученного раствора нитрата калия до 9,6.

4.1.11. *Оксид алюминия* промывают раствором едкого натра концентрацией 2 моль/л и оставляют на 8—10 ч в щелочном растворе. Затем отмывают дистиллированной водой, высушивают и прокаливают при 700 °С.

4.1.12. *Морскую воду* освобождают от нитратов и нитритов пропусканием через колонку с ионообменной смолой ЭДЭ-10п.

4.2. Метод получения мелкокристаллического кадмия

Собирают электролитическую ячейку, представленную на рис. 11. Катодом при электролизе служит свинцовая пластина с площадью поверхности 80 $см^2$, анодом — палочка металлического кадмия диаметром около 1 см. Во избежание загрязнения получаемого продукта анодным шламом анод помещают в мешочек из нескольких слоев марли. При отсутствии металлического кадмия в качестве анода используют пластину платины; обязательным условием при этом является постоянное добавление сульфата кадмия в раствор.

Электролитом служит раствор сульфата кадмия, приготовленный согласно п. 4.1.6.

Для получения постоянного тока используют выпрямитель переменного тока или батарею кислотно-щелочных аккумуляторов.

В качестве электролизера применяют обычный химический стакан емкостью 1—2 л.

В электролизер с электролитом помещают оба электрода, соединенные через реостат с источником постоянного тока. Расстояние между электродами примерно 8—10 см. Во избежание загрязнения раствор электролита не должен соприкасаться с проволокой, на которой размещены электроды. Силу тока в цепи регулируют реостатом. Напряжение на электродах не должно превышать 3,0 В.

Образующиеся в процессе электролиза игольчатые кристаллы собирают шпателем или стеклянной ложкой непосредственно с катода. Для предотвращения короткого замыкания между электродами не следует допускать скопления кристаллов на дне сосуда. С этой же целью кадмиевый анод следует разместить таким образом, чтобы конец его не касался дна электролизера.

Полученный описанным выше способом металлический кадмий хранят под слоем воды.

4.3. Омеднение металлического кадмия

Омеднение кадмия производится в конической колбе, закрытой резиновой пробкой с вставленной в нее стеклянной трубкой.

Мелкокристаллический кадмий предварительно промывают несколько раз дистиллированной водой, подкисленной 1—2 каплями серной кислоты (плотность 1,84). Далее кадмий помещают в упомянутый сосуд и обрабатывают его в течение 3—5 мин при интенсивном встряхивании раствором сульфата меди, приготовленном согласно п. 4.1.5 из расчета 500 мл раствора на каждые 100 г кадмия. Встряхивание продолжают до полного обесцвечивания раствора.

Омедненный кадмий промывают несколько раз дистиллированной водой, после чего вместе с водой переносят в редуктор.

4.4. Подготовка редуктора

Редуктор для восстановления нитратов до нитритов должен быть снабжен «гуськом» для предохранения омедненного кадмия от высыхания. В нижнюю часть редуктора впаяна стеклянная пластина с отверстиями, на которую помещают стекловату. Перед заполнением кадмием редуктор наполняют снизу дистиллированной водой таким образом, чтобы не было пузырьков. Затем омедненный кадмий переносят в редуктор, при этом непрерывно постукивают по его стенкам стеклянной палочкой с резиновым наконечником для того, чтобы металл укладывался плотно. При

внутреннем диаметре редуктора 1,8 см высота слоя кадмия должна составлять 15—17 см.

Заполненный редуктор промывают дистиллированной водой с добавкой щелочного раствора двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (2 мл раствора, приготовленного согласно п. 4.1.8, на 100 мл дистиллированной воды). Для установления восстановительной способности омедненного кадмия пропускают через редуктор также 3—4 л раствора азотнокислого калия, приготовленного по п. 4.1.10. Этот раствор также подщелачивают раствором ЭДТА.

Скорость истечения регулируют верхним краном редуктора. Она не должна превышать 8—10 мл/мин. Редуктор готов к использованию лишь после того, как полнота восстановления по стандартному раствору нитрата калия достигнет постоянного значения в интервале 90—100 %. Метод определения восстановительной способности редуктора описан в п. 6.3. Для ускорения анализа проб морской воды рекомендуется иметь несколько редукторов. В этом случае необходимо для каждого редуктора определить восстановительную способность и построить градуировочную кривую.

4.5. Устранение мешающего влияния

Если пробы морской воды мутные, их фильтруют через мембранный фильтр.

В случае присутствия в морской воде сероводорода, последний удаляют осаждением при добавлении хлорида кадмия. В противном случае в редукторе будет образовываться сульфид кадмия. Пробы, обработанные хлоридом кадмия, фильтруют через бумажный фильтр.

Определению нитратов в морской воде мешают гумусовые кислоты. Эти вещества быстро снижают активность омедненного кадмия. Поэтому пробы морской воды, содержащие гумусовые кислоты (это характерно, в частности, для прибрежных вод Балтийского, Азовского морей и Северного Каспия), перед выполнением анализа обрабатывают оксидом алюминия, подготовленным согласно п. 4.1.11. Для этого анализируемую пробу взбалтывают с 5—7 г оксида алюминия, затем отфильтровывают через бумажный фильтр.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

Исследуемые пробы морской воды наливают до метки в цилиндры Несслера на 100 мл, которые предварительно дважды ополаскивают анализируемой водой. К каждой пробе по каплям добавляют щелочной раствор ЭДТА, приготовленный согласно

п. 4.1.8 до установления pH≈9,6. Величину pH контролируют с помощью pH-метра или универсальной индикаторной бумаги.

Затем пробы воды пропускают через редуктор с омедненным кадмием со скоростью 8-10 мл/мин; первые 50 мл восстановленной пробы отбрасывают, отбирают пипеткой 25 мл средней порции пробы и переносят в колбу или цилиндр с притертой пробкой. При этом остаток пробы должен оставаться в редукторе, покрывая тонким слоем омедненный кадмий. К каждой пробе добавляют по 1,25 мл реактива Грисса—Илосвая, растворы тщательно перемешивают и через 50—60 мин измеряют их оптические плотности на спектрофотометре при длине волны 543 нм, или на фотоэлектроколориметре при светофильтре с наиболее близкими к этой длине волны характеристиками (например, фильтр № 6 для ФЭК-56), в кюветах длиной 10 мм относительно кюветы сравнения, наполненной морской водой без реактивов (для этого лучше всего брать часть пропущенной через редуктор пробы из первых 50 мл, которые не используются в анализе).

5.2. Определение поправки на загрязненность реактивов

При приготовлении новых растворов реактивов и дистиллированной воды производят оценку их загрязненности нитратным и нитритным азотом. С этой целью 100 мл дистиллированой воды подщелачивают раствором ЭДТА до pH = 9,6 и пропускают через редуктор (см. п. 5.1). Первые 50 мл элюента отбрасывают, отбирают 25 мл средней порции, добавляют к этому раствору 1,25 мл реактива Грисса—Илосвая и измеряют оптическую плотность пропущенной через все стадии анализа дистиллированной воды относительно дистиллированной воды без реактивов. По измеренному значению оптической плотности с помощью градуировочного графика находят поправку на загрязненность нитратным и нитритным азотом (мкг/л) реактивов и дистиллированной воды, на которой они готовились. Эту поправку учитывают при обработке результатов анализа проб морской воды.

При определении поправки на загрязненность реактивов можно пользоваться градуировочной кривой, построенной по результатам фотометрирования приготовленных на морской воде стандартных растворов нитратов, так как в случае малых концентраций влияние солености невелико.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основной стандартный раствор азотнокислого калия готовят растворением 0,361 г дважды перекристаллизованной и высушенной до постоянной массы (при температуре 110 °С) соли в 0,5 л дистиллированной воды, лишенной CO_2.

Для консервации добавляют 1 мл насыщенного раствора сулемы с таким расчетом, чтобы общий объем раствора был 500 мл. Основной стандартный раствор содержит 0,1 мг нитратного азота в 1 мл, устойчив в течение 6 мес при температуре 4—5 °С.

Рабочий стандартный раствор азотнокислого калия готовят путем разбавления основного стандартного раствора в 100 раз. Этот раствор содержит 1 мкг нитратного азота в 1 мл. Его готовят в день употребления.

Основной стандартный раствор нитрита натрия готовят растворением 0,4927 г дважды перекристаллизованной и высушенной до постоянной массы (при температуре 110 °С) соли в мерной колбе на 1 л дистиллированной водой. Для консервации добавляют 2 мл хлороформа с таким расчетом, чтобы общий объем раствора был 1000 мл. При хранении в холодильнике при температуре 4—5 °С раствор устойчив в течение 6 мес.

1 мл основного стандартного раствора содержит 0,1 мг нитритного азота.

Рабочий стандартный раствор нитрита натрия готовят путем разбавления в 100 раз основного стандартного раствора. 1 мл этого раствора содержит 1 мкг нитритного азота. Раствор готовят в день употребления.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

В цилиндры Несслера или мерные колбы на 100 мл отбирают 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл рабочего стандартного раствора нитрата калия и доводят до метки морской водой с содержанием нитратов и нитритов не более 5—10 мкг/л, приготовленной согласно п. 4.1.12. Получают градуировочные растворы с концентрациями нитратного азота соответственно 5; 10; 25; 50; 75 и 100 мкг/л. Сосуды для градуировочных растворов предварительно несколько раз промывают морской водой, применяемой для приготовления растворов. Градуировочные растворы одной и той же концентрации готовят параллельно три раза.

Примерно 300 мл морской воды, которая использовалась для приготовления градуировочных растворов, подщелачивают ЭДТА и пропускают через редуктор. Первые 250 мл отбрасывают, следующие 25 мл отбирают для выполнения измерений. Эта аликвота в дальнейшем служит холостой пробой.

К каждому градуировочному раствору добавляют щелочной раствор ЭДТА до установления pH $\approx$ 9,6. Затем растворы последовательно в порядке возрастания концентрации пропускают через редуктор и анализируют аналогично пробам морской воды относительно холостой пробы, к которой также добавляют 1,25 мл реактива Грисса—Илосвая.

По полученным данным строят градуировочный график.

В случае низких концентраций нитратов допускается применение кювет длиной 20; 30 и 50 см. При анализе исследуемых проб морской воды применяют те же кюветы, которые использо-

вались при построении градуировочного графика. Градуировочные кривые для нитратов и нитритов необходимо проверять не реже одного раза в месяц и обязательно всякий раз после приготовления новых реактивов.

6.3. Оценка полноты восстановления нитратов

Для оценки полноты восстановления нитратов строят градуировочный график по результатам фотометрирования стандартных растворов нитритов. В мерные колбы или цилиндры Несслера на 100 мл, предварительно промытые морской водой, используемой для приготовления стандартных растворов, отмеривают 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10,0 мл рабочего стандартного раствора нитрита натрия и доводят растворы до метки морской водой. Получают градуировочные растворы, содержащие соответственно 5; 10; 25; 50; 75 и 100 мкг/л нитритного азота. Градуировочный раствор одной и той же концентрации готовят параллельно три раза. В каждый раствор и холостую пробу, представляющую собой морскую воду, на которой готовили стандарты, добавляют по 5 мл реактива Грисса—Илосвая, перемешивают и через 50—60 мин измеряют оптическую плотность градуировочных растворов относительно холостой пробы (см. п. 5.1). По полученной градуировочной кривой судят о восстановительной способности редуктора.

7. Обработка результатов

По измеренным значениям оптической плотности находят с помощью градуировочного графика суммарную концентрацию нитратов и нитритов в морской воде. Вычитая из этого значения заранее определенную концентрацию нитритов и поправку на загрязненность реактивов, получают концентрацию нитратов (мкг/л) в исследуемой пробе морской воды.

8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 г. (табл. 17) настоящая методика определения нитратов в морской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

9. Требования к квалификации аналитика

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

Таблица 17

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентраций нитратного азота, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
5—25	3,5	6,3	7,39
25—50	2,6	2,0	3,2
50—100	2,45	2,0	3,1
100—250	3,3	2,0	3,7
250—500	2,35	1,4	2,7

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа нитратов в 10 пробах требуется 9,5 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
на приготовление растворов реактивов — 0,4 чел.-ч;
на подготовку посуды — 0,6 чел.-ч;
на подготовку двух редукторов — 3,0 чел.-ч;
на выполнение холостых определений — 1,0 чел.-ч;
на выполнение измерений — 3,2 чел.-ч;
на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

При необходимости освобождения проб воды от сероводорода или дополнительного удаления гумусовых веществ требуется 11,5 или 11,7 чел.-ч соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исаева А. Б., Богоявленский А. Н. Определение нитратов в морской воде восстановлением их до нитритов при помощи амальгамированного кадмия. — Океанология, 1968, т. 8, вып. 3, 539—546.

2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 82—92.

3. Сапожников В. В., Гусарова А. Н., Лукашев Ю. Ф. Определение нитратов в морской воде. — В кн.: Материалы Всесоюзного семинара «Совершенствование гидрохимических методов в промыслово-океанографических исследованиях ресурсов Мирового океана». — М.: изд. ВНИРО, 1970, с. 6—7.

4. Современные методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований. — М.: Пищевая промышленность, 1973, с. 103—105.

5. Grasshoff K. Zur bestimmung von Nitrat in Meer und Trinkwasser. — Kieler Meeresforch., 1964. B. 20, H. 1, S. 5—12.

6. Wood E. D., Armstrong F. A. J., Richards F. A. Determination of nitrate in sea water by cadmium-copper reduction to nitrite. — J. Mar. biol. Ass., U. K., 1967, v. 47, p. 23—31.

АММОНИЙНЫЙ АЗОТ

Ионы аммония появляются в морской воде и как первичный продукт обмена веществ, и на последней стадии полной минерализации органических остатков. Аммонийный азот потребляется фитопланктоном в процессе фотосинтеза, при этом водоросли затрачивают меньшую энергию по сравнению с ассимиляцией нитратов. Следовательно, определение концентрации аммонийного азота необходимо для оценки биологической продуктивности моря и интенсивности минерализации органических веществ. Следует отметить, что содержание аммонийного азота в морской воде может изменяться в очень широких пределах: от нескольких мкг/л в открытом океане до нескольких тысяч мкг/л в прибрежных районах и внутренних морях.

1. Сущность метода анализа

Метод определения аммонийного азота основан на реакции аммиака в щелочном растворе с избытком гипохлорита с образованием монохлорамина, который в присутствии фенола и иона нитропруссида дает индофеноловый голубой [2]. Метод достаточно прост и может применяться не только в лабораторных условиях, но и на современных научно-исследовательских судах.

Ввиду адсорбции аммиака на стенках посуды, а также попадания его в растворы из воздуха лабораторных помещений, в котором он всегда присутствует, метод не отличается хорошей воспроизводимостью при концентрациях аммонийного азота ниже 5 мкг/л.

Фоном реактивов пренебрегают, если приготовленная безаммиачная вода содержит аммиак в концентрации не более 15 мкг/л [1, 2].

Концентрации реагентов имеют существенное значение. Рекомендуемые ниже их концентрации позволяют получить оптимальную чувствительность и небольшой фон. Увеличение концентрации гипохлорита натрия вдвое практически не влияет на результаты анализа, тогда как при таком же повышении концентрации фенола индофенол не образуется. Одновременное же увеличение вдвое концентрации как гипохлорита, так и фенола не изменяет их отношения в растворе и поэтому не влияет на анализ, однако при этом сильно увеличивается фон. Увеличение концентрации катализатора более чем в 10 раз повышает фон, но не улучшает чувствительность [2].

pH морской воды сильно влияет на результаты анализа, так как монохлорамин образуется при pH = 8,0... 11,5. При более высоких его значениях аммиак частично окисляется до нитритов.

В дистиллированной воде при комнатной температуре реакция протекает за два часа, тогда как в океанической воде — за

шесть часов. Цвет индофенолового голубого устойчив несколько суток при защите растворов от прямого солнечного света [2].

Реакция образования индофенолового голубого, положенная в основу настоящей методики, является специфической для аммиака — мочевина и аминокислоты (например, глицин и глутамин) не мешают анализу. Не мешает также определению сероводород в концентрациях до 2 мг/л. При анализе проб воды Черного моря, в котором содержание сероводорода достигает иногда 20 мг/л, пробы следует разбавить примерно в пять раз безаммиачной водой, у которой известно фоновое содержание аммонийного азота.

В лабораторном помещении, где проводят определение аммонийного азота, нельзя проводить другие анализы, связанные с использованием растворов аммиака. Кроме того, помещение следует систематически проветривать и полностью исключить в нем курение.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

фотоэлектроколориметр (КФК-3, ФЭК-60, ФЭК-56) или спектрофотометр универсальный любого типа с кюветами длиной 10; 20; 50 и 100 мм;

штатив химический с зажимами — по ТУ 79 РСФСР 265;

набор сит на 0,25; 0,50; 0,75 и 1,00 мм — по ТУ 25—06—1250;

шланг полиэтиленовый или полихлорвиниловый, внутренний диаметр 4—6 мм — по ТУ 64—2—253;

склянка СПЖ (Тищенко) — по ГОСТ 25336;

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

колбы мерные с притертой пробкой на 100 мл — по ГОСТ 1770;

колбы Эрленмейера с притертыми пробками на 50 и 100 мл — по ГОСТ 1770;

пипетки автоматические градуированные на 25 и 50 мл — по ГОСТ 20292;

пипетки градуированные на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

цилиндр мерный на 1 л — по ГОСТ 1770;

микробюретка на 5 мл — по ГОСТ 20292;

ионообменная колонка длиной 60 см, внутренним диаметром 16 мм (рис. 12);

трубка стеклянная (внутренний диаметр 4 мм);

колба двухгорлая круглодонная на 25—50 мл — по ГОСТ 25336;

холодильник обратный длиной 100—200 мм — по ГОСТ 25336;

воронка капельная на 10—20 мл — по ГОСТ 25336;

трубки хлоркальциевые — по ГОСТ 25336;

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

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

аммоний хлористый, х. ч.— по ГОСТ 3773;

фенол (карболовая кислота), ч. д. а.— по ГОСТ 6417;

натрий нитропруссидный (двухводный), ч. д. а. — по ТУ 6—09—4224;

натрия гидроксид, х. ч. — по ГОСТ 4328 или калия гидроксид импортного производства;

калий марганцевокислый, ч. д. а. или х. ч. — по ГОСТ 20490;

кислота серная (плотность 1,84), х. ч. — по ГОСТ 4204;

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

кислота азотная концентрированная, х. ч. или ч. д. а. — по ГОСТ 4461;

кислота лимонная одноводная, х. ч. или ч. д. а. — по ГОСТ 3652;

кислота борная, х. ч. или ч. д. а. — по ГОСТ 9656;

натрий лимоннокислый 5,5-водный, ч. д. а. — по ГОСТ 22280;

натрий хлористый, х. ч. или ч. д. а. — по ГОСТ 4233;

натрий серноватистокислый, пятиводный, ч. д. а. — по ТУ 6—09—01—313; или раствор концентрацией 0,05 моль/л (стандарт-титр) — по ТУ 6—09—2540;

калий иодистый, ч. д. а. или х. ч. — по ГОСТ 4232;

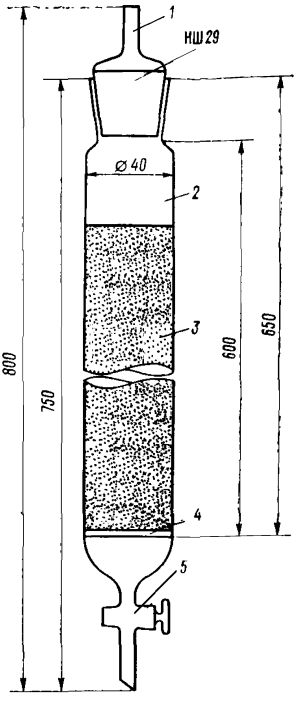


Рис. 12. Колонка для ионообменной смолы.

1 — стеклянная пробка с трубкой; *2* — колонка для ионообменной смолы; *3* — ионообменная смола; *4* — стеклянный фильтр; *5* — кран.

крахмал растворимый (амилодекстрин) для иодометрии, ч. д. а.— по ГОСТ 10163.

3. Отбор проб

Пробы морской воды на аммонийный азот анализируют сразу же после их взятия. Хранение проб не допускается.

4. Подготовка к анализу

4.1. Подготовка колонки с катионитом

Катионит КУ-2 просеивают на ситах и отбирают фракцию с размером зерен 0,25—0,50 мм. Смолу этой фракции выдерживают 20 ч в мерном цилиндре на 1 л в растворе HNO_3 концентра-

цией 2 моль/л или насыщенном растворе NaCl. Этой смолой заполняют колонку слоем 50 см и омывают от пыли и осколков зерен пропусканием дистиллированной воды снизу вверх с такой скоростью, чтобы смола находилась во взвешенном состоянии Отмывку прекращают при отсутствии в промывных водах взвешенных частиц. Затем смолу промывают дистиллированной водой сверху вниз до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге. Окончательный слой смолы равен 45 см.

4.2. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.2.1. *Безаммиачную дистиллированную воду* получают пропусканием дистиллированной воды через колонку с ионообменной смолой КУ-2 со скоростью 3 мл/мин в герметичной системе, в которой сообщение с воздухом осуществляется через промывалку с концентрированной серной кислотой (рис. 13). Опыт показывает, что минимального содержания аммиака в безаммиачной дистиллированной воде в такой системе можно достигнуть после трехкратного пропускания дистиллированной воды через колонку.[1]

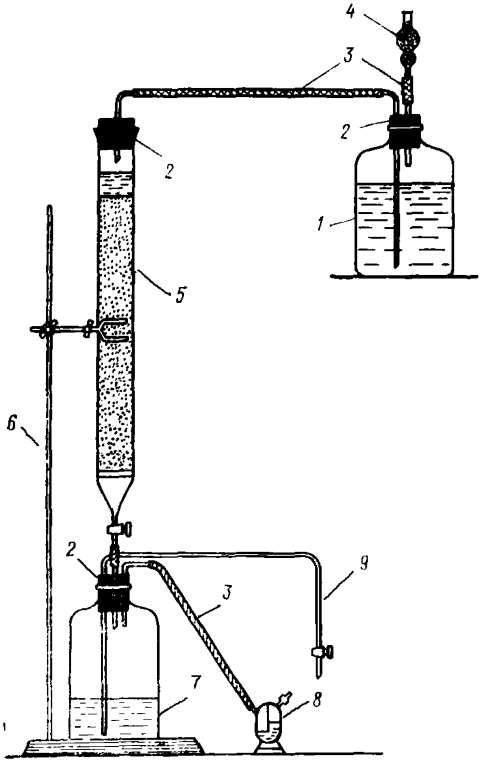


Рис. 13. Установка для получения безаммиачной воды.

1 — бутыль с дистиллированной водой; *2* — резиновые пробки; *3* — шланги (резиновые или полихлорвиниловые); *4* — хлоркальциевая трубка с твердым NaOH; *5* — стеклянная колонка с ионообменной смолой КУ-2; *6* — штатив лабораторный; *7* — бутыль для сбора безаммиачной воды; *8* — гидравлический затвор с серной кислотой; *9* — сифон для слива безаммиачной воды.

4.2.2 *Реагент А* готовят растворением 35 г фенола (допускается слегка розовый цвет) и 0,400 г натрия нитропруссидного в безаммиачной дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки. В холодильнике раствор устойчив в течение нескольких недель. Его заменяют при появлении зеленоватой окраски.

[1] Все реактивы и стандартные растворы готовят на свежеприготовленной безаммиачной воде.

4.2.3. *Раствор тиосульфата натрия* концентрацией 0,05 моль/л готовят из стандарт-титра или растворением 12,4 г реактива в 1 л безаммиачной воды.

4.2.4. *1 %-ный раствор иодистого* калия готовят растворением 1 г соли в 99 мл дистиллированной воды.

4.2.5. *1 %-ный раствор крахмала* готовят следующим образом. 1 г крахмала растворимого взбалтывают в 10 мл дистиллированной воды и образовавшуюся взвесь вливают при помешивании в 89 мл кипящей дистиллированной воды. Полученный прозрачный раствор охлаждают и хранят в склянке с притертой пробкой. Обычно он устойчив 1—2 недели. Его заменяют новым раствором в том случае, если он окрашивает иод в коричневый, а не в синий цвет.

4.2.6. *Раствор гидроксида натрия* концентрацией 0,45 моль/л готовят растворением 1,8 г препарата в 100 мл безаммиачной воды.

4.2.7. *Раствор гидроксида натрия* для получения реагента Б готовят растворением 0,16 г реактива в 100 мл безаммиачной воды.

4.2.8. *Реагентом Б* является раствор гипохлорита натрия, содержащий около 0,14 % активного хлора в гидроокиси натрия. Для получения 100 мл реагента Б необходимо собрать прибор, состоящий из трех частей: двухгорлой колбы на 25—50 мл для получения хлора (в одно горло вставлен обратный холодильник, в другое — капельная воронка), склянки Тищенко и двухгорлой колбы на 250 мл для получения гипохлорита натрия (в одно горло этой колбы вставлена стеклянная трубка почти до дна колбы, а в другое — стеклянная трубка с гранулированным NaOH или KOH для поглощения CO_2 из воздуха). Эти части прибора соединены резиновыми трубками. Общий вид прибора представлен на рис. 14.

Для получения хлора берут большой избыток реактивов — 2 г $KMnO_4$ и 6 мл концентрированной соляной кислоты, которую по каплям прибавляют к перманганату калия из капельной воронки. Образующийся хлор очищают от воды и газообразного хлористого водорода в склянке Тищенко с концентрированной серной кислотой, которая служит также счетчиком тока хлора, и пропускают в раствор гидроокиси натрия, приготовленный согласно п. 4.2.7. Через каждую минуту после энергичного перемешивания измеряют pH раствора по универсальной индикаторной бумаге. При pH = 7, т. е. после нейтрализации щелочного раствора, реакцию прекращают, добавляют 1,8 г твердой гидроокиси натрия, закрывают колбу пробками и полностью растворяют щелочь при перемешивании. Концентрацию полученного гипохлорита натрия определяют следующим образом: в коническую колбу на 100 мл отбирают пипеткой 1 мл полученного раствора гипохлорита натрия, добавляют 50 мл свежеприготовленного 1 %-ного раствора KI (раствор желтеет), а затем — 0,25 мл концентрированной соляной кислоты. В результате выделения иода раствор приобре-

тает светло-коричневый цвет. После тщательного перемешивания его титруют раствором тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/л, сначала до светложелтого цвета, а затем после прибавления 1 мл 1 %-ного раствора крахмала, до полного обесцвечивания. 1 мл раствора тиосульфата натрия соответствует 3,5 мг активного хлора.

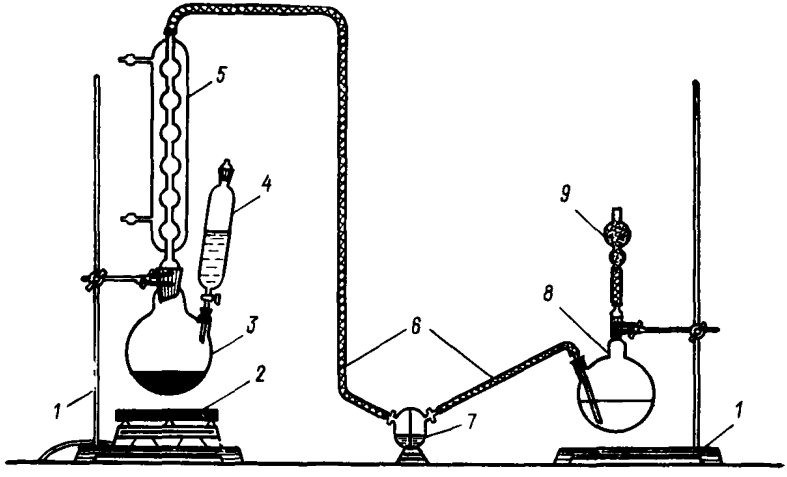


Рис. 14. Установка для получения гипохлорита натрия.

1 — штативы лабораторные; *2* — электрическая плитка; *3* — колба с перманганатом калия; *4* — капельная воронка с соляной кислотой; *5* — холодильник шариковый; *6* — шланги (резиновые или полихлорвиниловые); *7* — склянка Тищенко с серной кислотой; *8* — колба с раствором едкого натра; 9 — хлоркальциевая трубка с твердым NaOH.

Необходимо отметить, что очень трудно определить момент нейтрализации, и конечный раствор поэтому всегда является кислым за счет избытка хлора. К тому же хлор обесцвечивает красители индикаторной бумаги, и она становится белой. Поэтому раствор всегда содержит избыточное количество активного хлора в форме хлорноватистой кислоты. В норме концентрация активного хлора равна 1,4 мг/мл. Если она превышает это значение более чем в полтора раза, то необходимо полученный раствор разбавить рассчитанным количеством щелочного раствора, приготовленного согласно п. 4.2.6., с обязательным повторным определением содержания активного хлора. Для примера, при концентрации 2,8 мг/мл необходимо добавить 100 мл раствора щелочи. Приготовленный раствор гипохлорита натрия хранят в склянке из темного стекла с притертой пробкой. При хранении в холодильнике раствор устойчив 3—4 недели.

4.2.9. Буферный раствор готовят растворением 66,7 г натрия лимоннокислого, 34 г борной кислоты, 30 г едкого натра и 19,4 г лимонной кислоты в безаммиачной дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки. Его хранят в холодильнике

в склянке с притертой пробкой. Он устойчив длительное время, однако рекомендуется иметь не более 1 л раствора. Буферный раствор должен иметь pH = 10,5... 11,0, поэтому его необходимо периодически проверять с помощью pH-метра (нельзя использовать для этого индикаторную бумагу). Этот раствор имеет то преимущество, что при его применении для определения аммонийного азота не выпадает осадок.

4.2.10. Раствор азотной кислоты концентрацией 2 моль/л готовят смешением одного объема концентрированной азотной кислоты (~10 моль/л) и четырех объемов дистиллированной воды.

4.2.11. Насыщенный раствор хлористого натрия готовят растворением 36,0 г соли в 100 мл дистиллированной воды.

4.3. Подготовка посуды для проведения анализа

Важное значение для точности анализа имеет чистота посуды, особенно колб, в которых получают окрашенные растворы. Опыт показал, что после мытья и ополаскивания безаммиачной водой их следует сушить 3—4 ч в сушильном шкафу при температуре 200 °С, при которой разлагаются большинство солей аммония. Затем по охлаждении в шкафу до 60—70 °С колбы закрывают притертыми пробками и в таком виде температуру доводят до комнатной. Всю остальную посуду следует перед употреблением 2—3 раза ополаскивать безаммиачной водой.

Все операции с открытыми растворами при анализе на аммонийный азот следует проводить как можно быстрее из-за интенсивного поглощения аммиака из воздуха и связанного с этим завышения результатов.

5. Проведение анализа

25 мл пробы морской воды наливают в колбу Эрленмейера на 50 мл с пришлифованной пробкой, затем добавляют в вытяжном шкафу последовательно 1,5 мл буферного раствора и по 0,7 мл реагентов А и Б. После каждого добавления колбу закрывают пробкой и раствор тщательно перемешивают. Закрытую колбу оставляют стоять в темноте при комнатной температуре по крайней мере 6 ч, а лучше всего до следующего дня. В зависимости от интенсивности окраски раствора выбирают длину кюветы (50; 20 или 10 мм) и измеряют его оптическую плотность при 630 нм на спектрофотометре или на фотоэлектроколориметре при светофильтре, наиболее близком к этой длине волны (например, для ФЭК-60 светофильтр № 6) относительно кюветы той же длины, наполненной аликвотной частью пробы морской воды. При использовании кюветы длиной 100 мм необходимо брать 50 мл пробы. В этом случае объем прибавляемых реагентов надо увеличить вдвое.

Если в кювете длиной 50 мм оптическая плотность определяемой пробы больше 0,50—0,60, то следует провести повторное измерение в кювете длиной 20 мм. Если оптическая плотность пробы в последней кювете превышает 0,80, то необходимо снова провести измерение, но уже в кювете длиной 10 мм. Если же в этой кювете оптическая плотность превышает 1,5—1,7, то пробу необходимо разбавить в два раза. Для этого отбирают аликвоту 50 мм и разбавляют безаммиачной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. В этом случае обязательно определяют содержание аммонийного азота в безаммиачной воде в кювете длиной 50 мм. Если же разбавление в два раза окажется недостаточным, то пробу разбавляют в четыре раза (25 мл пробы в мерной колбе на 100 мл). Оптическую плотность разбавленных проб измеряют в кюветах длиной 10 мм против кюветы, наполненной аликвотной частью разбавленной пробы.

Для ускорения анализа без понижения его точности можно использовать безаммиачную воду с концентрацией аммонийного азота 15—20 мкг/л, которую получают двукратным пропусканием дистиллированной воды через колонку со скоростью 7—8 мл/мин.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основной стандартный раствор хлористого аммония готовят растворением 0,3820 г соли в безаммиачной дистиллированной воде в мерной литровой колбе до метки; 1 мл этого раствора содержит 0,1 мг аммонийного азота.

Рабочие стандартные растворы хлористого аммония № 1, 2 и 3 готовят разбавлением соответственно 1; 10 и 15 мл основного стандартного раствора безаммиачной дистиллированной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. 1 мл этих растворов содержит соответственно 1,0; 10,0 и 15,0 мкг аммонийного азота. Растворы готовят в день употребления.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

При построении градуировочных графиков необходимо предварительно получить требуемое количество безаммиачной воды, а не отбирать ее из емкости, в которую она непрерывно поступает, т. е. пользоваться безаммиачной водой с определенной концентрацией аммонийного азота. В этом случае получается хорошая воспроизводимость результатов.

В связи с тем, что концентрация аммонийного азота в морской воде может изменяться от нуля до нескольких тысяч мкг/л, строят градуировочные графики в диапазонах 0—100, 0—500 или 0—1500 мкг/л.

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций 0—100 мкг/л отбирают 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 и 10,0 мл

рабочего стандартного раствора хлористого аммония № 1 и разбавляют их безаммиачной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. Полученные растворы имеют концентрации 5,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0 и 100 мкг/л. Отбирают пипеткой в колбы Эрленмейера по 25 мл каждого раствора и добавляют к ним в вытяжном шкафу последовательно 1,5 мл буферного раствора и по 0,7 мл реагентов А и Б. После добавления каждого реагента колбу закрывают пробкой, раствор перемешивают и оставляют стоять в темноте при комнатной температуре по крайней мере 6 ч, а лучше всего до следующего дня. Окрашенный прозрачный раствор переливают в кювету длиной 50 мм и измеряют его оптическую плотность относительно кюветы, наполненной аликвотной частью безаммиачной дистиллированной воды с добавленными к ней теми же реактивами. Каждый стандартный раствор готовят параллельно не менее трех раз. Градуировочный график строят по средним значениям оптической плотности в координатах «оптическая плотность — концентрация аммонийного азота, мкг/л». Его следует проверять не реже одного раза в месяц и обязательно каждый раз при приготовлении новых растворов реактивов.

Для построения градуировочных графиков в диапазонах концентрации 0—500 и 0—1500 мкг/л отбирают по 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 0,6; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл рабочих стандартных растворов № 2 и 3 соответственно и разбавляют их безаммиачной водой в мерных колбах на 100 мл до метки. Полученные растворы имеют концентрации 50; 100; 200; 300; 400; 500 и 90; 300; 600; 900; 1200; 1500 мкг/л соответственно. Дальнейший ход построения калибровочных графиков аналогичен описанному для диапазона 0—100 мкг/л, за исключением того, что оптическую плотность измеряют в кюветах длиной 20 и 10 мм соответственно. Все измерения проводят при длине волны 630 нм или максимально к ней приближенной.

7. Обработка результатов

По измеренным значениям оптической плотности исследуемых проб морской воды с помощью градуировочного графика находят концентрацию аммонийного азота (мкг/л).

Содержание аммонийного азота в пробах, разбавленных в два и четыре раза, рассчитывают соответственно по формулам

$$\left[N_{NH_4^+}\right] = 2\,(a - 0{,}5b),$$

$$\left[N_{NH_4^+}\right] = 4\,(a - 0{,}75b),$$

где a и b — содержание аммонийного азота в разбавленной пробе и безаммиачной воде соответственно.

8. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.87 г. (табл. 18), настоящая методика определения аммонийного азота допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 18

Результаты метрологической аттестации МВИ

Диапазон концентраций аммонийного азота в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
15—50	3,85	10,3	11,40
50—100	2,45	3,4	4,27
100—500	1,70	2,2	2,80
500—1500	0,85	1,4	1,69

9. Требования к квалификации аналитика

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

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа аммонийного азота в 10 пробах требуется 11,5 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;
на приготовление безаммиачной воды (5 л) — 8,5 чел.-ч;
на приготовление растворов реактивов — 1,5 чел.-ч;
на выполнение измерений — 0,5 чел.-ч;
на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 92—100.

2. Chemical methods for use in marine environmental monitoring/Manual and Guides, N 12. — IOC, UNESCO, 1983, p. 29—36.

ОБЩИЙ И ОРГАНИЧЕСКИЙ АЗОТ

Методика позволяет определять общий и органический азот в морских и распресненных водах, предназначена для проведения мониторинга этих вод и характеризуется пределом обнаружения азота около 30 мкг/л. Диапазон определяемых концентраций общего и органического азота — 30—5000 мкг/л. Анализу не мешают любые ионы или соединения, присутствующие в чистых или умеренно загрязненных морских водах. Также не мешает определению сероводород при концентрациях до 2 мг/л. При анализе же вод Черного моря, в которых содержание сероводорода может доходить до 20 мг/л, пробы следует разбавить безазотной водой до указанной выше концентрации.

Азот в морской воде входит в состав как неорганических соединений (нитриты, нитраты, соли аммония), так и органических (гуминовые и фульвовые вещества, белки, аминокислоты, амины, амиды и др.). Эти соединения относятся к числу важнейших биогенных веществ, в значительной степени определяющих биологическую продуктивность морей и океанов. Изменения в составе форм азота указывают на направление основных биохимических и гидробиологических процессов в морской среде.

Многообразие форм азота в морской воде исключает прямые методы определения его общего содержания. Нашедшие практическое применение методы определения общего азота основаны на переводе органических соединений в неорганические: аммиак (метод Кьельдаля), нитраты и нитриты (фотохимическое и персульфатное окисление).

Классический метод Кьельдаля в его различных вариантах [2, 3] дает надежные результаты только при отсутствии высоких концентраций нитритов и нитратов. Его существенными недостатками являются также сложность и трудоемкость аналитических процедур. Более простыми и в то же время не менее чувствительными являются способы фотохимического [2, 4, 7] и персульфатного [5, 6] окисления азоторганических соединений до нитратов и нитритов. Они позволяют определять общий азот по одной пробе, при этом первый из них — только в растворе, а второй — в растворе и во взвеси, что делает последний более предпочтительным. Ниже описан метод определения общего (и органического) азота в морской воде с применением персульфатного окисления в щелочной среде [1, 5, 6].

1. Сущность метода анализа

Метод основан на окислении азоторганических соединений и аммонийного азота до нитратов и нитритов при кипячении с персульфатом калия в щелочной среде. Сумму нитратов и нитритов восстанавливают омедненным кадмием до нитритов и количест-

венно определяют с помощью реактива Грисса—Илосвая. Метод достаточно прост и может применяться на современных научно-исследовательских судах [1].

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

спектрофотометр СФ-26 (СФ-16, СФ-4А) или фотоэлектроколориметр ФЭК-56 (ФЭК-56М, КФК-3, ФЭК-60) с кюветами длиной 20 и 50 мм;

батометр, например ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;

кастрюля-скороварка объемом 6 л;

бутылки для автоклавирования на 50 мл, закрытые пробками, со скобяным замком и прокладками из силиконовой резины, или кислородная склянка с хорошо притертой пробкой;

плитка электрическая бытовая ПЭК-800/3 — по ТУ 92—208;

стеклянный аппарат для перегонки воды любого типа;

пипетки с делениями на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

пипетка автоматическая, калиброванная на 10 мл;

пипетка, калиброванная на 5 мл — по ГОСТ 20292;

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

склянки для хранения растворов из темного стекла и пластмассовыми пробками на 1 л;

фильтры мембранные № 2 с размером пор 0,45 мкм и диаметром 35 мм;

фильтр стеклянный № 2;

колба Бунзена на 0,5 л.;

насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 10696, или пластмассовый КМ-1230 — по ТУ 64—1—861, или механический Комовского типа НВК;

стакан химический на 0,4—0,6 л — по ГОСТ 10394;

стекла часовые;

бюксы низкие диаметром 40—50 мм — по ГОСТ 7148;

серная кислота концентрированная, х. ч.— по ГОСТ 4204;

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

калий надсернокислый (калий персульфат), х. ч.— по ГОСТ 4146;

борная кислота, х. ч.— по ГОСТ 9656;

трилон Б (этилендиамин-N, N, N′, N′-тетрауксусной кислоты динатриева соль, двухводная), ч.— по ГОСТ 10652.

3. Отбор проб

Пробы морской воды на общий азот анализируют сразу же после их отбора. Хранение проб не допускается. Если пробы морской воды содержат большое количество взвешенных частиц, что

характерно для предустьевых районов морей, то до анализа их следует профильтровать через мембранный фильтр № 2 по [3].

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Раствор гидроксида натрия* концентрацией 0,12 моль/л готовят растворением 4,8 г щелочи в 1 л дистиллированной воды. Хранят в склянке с пластмассовой пробкой.

4.1.2. *Раствор гидроксида натрия* концентрацией 0,075 моль/л готовят растворением 3,02 г щелочи в 1 л безазотной воды.

4.1.3. *Боратный буфер* готовят растворением 6,0 г борной кислоты в 1 л раствора гидроксида натрия концентрацией 0,075 моль/л. Он устойчив на холоде не менее двух месяцев.

4.1.4. *Окислительный раствор* готовят растворением 10,0 г персульфата калия в 1 л боратного буфера. При хранении в темной склянке с пластмассовой пробкой на холоде раствор устойчив по крайней мере неделю.

4.2. Очистка мембранных фильтров

В химический стакан на каждые 10 фильтров приливают 50 мл безазотной воды. Закрывают его часовым стеклом, ставят на электроплитку, покрытую асбестовой тканью, и нагревают при слабом кипении раствора в течение 20 мин три раза, каждый раз меняя воду. Фильтры хранят в бюксе.

4.3. Очистка воды и реактивов

Безазотная вода. 1 л дистиллированной воды помещают в колбу перегонного аппарата, добавляют 0,5 г персульфата калия и 50 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 0,12 моль/л, нагревают раствор до кипения на газовой горелке и кипятят несколько минут без отгонки. Затем собирают перегонный аппарат и отгоняют до тех пор, пока в колбе не останется 150 мл раствора. На безазотной воде готовят все реактивы и стандартные растворы. Воду желательно получать в день употребления. Допускается ее хранение в течение 3—4 недель в склянках или колбах с хорошо пришлифованными и запарафинированными пробками в помещениях, воздух которых свободен от паров аммиака, азотной кислоты и органических соединений азота.

Большое внимание следует уделять дистиллированной воде, которая нередко так сильно бывает загрязнена органическим азотом, аммиаком, нитритами и нитратами, что, с одной стороны, полученная из нее безазотная вода также может содержать повышенные концентрации соединений азота, а с другой стороны, сильно загряз-

няет нитритами и нитратами пробы природной воды и холостую пробу при разбавлении. Для уменьшения содержания соединений азота дистиллированную воду следует получать в день использования.

Безазотная и дистиллированная воды пригодны для анализа, если в кювете длиной 50 мм оптическая плотность холостой пробы, измеренная относительно дистиллированной воды, не превышает 0,060. При больших значениях оптической плотности вместо дистиллированной воды следует использовать безазотную воду. Если же в безазотной воде содержание соединений азота повышено, то ее необходимо еще раз перегнать с персульфатом калия в щелочной среде.

Деионизированную воду применять не следует, так как она обычно содержит довольно много органического азота.

α-нафтиламин. Этим реактивом можно пользоваться в том случае, если в твердом состоянии он окрашен в слаборозовый цвет. При более интенсивной окраске его очищают. Для этого 0,2 г α-нафтиламина растворяют в 40 мл безоазотной воды и нагревают до кипения. Горячий раствор фильтруют через фильтр из обычной фильтровальной бумаги, вставленной в стеклянную химическую воронку, предварительно нагретую в сушильном шкафу. В фильтрованный раствор добавляют 15 мл ледяной уксусной кислоты и 245 мл безазотной воды.

Калий надсернокислый. Его очистка описана в гл. «Общая растворенная ртуть».

4.4. Требования к лабораторному помещению

Воздух лабораторного помещения, в котором проводят анализ на общий и органический азот, а также получают дистиллированную и безазотную воды, должен быть чистым и свободным от паров азотной кислоты, аммиака и органических производных азота даже в следовых количествах. Этого можно достигнуть только в том случае, если в данном помещении не работали с указанными выше соединениями азота не менее шести месяцев. Также недопустимо присутствие в воздухе табачного дыма. В противном случае лабораторное помещение «отравлено» соединениями азота, и результаты анализов плохо воспроизводятся.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

В зависимости от ожидаемой концентрации общего азота в пробе отбирают 10 мл (концентрация не больше 1000 мкг/л) или 2 мл (больше 1000 мкг/л) морской воды в бутылки для автоклавирования, прибавляют 10 мл окислительного раствора, бутылки сразу же закрывают и их содержимое перемешивают. Бутылки помещают в кастрюлю-скороварку, в которую предвари-

тельно наливают 600 мл дистилированной воды. Кастрюлю закрывают и ставят на электроплитку. Бутылки с растворами кипятят 30 мин при 120 °С с работающим грузовым клапаном (от начала нагревания до конца кипячения обычно требуется около 70 мин), после чего кастрюлю снимают с плитки. После охлаждения кастрюлю открывают и бутылки вынимают. Содержимое бутылок количественно переносят в цилиндры Несслера на 100 мл и дводят дистиллированной водой до метки. Полученные растворы анализирут далее по методике определения нитратов в морской воде с той лишь разницей, что после пропускания через колонку с омедненным кадмием отбирают по 25 мл пробы и по 25 мл (при измерении на спектрофотометре) или 50 мл (при измерении на фотоэлектроколориметре) холостой пробы. Необходимо отметить, что для вод разной солености следует прибавлять различные объемы щелочного раствора трилона Б для создания оптимального значения pH, которое надо строго контролировать. Параллельно с пробами каждый раз обрабатывают в кастрюле-скороварке окислительный раствор (холостую пробу) с последующим его разбавлением дистиллированной водой до 100 мл.

5.2. Холостое определение

Для выполнения холостого определения 10 мл окислительного раствора проводят через все стадии анализа, предусмотренные для пробы.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основной стандартный раствор трилона Б готовят растворением 0,1330 г соли в безазотной воде в мерной колбе на 100 мл. 1 мл этого раствора содержит 100 мкг органического азота. При хранении в холодном месте в темной посуде раствор устойчив несколько месяцев.

Рабочий стандартный раствор трилона Б готовят разбавлением 10,0 мл основного стандартного раствора безазотной водой в мерной колбе на 100 мл до метки. 1 мл этого раствора содержит 10 мкг органического азота. При хранении в холодном месте раствор устойчив месяц.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Поскольку концентрация общего азота в морской воде может изменяться от сотен до нескольких тысяч микрограммов на литр, градуировочные графики необходимо строить в диапазонах концентраций 0—1000 или 0—5000 мкг/л.

Для построения градуировочного графика в диапазоне 0—1000 мкг/л отбирают 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 мл рабочего стандарт-

ного раствора трилона Б и разбавляют безазотной водой в мерных колбах или цилиндрах Несслера на 100 мл до метки. Концентрация азота в полученных стандартных растворах составляет соответственно 250; 500; 750 и 1000 мкг/л.

Отбирают пипеткой и помещают в бутылки для автоклавирования по 10 мл каждого стандартного раствора, добавляют к ним по 10 мл окислительного раствора и сразу же закрывают бутылки пробками. После перемешивания растворов бутылки (до 8—10 шт.) помещают в кастрюлю-скороварку, и далее проводят аналитические процедуры, аналогичные описанным в п. 5.1.

Добавляют 2,5 и 1,25 мл реактива Грисса — Илосвая к 50 и 25 мл раствора соответственно и затем измеряют оптическую плотность градуировочных растворов на спектрофотометре при длине волны 543 нм или на фотоэлектроколориметре при длине волны, наиболее близкой к указанной, в кюветах длиной 50 мм относительно холостой пробы.

Каждый стандартный раствор готовят параллельно не менее трех раз. Градуировочный график строят по средним измеренным значениям оптической плотности растворов в координатах «оптическая плотность — концентрация общего азота, мкг/л».

Для построения градуировочного графика в диапазоне концентраций азота 0—5000 мкг/л отбирают по 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл основного стандартного раствора трилона Б и разбавляют их безазотной водой в мерных колбах или цилиндрах Несслера на 100 мл до метки. Полученные стандартные растворы имеют концентрации азота 1000; 2000; 3000; 4000; 5000 мкг/л соответственно. Отбирают пипеткой в бутылки для автоклавирования по 2 мл каждого раствора, добавляют к ним по 10 мл окислительного раствора и сразу же закрывают пробками. Дальнейший ход анализа и построение градуировочного графика проводят аналогично описанному для диапазона концентраций 0—1000 мкг/л. Следует отметить нестабильность окраски растворов при концентрациях общего азота более 3000 мкг/л. Поэтому необходимо строго соблюдать время выдержки проб от момента внесения реактива Грисса — Илосвая до измерения оптической плотности и выполнять анализ сериями не более 10 проб.

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

7. Проведение измерений

Оптическую плотность проб измеряют в кювете длиной 50 мм относительно холостой пробы на спектрофотометре при длине волны 543 нм или фотоэлектроколориметре со светофильтром № 6 (ФЭК-56М, ФЭК-56) или № 4 (ФЭК-60) и записывают ее в журнал. Когда оптическая плотность определяемой пробы в диапазоне концентраций 0—5000 мкг/л превышает 0,8 в кювете длиной

50 мм, необходимо провести ее повторное измерение в кювете длиной 20 мм.

8. Обработка результатов

8.1. Вычисление результатов измерений

По измеренным значениям оптической плотности с помощью градуировочных графиков находят концентрацию общего азота (мкг/л). Если измерение оптической плотности проведено в кюветах длиной 20 мм, то в этом случае найденную по градуировочному графику концентрацию общего азота следует умножить на 2,5 для получения его истинной концентрации.

Если ранее в пробе были определены концентрации нитритов, нитратов и аммонийного азота, то, вычитая их сумму из найденной концентрации общего азота, находят содержание в морской воде органического азота (в мкг/л).

8.2. Числовые значения показателей погрешности

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09.88 по 25.12.88 гг. (табл. 19), настоящая методика определения общего и органического азота допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 19

Результаты метрологической аттестации МВИ

Диапазон концентрации общего азота в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
250—500	4,5	10,5	12,0
500—750	3,5	9,5	9,5
750—2600	1,2	4,6	4,6

8.3. Общие требования к точности определения

Необходимая точность определения общего азота может быть достигнута при правильном контроле чистоты безазотной воды, реактивов, посуды и воздуха лабораторного помещения.

9. Требования к квалификации аналитика

Определение может выполнять химик-аналитик, имеющий среднее специальное образование.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа общего азота в 10 пробах требуется 19,8 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;

на подготовку посуды и приготовление растворов реактивов — 2,0 чел.-ч;

на подготовку очищенной воды — 6,0 чел.-ч;

на подготовку редукторов — 3,0 чел.-ч;

на фильтрование проб — 2,0 чел.-ч;

на выполнение измерений — 3,5 чел.-ч;

на измерение светопоглощения — 0,5 чел.-ч;

на холостые опыты — 2,0 чел.-ч;

на выполнение расчетов — 0,5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 32—39.

2. Методы гидрохимических исследований океана. — М.: Наука, 1978 с. 202—215.

3. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 82—92, 101—109.

4. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 306—308.

5. Methods of seawater analyses/Ed. by K. Grasshoff. — Weinheim — New York: Verlag Chemie, 1976, p. 168—173.

6. Report of the Baltic intercalibration workshop. — Annex., Kiel, 1977, p. 35.

7. Strickland J. D. H., Parsons T. R. A practical handbook of seawater analysis. — Fish. Res. Board Canada, Bull. 167, 1968.

НЕФТЕПРОДУКТЫ

Нефть и нефтепродукты, относящиеся к числу наиболее распространенных в морской среде загрязняющих веществ, представляют собой сложную смесь различных углеводородов ациклического, нафтенового и ароматического гомологических рядов с числом атомов углерода от 5 до 70 и соединений некоторых других классов, причем углеводороды составляют 50—98 % массы смеси.

Анализ нефти и нефтепродуктов в воде можно осуществлять дифференциальными (газожидкостная хроматография, хромато-масс-спектрометрия) или интегральными (УФ-, ИК-спектрофотометрия, спектрофлуорометрия) методами, причем интегральные методы проще и удобнее для проведения наблюдений за состоянием нефтяного загрязнения водоемов.

Для исчерпывающей оценки нефтяного загрязнения (соотношение углеводородов различных гомологических рядов, количество

алканов нормального и изостроения, алкенов, аренов с различным числом колец и т. п.) необходимо применять несколько методов. Вместе с тем для практических целей часто бывает вполне достаточно применять какой-либо один интегральный метод, например инфракрасную спектрофотометрию (ИКС) или спектрофлуорометрию.

Условно принято считать нефтепродуктами главную и наиболее характерную часть нефти и продуктов ее переработки — неполярные и малополярные углеводороды, не сорбирующиеся на оксиде алюминия [2, 4].

Ниже дается описание методики ИКС-определения нефтепродуктов (НП) в морской воде с использованием колоночной хроматографии для выделения неполярных и малополярных углеводородов [1].

1. Сущность метода анализа

Метод основан на измерении интенсивности поглощения, обусловленного валентными асимметричными колебаниями С—Н связей метиленовых (—CH_2—) групп углеводородов, в ближней ИК-области (полоса 2926 ± 10 $см^{-1}$ или $3{,}41 \pm 0{,}01$ мкм. Этой частоте (длине волны) соответствует наибольшее значение удельных коэффициентов поглощения НП при наименьшем разбросе — около 20 % [2, 4].

ИКС-метод в данном варианте не дает возможности распознавать автохтонные и аллохтонные углеводороды — результаты анализа отражают общее содержание НП.

В качестве стандартов в методе можно использовать две искусственные смеси с одинаковым коэффициентом удельного поглощения: 1) гексадекан: изооктан: бензол—3: 3: 2 по объему — смесь Симарда [6]; 2) гексадекан: диоктилсебацинат—1 : 6 по объему либо 3 : 22 по массе — смесь ГОИН [1].

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

ИК-спектрофотометр любой марки с разверткой спектра в области 2500—3300 $см^{-1}$ (3,3—4 мкм), например ИКС-29, либо анализаторы (измерители) НП, например типа АН-1;

кюветы с кварцевыми окнами длиной 10—40 мм с крышками;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104;

сушильный шкаф — по ТУ 79—383;

---

[1] Допустимо применение методики [2] ИКС-определений.

мешалка электромеханическая, составленная из электромотора, стеклянной или металлической мешалки с лопастями;

мешалка магнитная, например типа ММ ЗМ — по ТУ 25—11—834 с перемешивающим стержнем;

центрифуга лабораторная любого типа, например ЦЛС-3 У-42 — по ТУ 5.375—4170;

электроплитка с закрытой спиралью, мощностью 300 Вт и выше — по ТУ 92—208;

пробоотборник в виде бутыли емкостью 3—5 л в обрешетке, прикрепленной к грузу [2];

ротационный испаритель, например ИР-10 — по ТУ 25—11—741, либо прибор для отгонки растворителей, составленный из круглодонной колбы емкостью 50—100 мл, насадки Вюрца, прямого холодильника ХПТ — КШ, алонжа АИО, приемника емкостью 50—100 мл — по ГОСТ 25336;

колонка стеклянная длиной 250 мм, внутренним диаметром 10 мм, с оттянутым концом, с тампоном из стекловаты в нижней части;

пинцет — по ГОСТ 21241;

баня водяная — по ТУ 46—22—608;

штатив лабораторный ШЛ с принадлежностями: лапки, муфты, кольца — по ТУ 64—1—707;

шланг резиновый — по ГОСТ 5496;

шланг вакуумный — по ТУ 38—105—881;

термометр ТЛ-5 1-А — по ГОСТ 215;

колбы конические с притертыми пробками на 50 или 100 мл — по ГОСТ 23932;

цилиндры мерные емкостью 25; 50 мл — по ГОСТ 1770;

пробирки мерные емкостью 5—25 мл — по ГОСТ 1770;

пипетки на 1 и 10 мл с градуировкой — по ГОСТ 20292;

банка 3-литровая стеклянная — по ГОСТ 24639, либо колба Эрленмейера емкостью 2 л — по ГОСТ 23932;

воронки химические — по ГОСТ 25336;

ступка и пестик фарфоровые — по ГОСТ 9147;

вата стеклянная, прокипяченная в четыреххлористом углероде;

бумага индикаторная универсальная — по ТУ 6—09—1181;

бумага фильтровальная — по ГОСТ 12026, либо фильтры «белая лента» — по ТУ 6—09—1678;

алюминия оксид для хроматографии — по ТУ 6—09—3916, II степени активности;

калий двухромовокислый, ч. — по ГОСТ 4220;

кислота серная концентрированная, ч. — по ГОСТ 4204;

натрий сернокислый (сульфат) безводный, ч. д. а. — по ГОСТ 4166;

углерод четыреххлористый, ос. ч. — по ТУ 6—09—3219, либо х. ч. — по ГОСТ 20288;

компоненты стандартов (искусственных смесей):

гексадекан, ч. — по ТУ 6—09—3659;

изооктан, х. ч. для хроматографии — по ТУ 6—09—921;

бензол, ч. д. а. — по ГОСТ 5955;

диоктилсебацинат, НЖФ производства «Реахим»;

сорбенты для очистки четыреххлористого углерода, х. ч.: молекулярное сито с эффективным диаметром пор 0,5 нм, например цеолит 5А (СаА) производства «Реахим», либо силикагель с диаметром пор 3 нм, например, марки КСМ № 5 производства «Реахим».

3. Отбор проб

Для отбора проб воды из поверхностного слоя моря используют стеклянный пробоотборник. Его опускают на тросе из синтетического материала на нужную глубину поверхностного слоя с подветренного борта судна. В простейшем случае бутыль пробоотборника может быть открытой, однако корректнее применять бутыли, горловины которых закрываются пробками. Во втором случае, после того как бутыль опустят на нужный поверхностный горизонт водоема, пробку вытаскивают. Особенно рекомендуется использовать устройства различной конструкции, способные открываться и закрываться в погруженном состоянии. При отборе проб таким устройством исключается, либо становится маловероятным попадание в них воды из тонкого поверхностного слоя, в котором, как показано многочисленными исследованиями, концентрируются органические вещества (в том числе нефтепродукты) и присутствуют органические (нефтяные) пленки.

Пробы воды с глубинных горизонтов моря отбирают пластмассовыми батометрами различных конструкций емкостью от 2 л и более (например, 7-литровый батометр ИОАН, батометр Нискина). Батометры, укрепляемые на стальных, очищенных от смазки четыреххлористым углеродом тросах, либо линях из синтетических материалов, опускают с подветренного борта судна. При сливании воды из батометра в посуду первую порцию (примерно 0,5 л) необходимо отбросить.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. Натрий сернокислый нагревают в сушильном шкафу при температуре 150—200 °С в течение 6—8 ч. Готовый реактив в теплом состоянии помещают в герметически закрывающуюся посуду. Используют для осушения экстрактов.

4.1.2. Хромовую смесь готовят растворением 10 г бихромата калия в 100 мл конц. серной кислоты при слабом нагревании. Препарат используют для чистки посуды.

4.1.3. Алюминия оксид II степени активности (если имеющийся реактив не этой квалификации) готовят следующим образом. Реактив прокаливают при 350—400 °С 4—6 ч в муфельной печи и

после остывания до комнатной температуры дезактивируют добавлением 3 % (масс.) дистиллированной воды. Для равномерного распределения добавки реактив необходимо хорошо перемешать встряхиванием в закрытой посуде в течение 20—30 мин.

4.1.4. Молекулярное сито (цеолит) и силикагель, используемые для очистки четыреххлористого углерода, измельчают в ступке пестиком до зернистости не крупнее 500 мкм, после чего активируют нагреванием 4—6 ч при температуре 350—450 и 150—200 °С соответственно.

4.2. Подготовка посуды

Основное внимание при подготовке посуды должно быть уделено предохранению проб воды и экстрактов от загрязнения посторонними органическими веществами.

Подготовка посуды для хранения экстрактов производится в базовой лаборатории. Для транспортировки удобны толстостенные склянки с притертой пробкой емкостью 50—150 мл.

Первоначальное отмывание посуды следует производить хромовой смесью и водой до достижения полной смачиваемости внутренних поверхностей (отсутствие капель). После сушки посуду ополаскивают четыреххлористым углеродом с контролем чистоты. Контроль осуществляют последовательным ополаскиванием посуды одной и той же порцией (10—30 мл) четыреххлористого углерода и снятием ИК-спектра этой порции растворителя относительно исходного четыреххлористого углерода. На спектрограмме в аналитической области не должно быть пиков, более чем вдвое превосходящих по высоте уровень «шума».

4.3. Очистка четыреххлористого углерода

Если при анализе используют растворитель квалификации ниже о. с. ч. неудовлетворительной чистоты (критерий см. в п. 4.2, измерение относительно воздуха или четыреххлористого углерода о. с. ч.), то его необходимо очистить. Для этого в растворитель вносят сорбент — молекулярное сито или силикагель в соотношении примерно 100 : 1 (по объему). Смесь выдерживают не менее 2 ч, периодически взмучивая, после чего отделяют жидкость от твердой фазы декантацией или фильтрованием, и четыреххлористый углерод перегоняют в перегонном аппарате, отбрасывая «головку» и «куб» в объеме 1—5 % от загрузки.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

Экстракцию НП производят сразу после отбора проб воды. Операцию осуществляют в делительной воронке ручным встряхиванием, в колбе или банке электромеханическим, либо магнитным перемешиванием. Объем проб воды — 2... 5 л, соотношение четы-

реххлористый углерод : вода — от 1 : 80 до 1 : 200. Во всех трех вариантах экстракции необходимо добиваться, чтобы четыреххлористый углерод образовывал эмульсию с водой практически по всему объему обрабатываемой пробы. Время экстракции 15 мин. При этом НП извлекаются полностью [5]. В случае, если обработке подлежит проба воды, по объему превышающая емкость экстрактора, то процесс проводят поэтапно с аликвотами пробы. При этом можно использовать одну и ту же порцию экстрагента-экстракта с добавлением на каждом последующем этапе 20 % свежего растворителя. Конечный объем экстракта должен составлять 10—25 мл и в 2,5—3 раза превосходить емкость кюветы, а объем пробы воды должен быть таким, чтобы концентрация НП в этом экстракте составляла 0,002 мг/мл и более.

По окончании экстракции раствор оставляют стоять от 0,5 до 3 ч, декантируют верхний слой. Нижний органический слой с некоторым количеством воды, если дальнейший анализ будет проводиться на берегу, сливают в склянку для хранения экстрактов. При необходимости шлифы склянок можно смазать ортофосфорной кислотой. В растворе четыреххлористого углерода НП в стеклянной таре могут сохраняться без существенных изменений не менее 1 мес.

Экстракт сушат 30 мин безводным сульфатом натрия, добавляя осушитель приблизительно в соотношении 1 : 5 по объему.

Если необходимо повысить чувствительность анализа, т. е. определять НП в концентрациях ниже 0,05 мг/л воды, допускается концентрировать экстракты упариванием на воздухе при комнатной температуре, либо в перегонном аппарате или в роторном испарителе при температуре не выше 50—55 °С при пониженном давлении до объема, достаточного для выполнения измерений. При этом объем экстракта необходимо замерить до и после операции для определения степени концентрирования (см. п. 5.2).

5.2. Холостое определение

Холостое определение проводят в случае применения концентрирования экстрактов. Для этого экстрагент — четыреххлористый углерод — упаривают тем же методом, что и экстракты, в разной степени А: 1,5; 2; 4 и т. д. (А — *отношение объемов экстрактов* до и после концентрирования) и измеряют концентрации примесных НП в концентратах относительно исходного растворителя. График в координатах «А — концентрация НП» (если они значимы, т. е. соответствующие пики более чем вдвое превосходят уровень шума) используется для коррекции значений концентрации НП в пробах морской воды.

5.3. Очистка экстрактов

В стеклянную колонку (см. п. 2) насыпают оксид алюминия в таком количестве, чтобы после уплотнения его постукиванием или с помощью вибратора высота слоя составила примерно 40 мм.

В снаряженную колонку наливают осушенный экстракт или концентрат, первые 4—5 мл отбрасывают, а остальной элюат отбирают в мерную пробирку. Хроматографирование заканчивают, когда очищенный экстракт отберется в объеме, достаточном для выполнения измерений.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

6.1.1. Смесь Симарда

Готовят стандартную смесь, состоящую из 1,5 мл гексадекана, 1,5 мл изооктана и 1 мл бензола. 0,25 мл этой смеси растворяют в четыреххлористом углероде в мерной колбе на 25 мл доведением раствора до метки. Полученный основной стандартный раствор (ОСР) содержит 7,7 мг «нефтепродуктов» в 1 мл. Затем 0,25 мл ОСР разводят до 25 мл четыреххлористым углеродом в мерной колбе. Полученный раствор имеет концентрацию 0,077 мг/мл и служит рабочим стандартным раствором (РСР). Градуировочные растворы готовят разбавлением РСР в мерных пробирках емкостью 25 мл с ценой делений 0,1 мл в соответствии с табл. 20.

Таблица 20

Объемы РСР (мл), необходимые для получения градуировочных растворов разных объемов * и концентраций

Номер градуировочного раствора	Концентрация НП, мг/мл	Объем градуировочного раствора, мл				
		5	10	15	20	25
1	0,0025	0,15	0,30	0,50	0,65	0,80
2	0,005	0,30	0,60	1,0	1,30	1,60
3	0,01	0,6	1,2	2,0	2,6	3,2
4	0,02	1,2	2,4	4,0	5,2	6,4

Примечание. Градуировочный раствор каждой концентрации готовят параллельно 2—3 раза.

6.1.2. Смесь ГОИН

Смешивают 0,3 мл гексадекана и 1,8 мл диоктилсебацината, либо 0,23 г и 1,65 г (технические весы) указанных компонентов соответственно. ОСР с концентрацией «нефтепродуктов» 7,7 мг/мл готовят растворением 0,2 мл полученной смеси в четыреххлористом углероде в мерной колбе на 25 мл. (Приготовление РСР и градуировочных растворов №№ 1—4 см. п. 6.1.1). Полученные

* Объем градуировочного раствора выбирается исходя из емкости измерительной кюветы.

градуировочные растворы на основе смеси ГОИН в отношении концентраций идентичны градуировочным растворам на основе смеси Симарда; их тоже готовят в 2—3 повторностях.

6.2. Установление градуировочных характеристик

Градуировочный график строят в координатах «концентрация — высота опорного пика» (полоса поглощения при 2926 $см^{-1}$).

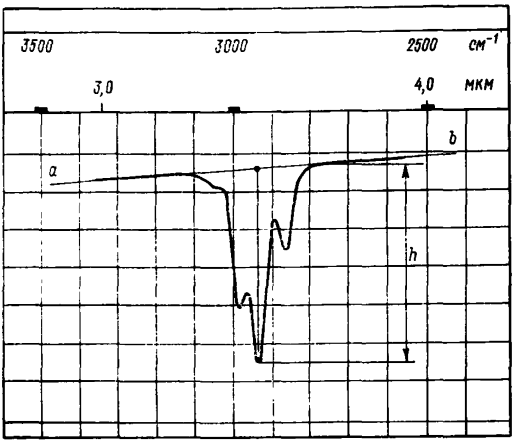


Рис. 15. Типичная ИК-спектрограмма нефтепродуктов в морской воде.

а, в — базисная линия; *h* — высота опорного пика (полосы поглощения).

Высота *h* равна длине перпендикуляра, опущенного из вершины опорного пика на базисную линию (касательная к основаниям крайних пиков) (рис. 15). В диапазоне концентраций, приведенных в табл. 20, градуировочный график представляет собой прямую линию. При построении графика целесообразно использовать метод наименьших квадратов [3]. По полученному графику можно вычислить градуировочный коэффициент *K* (мг/мл·мм), численно равный котангенсу угла наклона градуировочной прямой. Этим коэффициентом можно пользоваться для вычисления концентрации НП в пробах морской воды наравне с графиком.

6.3. Подготовка ИК-прибора к работе

Подготовку ИК-спектрофотометра или ИК-анализатора к работе и эксплуатацию прибора проводят в соответствии с инструкцией к нему.

7. Выполнение измерений

Градуировочные растворы смеси Симарда или смеси ГОИН (приготовление см. п. 6.1) помещают в кювету длиной 10—40 мм, закрывают крышкой и измеряют поглощение растворов в интервале 2500—3000 $см^{-1}$ (3,3—4 мкм) относительно исходного растворителя. Перед измерением поглощения каждого раствора кювету ополаскивают чистым растворителем или определяемым раствором. Для аналитических растворов, получаемых в результате обработки проб морской воды согласно п. 5, измерения выполняются таким же образом.

8. Обработка результатов

8.1. Вычисление результатов измерений

Определив концентрацию НП в аналитическом растворе ($c_э$ мг/мл) по градуировочному графику или с помощью коэффициента K, вычисляют концентрацию НП в воде (C мг/л) по формуле

$$C = \frac{c_э V_э}{V_в A},$$

где $V_э$ — объем экстракта (концентрата) до хроматографирования, мл; $V_в$ — объем пробы воды, л; A — степень концентрирования (равна 1, если концентрирование не применялось).

8.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта в 1990 г. (табл. 21), настоящая методика определения нефтепродуктов допускается к использованию в организациях Росгидромета.

Таблица 21

Результаты метрологической аттестации МВИ

Вещество	Диапазон концентраций, мг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
Нефтепродукты	0,1—1,0	6,0	20,0	20,0

9. Требования к квалификации аналитика

Определение нефтепродуктов по настоящей методике может выполнять инженер или химик-аналитик со средним специальным или высшим образованием.

10. Нормы затрат[1] рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб требуется 10,2 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,6 чел.-ч;
на подготовку посуды — 1,5 чел.-ч;
на приготовление растворов и очистку четыреххлористого углерода — 2 чел.-ч;
на проведение экстракции — 1,5 чел.-ч;
на выполнение измерений и расчеты — 4,6 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калибровочные смеси для определения нефтепродуктов в воде методом ИК-спектрофотометрии/М. П. Нестерова, И. А. Немировская, Г. Г. Лятиев, И. С. Соколова, В. В. Георгиевский. — Океанология, 1979, т. XIX, вып. 2, с. 337—340.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 119—127.
3. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. — Л.: Химия, 1984, с. 137—144.
4. Carlberg S., Scarstedt C. Determination of small amounts of nonpolar HC (oil) in sea water. — J. Cons. Int. Explor. Mer., 1972, v. 34, N 3, p. 506—515.
5. Desideri P., Lepri L. a. o. Concentration, separation and determination of HC in sea water. — J. Chrom., 1984, v. 284, N 10, p. 167—178.
6. Simard R., Hasegawa I. a. o. IRS Determination of oil and phenols in water. — Anal. Chem., 1951, v. 23, N 10, p. 1384—1387.

ФЕНОЛЫ

Фенолы — высокотоксичные соединения, оказывающие крайне неблагоприятное воздействие на живой организм. В приоритетных списках загрязняющих природные воды веществ фенолы стоят на одном из первых мест, что объясняется большим объемом их мирового производства, а также высокой токсичностью.

Источниками поступления фенолов в морскую среду могут быть бытовые, промышленные и сельскохозяйственные сточные воды, аварийные разливы, утечки при транспортировке, а также перенос по воздуху в результате испарения с поверхности воды и почвы. Кроме того, в объектах морской среды присутствуют фенолы природного происхождения, продуцируемые морскими водорослями — макрофитами [6].

В последние годы значительное внимание уделяется анализу в природных водах хлор- и нитрозамещенных фенолов. Это обусловлено их высокой токсичностью и устойчивостью к метаболизму. Хлорфенолы попадают в воду в результате хлорирования

[1] Указаны нормы затрат времени на анализ НП без концентрирования экстрактов. С концентрированием время анализа увеличивается в 1,8 раза.

сточной и питьевой воды, а также деградации пестицидов, с отходами целлюлозно-бумажного производства. Появление нитрофенолов в окружающей среде является следствием нефтехимического производства и деградации некоторых видов фосфорорганических пестицидов. Основные сведения об исследуемых фенолах приведены в табл. 22.

Таблица 22

Некоторые физико-химические и токсикологические характеристики фенолов

Фенол	Брутто-формула (относительная молекулярная масса)	Температура *, °С		Растворимость в воде **, мг/л	$ПДК_в$, мг/л	$ПДК_{в.р}$ мг/л
		плавления	кипения			
Фенол	C_6H_6O (94)	40,90	181,80	67 000	0,001	0,001
2-Метилфенол	C_7H_8O (108)	30,99	191,00	$31\,000^{40}$	0,05	0,003
2,5-Диметилфенол	$C_8H_{10}O$ (122)	74,85	211,13	М. р.	0,25	Н. у.
2,6-Диметилфенол	$C_8H_{10}O$ (122)	45,62	201,03	М. р.	0,25	Н. у.
3,4-Диметилфенол	$C_8H_{10}O$ (122)	65,11	226,94	М. р.	5,00	Н. у.
3,5-Диметилфенол	$C_8H_{10}O$ (122)	63,27	221,69	М. р.	5,0	Н. у.
3-Хлорфенол	ClC_6H_5O (129)	32,80	214,00	26 000	Н. у.	Н. у.
2,4-Дихлорфенол	$Cl_2C_6H_4O$ (163)	45,00	210,00	460	0,002	Н. у.
2, 4, 6-Трихлорфенол	$Cl_3C_6H_3O$ (198)	67,00	243,50	800	0,0004	Н. у.
2, 3, 4, 5, 6-Пентахлорфенол	Cl_5C_6HO (266)	191,00	$309,00^{754}$	$30,00^{50}$	0,3	Н. у.
2-Нитрофенол	$NC_6H_5O_3$ (139)	45,00	216,00	2 100	0,06	Н. у.
4-Нитрофенол	$NC_6H_5O_3$ (139)	114,00	279,00 (разл.)	16 000	0,02	Н. у.

Примечания: 1. М. р. — мало растворим; н. у. — не установлена. 2. $ПДК_в$ — предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водоема; $ПДК_{в.р.}$ — предельно допустимая концентрация химического вещества в воде водоема, используемого для рыбохозяйственных целей.

* Индекс вверху справа — значение давления, мм рт. ст; при его отсутствии предполагается, что оно составляет 760 мм рт. ст.

** Индекс вверху справа — значение температуры, °С; при его отсутствии предполагается, что оно составляет 18—20 °С.

Очень малые значения предельно допустимых концентраций фенолов в воде диктуют необходимость применения высокочувствительных и специфичных методов их определения.

Применяющаяся в практике химического мониторинга морской среды фотометрическая методика определения суммы фенолов и фенолоподобных веществ [3, 4] недостаточно чувствительна, не позволяет количественно анализировать индивидуальные фенолы и поэтому метрологически не аттестована. Указанная методика может быть использована для приближенных оценок фенольного загрязнения морской воды.

В настоящее Руководство включена высокочувствительная и специфичная газохроматографическая методика, которая дает возможность определять индивидуальные фенолы различных типов в морских и распресненных водах в диапазоне концентраций исследуемых веществ от 0,3 до 5000 мкг/л [2].

1. Сущность метода анализа

1.1. Сущность предлагаемого метода заключается в следующем: фенол и алкилфенолы анализируют в форме свободных фенолов на хроматографе с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) с предварительным извлечением их из воды изобутилацетатом с добавкой высаливателя [1].

1.2. Хлор- и нитрофенолы определяют на приборе с детектором типа электронного захвата (ДЭЗ). Предварительно, с целью оптимизации хроматографических условий анализа, производят совмещенный с экстракцией перевод анализируемых веществ в ацетилпроизводные [5, 7].

1.3. Идентификацию осуществляют по времени удерживания в сравнении с контрольными образцами фенолов. Количественный расчет проводят методом соотнесения с градуировочными растворами фенолов по площадям пиков на хроматограммах. Показатели погрешности измерений рассчитаны в диапазонах концентрации алкилфенолов от 1 до 5000 мкг/л и хлор- и нитрофенолов от 0,3 до 160 мкг/л.

Мешающее влияние нейтральных веществ устраняют предварительно отмывкой подщелоченной водной пробы органическим растворителем, органических кислот — обработкой бикарбонатом натрия.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

хроматограф любой марки с детекторами электронного захвата, или постоянной скорости рекомбинации, или ионизационного резонанса и пламенно-ионизационным;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104 (аналитические);

весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — по ГОСТ 24104 (технические);

сушильный шкаф — по ГОСТ 13474;

насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 25336 или пластмассовый КМ-1230 — по ТУ 64—1—862;

плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт — по ТУ 92—208;

баня водяная — по ГОСТ 25336;

батометр типа ГР-15М — по ТУ 25—04—1750 или пластмассовый 7-литровый, например системы ИОАН;

баллон газовый для азота — по ГОСТ 949;

баллон газовый для водорода — по ГОСТ 949;

компрессор для подачи воздуха к детектору хроматографа, например типа КВМ-8 или баллон со сжатым воздухом — по ГОСТ 949;

редуктор кислородный — по ГОСТ 6268;

редуктор водородный — по ГОСТ 15150;

штатив лабораторный ШЛ с зажимом — по ТУ 64—1—707;

шланги резиновые —по ГОСТ 5496;

шланги вакуумные — по ТУ 38—105881;

секундомер — по ГОСТ 5072;

термометр ТЛ-5 1-А — по ГОСТ 215;

микрошприц МШ-10М на 10 мкл — по ТУ 25—05—2152;

колонки хроматографические стеклянные длиной 1,8—2,0 м с внутренним диаметром 3 мм — по ТУ 25—05—2815;

колбы мерные 2-го класса точности на 100; 500 и 1000 мл — по ГОСТ 1770;

колбы круглодонные на 500 мл — по ГОСТ 25336;

колбы грушевидные на 150 мл — по ГОСТ 25336;

пробирки мерные на 5 мл — по ГОСТ 1770;

стаканы на 250 мл — по ГОСТ 25336;

цилиндры мерные на 50 мл — по ГОСТ 1770;

воронки химические типа В диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;

воронки делительные на 50; 1000 и 2000 мл — по ГОСТ 25336;

пипетки 2-го класса точности на 0,2; 2; 5 мл — по ГОСТ 20292;

холодильник прямой — по ГОСТ 25336;

алонж, тип АИО — по ГОСТ 25336;

склянки стеклянные с притертой пробкой на 25; 30; 100 и 1000 мл (для экстрактов и проб воды);

фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;

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

инертон-супер зернением от 0,160 до 0,200 мм, с нанесенной неподвижной жидкой фазой (НЖФ) OV-225 в количестве 5 %;

инертон-супер зернением от 0,160 до 0,200 мм, с нанесенной НЖФ SE-30 в количестве 5 %;

инертон-супер зернением от 0,160 до 0,200 мм;

антифомсилан (АФС), 70 %-ный раствор в эфире поли-трис-(диметил)-метил-оксиметилсилоксан — по ФС 421865;

ацетон, ос. ч. — по ТУ 6—09—3513;

гексан, ч., очищенный концентрированной серной кислотой и свежеперегнанный — по ТУ 6—09—3375;

изобутиловый эфир уксусной кислоты, очищенный раствором гидроксида натрия концентрацией 1,6 моль/л и свежеперегнанный — по ТУ 6—09—701;

уксусный ангидрид, ч. д. а. — по ГОСТ 5815;

натрий сернокислый безводный, ч. д. а. — по ГОСТ 4166;

натрий углекислый, х. ч. — по ГОСТ 4201;

калий двухромовокислый, ч. д. а. — по ГОСТ 4220;

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

серная кислота, х. ч. — по ГОСТ 4204;

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

вода дистиллированная, очищенная изобутиловым эфиром уксусной кислоты — по ГОСТ 6709;

эфир этиловый технический перегнанный — по ГОСТ 6265;

азот особой чистоты — по ГОСТ 9239 или поверочный нулевой газ (ПНГ);

водород особой чистоты — по ГОСТ 3022;

стандартный раствор фенола — ГСО № 1762, концентрация 100 мкг/мл;

стандартный раствор 2-метилфенола — ГСО № 1763, концентрация 500 мкг/мл;

препараты фенолов: 2,5-диметилфенол; 2,6-диметилфенол; 3-4-диметилфенол; 3,5-диметилфенол; 3-хлорфенол; 2,4-дихлорфенол; 2,4,6-трихлорфенол; 2,3,4,5,6-пентахлорфенол; 2-нитрофенол; 4-нитрофенол — стандартные образцы импортного (например, фирмы «Кемикэл сервис вестчестер», РА 19380, США) или отечественного производства с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

3. Отбор проб

Отбор проб осуществляют с помощью стеклянного или пластмассового батометра. Пробы воды объемом 1 л (для каждого вида анализа) без фильтрации немедленно переносят в стеклянные бутыли и закрывают притертыми пробками. Применение полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается. Пробы воды хранят не более суток в темноте при комнатной температуре.

Гексановые и изобутилацетатные экстракты хранят в холодильнике в склянках с притертыми пробками при условии полного отсутствия в них воды. Срок хранения до 4 мес.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Безводный сульфат натрия* для осушения экстрактов прокаливают в сушильном шкафу при температуре 200—250 °С в течение 7—8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения не ограничен.

4.1.2. *Навески сульфата натрия* готовят взвешиванием 177 г безводного сульфата натрия.

4.1.3. *Навески бикарбоната натрия* готовят взвешиванием 10 г натрия углекислого кислого.

4.1.4. *Хромовую смесь* готовят перед употреблением растворением 9,9 г двухромовокислого калия в 100 мл концентрированной серной кислоты.

4.1.5. *Раствор детергентов* готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

4.1.6. *10 %-ный раствор бикарбоната натрия* готовят растворением 50 г бикарбоната натрия в 100—150 мл дистиллированной воды и последующим доведением объема раствора дистиллированной водой до 500 мл в мерной колбе. Срок хранения раствора 1 год.

4.1.7. Растворы гидроксида натрия концентрациями 1,6 и 4 моль/л готовят растворением 64 и 160 г щелочи в 150—200 мл дистиллированной воды и последующем доведении объемов растворов дистиллированной водой до 1 л в мерных колбах. Срок хранения растворов 1 год.

4.1.8. *Гексан* перед употреблением очищают следующим образом: 700—800 мл гексана помещают в делительную воронку на 1000 мл, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают в течение 5 мин. Жидкостям дают расслоиться, серную кислоту отбрасывают, затем повторяют встряхивание в аналогичных условиях еще раз с новой порцией серной кислоты. Гексан отмывают от остатков кислоты встряхиванием с дистиллированной водой (порциями по 100 мл) до нейтральной реакции промывных вод. Сушат безводным сульфатом натрия.

Очищенный от примесей гексан перегоняют с дефлегматором, отбрасывая первую порцию 75—80 мл, и собирают фракцию с температурой кипения 67—69 °С. Хранят гексан в стеклянной посуде с притертой пробкой не более 1 года.

4.1.9. *Изобутиловый эфир уксусной кислоты* перед использованием очищают следующим образом: 1000 мл реактива помещают в делительную воронку, добавляют 15 мл раствора гидроксида натрия (1,6 моль/л) и встряхивают в течение 3 мин, затем водно-щелочной слой отбрасывают, эфир промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат безводным сульфатом натрия и перегоняют, собирая фракцию с температурой

кипения 116—117 °С. Хранят в темной стеклянной посуде не более 1 года.

4.2. Подготовка посуды

Стеклянную посуду и стеклянную вату промывают в следующем порядке: горячим раствором детергентов, дистиллированной водой (трижды), хромовой смесью, дистиллированной водой (трижды), ацетоном. После промывания все оборудование и стеклянная вата сушатся при температуре 150—200 °С в течение 2—3 ч.

4.3. Экстракция и ацетилирование хлор- и нитрофенолов

Пробу воды объемом 1 л помещают в делительную воронку и, добавляя по каплям раствор гидроксида натрия концентрацией 4 моль/л, доводят pH до 12—13. Приливают 40 мл *н*-гексана и энергично встряхивают в течение 3 мин. Дают слоям разделиться (10—12 мин). Нижний водный слой сливают в исходную емкость из-под пробы, гексановый экстракт отбрасывают. Пробу воды опять помещают в воронку и доводят pH до 6—7, приливая по каплям концентрированную соляную кислоту. Добавляют в пробу воды 10 г бикарбоната натрия и встряхивают до полного его растворения. Приливают 1 мл уксусного ангидрида, 30 мл гексана и энергично встряхивают воронку в течение 3 мин. Дают слоям разделиться (10—15 мин). Нижний водный слой сливают в исходную емкость из-под пробы, гексановый экстракт образовавшихся ацетилпроизводных фенолов сливают в склянку, пропуская через воронку с 20—25 г безводного сульфата натрия, ацетилирование и экстракцию повторяют еще раз с теми же объемами реагентов. Водный слой сливают в емкость из-под пробы, гексановый же слой пропускают через ту же воронку с сульфатом натрия, присоединяя к первой порции гексана. Затем приливают к пробе 30 мл гексана и 0,5 мл уксусного ангидрида, встряхивают 3 мин, дают слоям разделиться, нижний водный слой отбрасывают, а гексановый присоединяют к предыдущим двум порциям, фильтруя через ту же воронку с сульфатом натрия. Емкость из-под пробы и делительную воронку обмывают гексаном дважды порциями по 3 мл и присоединяют смыв к экстракту, пропуская его через использованную для фильтрования экстракта воронку с сульфатом натрия. Допускается хранение экстракта в течение 4 мес.

4.4. Концентрирование экстрактов хлор- и нитрофенолов

Высушенный экстракт переносят в грушевидную колбу на 150 мл, обмывают склянку, в которой он хранился, порцией гексана 2—3 мл, присоединяют промывные порции гексана к экстракту

и отгоняют гексан в вакууме водоструйного насоса в токе азота до объема около 3 мл на водяной бане при температуре не выше 35 °С. Применение смазки или других смазочных материалов не допускается. Концентрированный экстракт переносят в пробирку с помощью капилляра, обмывают колбу порцией гексана 1—2 мл, смыв гексана присоединяют к концентрату в пробирку тем же капилляром и помещают пробирку на водяную баню с температурой 30—40 °С, отдувая пары растворителя досуха инертным газом из баллона через редуктор. Растворяют сухой остаток 0,2 мл гексана и аликвоту (1—2 мкл) вводят в хроматограф с ДЭЗ.

4.5. Экстракция алкилфенолов

В емкость с пробой воды объемом 1 л добавляют навеску 177 г сульфата натрия и встряхивают до насыщения, затем пробу воды помещают в делительную воронку на 2 л и, добавляя по каплям концентрированную соляную кислоту, доводят pH до 1—2 (контроль по индикаторной бумаге). Приливают 10 мл изобутилацетата и встряхивают 10 мин. Дают слоям разделиться (10—15 мин), водный слой сливают в исходную емкость из-под пробы, а органический — через воронку с 20—25 г безводного сульфата натрия переносят в склянки объемом 25—30 мл с притертой пробкой. Экстракцию повторяют еще раз с тем же объемом изобутилацетата. Экстракт помещают в ту же склянку. В таком виде экстракты можно хранить в холодильнике в течение 4 мес. Для дальнейшей обработки экстракт переносят в делительную воронку на 50 мл и встряхивают 3 мин с 1 мл 10 %-ного раствора бикарбоната натрия. После отстаивания нижний водный слой отбрасывают, а в делительную воронку приливают 1 мл раствора гидроксида натрия концентрацией 4 моль/л и реэкстрагируют фенолы (5 мин). Реэкстракт переносят в пробирку с притертой пробкой и подкисляют концентрированной HCl до pH = 1... 2, не давая смеси нагреться выше комнатной температуры. Затем в пробирку вносят 0,1 мл изобутилацетата, закрывают пробкой и встряхивают 5 мин. Из верхнего органического слоя микрошприцем отбирают аликвоту объемом 1—5 мкл для ввода в хроматограф.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

1—2 мкл экстрактов (получение см. пп. 4.3—4.5) вводят в испаритель хроматографа, снабженного ДЭЗ и ПИД соответственно, и записывают хроматограмму. После выхода пика ацетилпроизводного пентахлорфенола (при анализе хлор- и нитрофенолов) и пика 3,4-диметилфенола (при анализе алкилфенолов), имеющих наибольшие индексы удерживания, оставляют прибор в холостом режиме работы на 20 мин во избежание оседания на колонке воз-

можных органических высокомолекулярных примесей, содержащихся в морской воде.

5.2. Проведение холостого определения

5.2.1. Холостое определение проводят перед анализом проб воды. Цель определения — проверка чистоты реактивов и материалов, используемых для анализа. Для выполнения холостого определения берут те же объемы реактивов, что и для одной пробы воды и проводят с ними последовательно все операции, описанные в пп. 4.3—4.5.

5.2.2. Если время удерживания пиков на хроматограмме холостого опыта не совпадает ни с одним из анализируемых фенолов, то холостое определение повторяют для каждой партии реактивов.

5.2.3. Если же на хроматограмме холостого опыта имеются пики с временами удерживания, совпадающими с временами удерживания фенолов, то необходимо путем постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнен и/или попытаться очистить его, или заменить этим же реактивом, но из другой партии. В случае, если загрязненной оказывается дистиллированная вода, необходимо провести ее очистку.

5.2.4. Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают порцией ацетона 3 мл и 1 мкл полученного смывного раствора вводят в испаритель хроматографа. Отсутствие на хроматограмме пиков (кроме пика, соответствующего растворителю) служит доказательством чистоты посуды.

5.2.5. Перед анализом каждой пробы проверяют чистоту микрошприца, используемого для ввода экстракта проб. Для этого набирают 1 мкл чистого ацетона и вводят в испаритель хроматографа. При появлении пиков на хроматограмме (кроме пика растворителя) дополнительно промывают шприц ацетоном и вновь проверяют на чистоту.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Способы приготовления стандартных растворов хлор- и нитрофенолов

6.1.1. Для приготовления стандартных растворов индивидуальных фенолов взвешивают на аналитических весах по 0,002 г 3-хлор-, 2,4-дихлор-, 2,4,6-трихлор- и пентахлорфенола. Переносят навески в отдельные мерные колбы вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объем раствора до метки тем же растворителем. Каждому полученному раствору приписывают концентрацию 20 мкг/мл.

Для приготовления стандартных растворов 2-нитро- и 4-нитрофенолов взвешивают по 0,03 г фенолов и готовят растворы аналогично вышеописанным. Полученным растворам приписывают кон-

центрации 300 мкг/мл. Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

6.1.2. Непосредственно перед использованием готовят два стандартных ацетоновых раствора в мерных колбах вместимостью 100 мл. Раствор 1: отбирают 2 мл стандартного раствора 4-нитрофенола и по 1 мл стандартных растворов 3-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенолов, доводят объем до метки. Раствор 1 содержит 6 мкг/мл 4-нитрофенола и по 0,2 мкг/мл 3-хлор-, 2,4-дихлор- и пентахлорфенола.

Раствор 2: отбирают 2 мл стандартного раствора 2-нитрофенола и 1 мл стандартного раствора 2,4,6-трихлорфенола. Доводят объем до метки. Раствор 2 содержит 6 мкг/мл 2-нитрофенола и 0,2 мкг/мл 2,4,6-трихлорфенола.

6.2. Способы приготовления стандартных растворов алкилфенолов

6.2.1. В качестве стандартных индивидуальных растворов фенола и 2-метилфенола используют их стандартные образцы с концентрацией 100 и 500 мкг/мл соответственно.

Для приготовления стандартных растворов индивидуальных алкилфенолов взвешивают на аналитических весах по 0,05 г 2,6-диметил-, 2,5-диметил-, 3,5-диметил-, 3,4-диметилфенола. Навески переносят количественно в мерные колбы вместимостью 100 мл, растворяют в небольшом количестве ацетона и доводят объем раствора до метки тем же растворителем. Каждый из полученных растворов имеет концентрацию 500 мкг/мл. Растворы стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

6.2.2. Готовят стандартный раствор смеси алкилфенолов в ацетоне с содержанием 1 мкг/мл фенола и по 5 мкг/мл всех остальных алкилфенолов. Для этого в мерную колбу на 100 мл отбирают по 1 мл стандартных растворов собственно фенола и индивидуальных алкилфенолов и доводят объем раствора до метки ацетоном.

6.3. Установление градуировочных характеристик метода определения хлор- и нитрофенолов

6.3.1. Разделение всех определяемых хлор- и нитрофенолов в виде их ацетилпроизводных на насадочной колонке с одной и той же НЖФ не достигается и необходимо применять две колонки с НЖФ разной полярности. В настоящей методике в качестве таких НЖФ выбраны OV-225 и SE-30. В выбранных условиях проведения анализа (см. п. 7.1.3) не разделяются ацетилпроизводные 2,4,6-трихлорфенола и 2-нитрофенола на колонке с НЖФ OV-225 и 2,4-дихлорфенола и 4-нитрофенола — с НЖФ SE-30.

6.3.2. Установление градуировочных характеристик всех хлор- и нитрофенолов проводят с использованием стандартных растворов 1 и 2 (см. п. 6.1.2). Для этого из раствора 1 в ряд мерных колб вместимостью 1 л отбирают 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл

и доводят объемы дистиллированной водой до метки. Концентрации полученных растворов равны соответственно для каждого хлорфенола 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг/л, а для 4-нитрофенола — 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 мкг/л. Эти растворы проводят через все стадии анализа (см. пп. 4.3, 4.4). Аналитические растворы вводят в хроматограф с ДЭЗ, снабженный колонкой с OV-225.

Из раствора 2 в ряд мерных колб вместимостью 1 л отбирают 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл и доводят объемы дистиллированной водой до метки. Концентрации полученных растворов равны 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 мкг/л для 2,4,6-трихлорфенола и 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 9,0; 12,0; 15,0 мкг/л для 2-нитрофенола. Эти растворы проводят через все стадии анализа (см. пп. 4.3, 4.4). Аналитические растворы вводят в хроматограф с ДЭЗ, снабженный колонкой с SE-30.

6.3.3. Градуировочные графики строят в координатах «площадь пика ацетилпроизводного хлор- или нитрофенола ($см^2$) — концентрация соответствующего хлор- или нитрофенола (мкг/л)».

6.4. Установление градуировочных характеристик метода определения алкилфенолов

6.4.1. Для установления градуировочных характеристик в ряд мерных колб вместимостью 1 л вносят 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл стандартного раствора смеси алкилфенолов (приготовление см. п. 6.2.2) и доводят объем до метки дистиллированной водой. Полученные растворы имеют концентрации 1,0; 1,5; 2,5; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мкг/л для собственно фенола и 5,0; 7,5; 12,5; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0 мкг/л для всех алкилфенолов. Каждый градуировочный раствор проводят через все стадии анализа (см. п. 4.5). Аналитические растворы вводят в хроматограф с ПИД, снабженный колонкой с АФС.

6.4.2. Градуировочный график строится в координатах «площадь пика фенола ($см^2$) — концентрация фенола (мкг/л)» для собственно фенола и «площадь пика соответствующего алкилфенола ($см^2$) — концентрация алкилфенола (мкг/л)» для всех алкилфенолов.

6.4.3. В приведенных условиях выполнения измерений (см. п. 7.2.3.) собственно фенол и 2-нитрофенол выходят одним пиком, и если при анализе проб морской воды на хроматографе с ДЭЗ, снабженном колонкой с SE-30 установлено присутствие 2-нитрофенола в анализируемой пробе воды, то пик 1 на хроматограмме (рис. 16) соответствует сумме собственно фенола и 2-нитрофенола. В таких случаях содержание фенола в пробе устанавливают по разности с учетом вычисленной концентрации 2-нитрофенола. Для этого дополнительно строят градуировочный график для фенола (ГГф) по хроматограммам градуировочной смеси алкилфенолов без 2-нитрофенола и градуировочный график для 2-нитрофенола (ГГнф) по хроматограммам градуировочной смеси без фенола.

6.5. Подготовка хроматографических колонок для определения хлор- и нитрофенолов

Стеклянные колонки длиной 1,8—2,0 м промывают смесью ацетона и диэтилового эфира, сушат и заполняют готовым носителем с нанесенной жидкой фазой следующим образом: один конец колонки закрывают тампоном из стеклянной ваты и подсоединяют

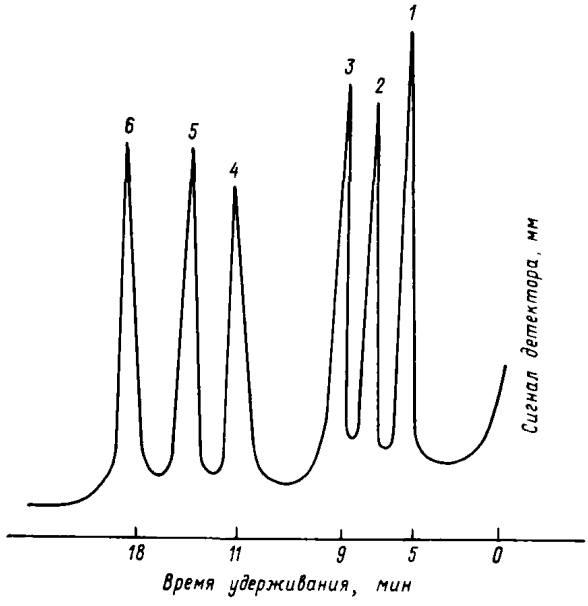


Рис. 16. Хроматограмма смеси алкилфенолов на колонке длиной 2 м с неподвижной жидкой фазой антифомсилан (5 %).

1 — фенол; *2* — 2-метилфенол; *3* — 2,6-диметилфенол; *4* — 2,5-диметилфенол; *5* — 3,5-диметилфенол; *6* — 3,4-диметилфенол

к водоструйному насосу, а в другой конец через воронку засыпают приготовленный носитель небольшими порциями, постукивая колонку палочкой с резиновым концом, и следят за тем, чтобы носитель ложился равномерно. Заполненную колонку закрывают тампоном из стеклянной ваты, устанавливают в термостат хроматографа с ДЭЗ, не подсоединяя к детектору, и кондиционируют в токе азота (скорость 15—20 мл/мин) при температуре 100—120 °С в течение 4—6 ч и при температуре 180—200 °С в течение 7—8 ч.

6.6. Подготовка хроматографической колонки для определения алкилфенолов

Необходимый для заполнения стеклянной колонки длиной 1,8—2,0 м объем твердого носителя инертона-супер (около 10 г) взвешивают на технических весах и помещают в фарфоровую

чашку. Навеску АФС (5 % массы носителя — около 0,72 г) растворяют в диэтиловом эфире и добавляют к твердому носителю. Диэтиловый эфир испаряют на водной бане при постоянном осторожном перемешивании до приобретения фазой воздушносухого состояния. Чашку с приготовленной насадкой помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 100 °С в течение 1 ч. Далее заполняют стеклянную колонку длиной 1,8 м приготовленной насадкой и кондиционируют ее (см. п. 6.5).

6.7. Подготовка хроматографа для определения хлор- и нитрофенолов

6.7.1. Подготовку хроматографа с ДЭЗ проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. С помощью пенного расходомера устанавливают расход азота через колонку 23—26 мл/мин и на поддув детектора ДЭЗ 110—120 мл/мин. Оптимальный расход азота через колонку и на поддув детектора ДЭЗ определяется качеством получаемых хроматограмм. Подсоединяют колонку к детектору и проверяют герметичность соединений при помощи мыльной пены. Измеряют суммарный расход азота на выходе прибора. Эту величину контролируют ежедневно перед началом работ. Устанавливают температуру термостата колонок 140—150 °С, температуру термостата детектора 220—230 °С, испарителя — 210—220 °С, рабочий предел измерений на шкале электрометра 10×10^{-12} А, скорость диаграммной ленты 240 мм/ч.

6.7.2. Критерием полноты кондиционирования газохроматографической колонки является соответствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии паспортным данным прибора. После выхода прибора на режим, для насыщения колонки вводят несколько раз по 1 мкл стандартного раствора смеси ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов (получение см. п. 6.3.2).

Определение параметров колонки и детектора проводят согласно приложению 1.

6.8. Подготовка хроматографа для определения алкилфенолов

6.8.1. Подготовку хроматографа с ПИД также проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Устанавливают расход азота через колонку 20—25 мл/мин, водорода — 25—30 мл/мин, воздуха — 280—300 мл/мин. Подсоединяют откондиционированную колонку к детектору и проверяют герметичность соединений при помощи мыльной пены. Устанавливают температуру термостата колонок 90 °С, термостата детектора 230—240 °С, испарителя 220—230 °С, рабочий предел измерений на шкале электрометра 2×10^{-12} А, скорость диаграммной ленты 180 мм/ч. Режим программирования температуры термостата колонок следующий: изотерма при 90 °С 3 мин; линейное программирование 90 °С → 200 °С

со скоростью 10°/мин. (Критерий полноты кондиционирования колонки см. п. 6.7).

6.8.2. Для насыщения колонки анализируемыми соединениями вводят 5—7 раз по 1 мкл стандартного раствора смеси алкилфенолов, после этого колонка готова к анализу.

Определение параметров колонки и детектора проводят согласно приложению I.

6.9. Определение характеристик линейности

6.9.1. Для определения характеристик линейности диапазона детектирования дозируют стандартные смеси хлор- и нитрофенолов и стандартные смеси алкилфенолов шести концентраций, отличающихся не более чем в 2 раза, и проводят через все стадии анализа (см. пп. 4.3—4.5). Вводят в испаритель хроматографа по 1 мкл полученных растворов и записывают хроматограммы на рабочей шкале электрометра. Рассчитывают площади пиков на полученных хроматограммах и определяют отношение (K) концентрации фенолов C к площадям пиков S:

$$K = C/S.$$

Линейность детектирования сохраняется для концентраций, при которых значения K отличаются не более чем на 5 %:

$$[(K_2 - K_1)/K_2]\ 100\ \% \leqslant 5\ \%,$$

где индексы 1 и 2 относятся соответственно к предыдущей и последующей концентрациям стандартной смеси фенолов.

6.9.2. В случае отсутствия по какой-либо причине линейности детектирования, следует построить градуировочный график для всех используемых рабочих шкал электрометра.

7. Выполнение измерений

7.1. Выполнение измерений содержания хлор- и нитрофенолов

7.1.1. В испаритель хроматографа с ДЭЗ, снабженного колонкой с OV-225, вводят микрошприцем 1 мкл стандартного раствора 1 (получение см. п. 6.3.2) и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр необходимо проверять перед началом определений после выхода прибора на режим.

7.1.2. Затем вводят в испаритель 1 мкл экстракта пробы (см. пп. 4.3, 4.4). Хлорфенолы и нитрофенол идентифицируют, сравнивая времена удерживания индивидуальных соединений на хроматограмме пробы морской воды с соответствующими пиками на хроматограмме стандартного раствора 1.

7.1.3. В случае идентификации на хроматограмме пробы воды, полученной на колонке с OV-225, пика с относительным временем

удерживания 0,45—0,47, принадлежащем ацетилпроизводным 2,4,6-трихлор- и 2-нитрофенола, необходимо ввести в испаритель хроматографа с ДЭЗ, снабженного колонкой с SE-30,1 мкл стандартного раствора 2 (см. п. 6.3.2), определить времена удерживания ацетилпроизводных 2,4,6-трихлорфенола и 2-нитрофенола, а затем ввести в испаритель 1 мкл экстракта этой пробы воды.

7.1.4. Условия хроматографирования ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов приведены в табл. 23.

Таблица 23

Условия * хроматографирования ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов на НЖФ разной полярности

Параметр	НЖФ	
	OV-225	SE-30
1. Рабочие шкалы электрометра, А	$10 \cdot 10^{-12}$ $20 \cdot 10^{-12}$ $50 \cdot 10^{-12}$	$10 \cdot 10^{-12}$ $20 \cdot 10^{-12}$ $50 \cdot 10^{-12}$
2. Скорость протяжки ленты, мм/ч	240	240
3. Расход газов, см³/мин		
азота в колонку	23—26	23—26
азота в детектор	110—120	110—120
4. Температурный режим, °С		
колонки	140—150	130—140
испарителя	210—220	210—220
детектора	220—230	220—230

* Условия приведены для газового хроматографа «Цвет-100», модель 110.

7.1.5. Типические хроматограммы ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов представлены на рис. 17 и 18. Относительные

Таблица 24

Относительные времена удерживания * ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов (по ацетилпроизводному пентахлорфенола) при хроматографировании на колонках с НЖФ разной полярности **

Хлор-и нитрофенолы	НЖФ	
	OV-225	SE-30
3-Хлорфенол	0,15—0,17	0,09—0,11
2, 4-Дихлорфенол	0,19—0,21	0,19—0,21
2, 4, 6-Трихлорфенол	0,45—0,47	0,40—0,42
2, 3, 4, 5, 6-Пентахлорфенол	1,00	1,00
2-Нитрофенол	0,45—0,47	0,12—0,13
4-Нитрофенол	0,69—0,71	0,19—0,21

* Времена удерживания получены при анализе смеси хлор- и нитрофенолов на хроматографе «Цвет-100», модель 110.

** Параметры колонок приведены в табл. 23.

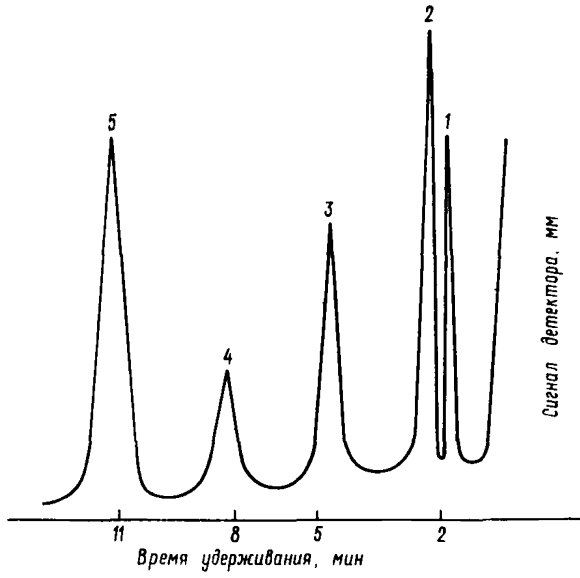


Рис. 17. Хроматограмма смеси хлор- и нитрофенолов (в виде ацетилпроизводных) на колонке длиной 2 м с неподвижной жидкой фазой OV-225 (5 %).

1 — 3-хлорфенол; *2* — 2,4-дихлорфенол, *3* — 2-нитрофенол + + 2,4,6-трихлорфенол; *4* — 4-нитрофенол; *5* — 2,3,4,5,6-пентахлорфенол.

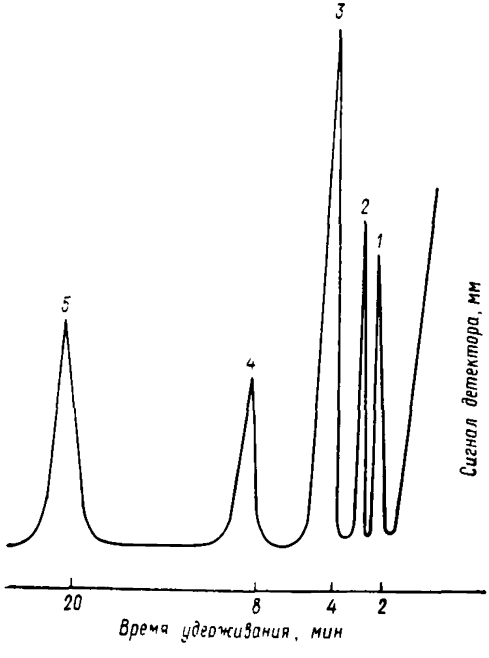


Рис. 18. Хроматограмма смеси 2-нитрофенола и 2,4,6-трихлорфенола (в виде ацетилпроизводных).

1 — 3-хлорфенол; *2* — 2-нитрофенол; *3* — 2,4-дихлорфенол + 4-нитрофенол; *4* — 2,4,6-трихлорфенол; *5* — 2,3,4,5,6-пентахлорфенол.

времена удерживания по отношению к ацетилпроизводному пентахлорфенола даны в табл. 24.

7.2. Выполнение измерений содержания алкилфенолов

7.2.1. В испаритель хроматографа с ПИД вводят микрошприцем 1—5 мкл стандартного раствора алкилфенолов, включают кнопку программирования и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов смеси рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр проверяют ежедневно перед началом определений после выхода прибора на режим.

7.2.2. Затем вводят в испаритель 1—5 мкл экстракта пробы (подготовку см. п. 4.5). Алкилфенолы идентифицируют, сравнивая времена удерживания компонентов пробы морской воды на полученной хроматограмме с соответствующими параметрами на хроматограмме смеси стандартных алкилфенолов.

7.2.3. Условия хроматографирования смеси алкилфенолов приведены в табл. 25.

Таблица 25

Условия * хроматографирования смеси алкилфенолов

Параметр	Значение
Рабочая шкала электрометра, А	$2 \cdot 10^{-12}$ $4 \cdot 10^{-12}$ $8 \cdot 10^{-12}$ $16 \cdot 10^{-12}$
Скорость протяжки ленты, мм/ч	180
Расход газов, $см^3$/мин	
азота	20—25
водорода	25—30
воздуха	280—300
Температурный режим, °С	
колонки	Изотерма при 90 °С (3 мин) линейное программирование 90—200 °С со скоростью 10°/мин
испарителя	220—230
детектора	230—240

* Условия приведены для газового хроматографа «Хром-5» (Чехо-Словакия).

7.2.4. Типичная хроматограмма смеси алкилфенолов приведена на рис. 16. Относительные времена удерживания по отношению к 3,4-диметилфенолу даны в табл. 26.

Таблица 26

Относительные времена удерживания * алкилфенолов (по 3—4-диметилфенолу) при хроматографировании на АФС **

Алкилфенол	Относительное время удерживания
Фенол	0,25—0,27
2-Метилфенол	0,31—0,33
2, 6-Диметилфенол	0,37—0,39
2, 5-Диметилфенол	0,64—0,66
3, 5-Диметилфенол	0,83—0,85
3, 4-Диметилфенол	1,00

* Времена удерживания получены при анализе на хроматографе «Хром-5» (Чехо-Словакия).

** Параметры колонки см. табл. 25.

8. Обработка результатов

8.1. Обработка результатов измерений

8.1.1. Содержание фенолов в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} S_x V_1 V_{ст}}{S_{ст} V_2 V_x},$$

где C_x — концентрация соответствующего фенола в пробе, мкг/л; $C_{ст}$ — концентрация соответствующего фенола в стандартном растворе, мкг/л; S_x — площадь пика определяемого фенола на хроматограмме пробы морской воды, см^2; V_1 — объем экстракта после концентрирования, мл; $V_{ст}$ — объем стандартного раствора, инжектируемый в испаритель хроматографа, мкл; $S_{ст}$ — площадь пика соответствующего фенола на хроматограмме стандартного раствора, см^2; V_2 — объем пробы морской воды, взятой для анализа, мл; V_x — объем экстракта пробы, инжектируемый в испаритель хроматографа, мкл.

Площади пиков рассчитывают по формуле

$$S = h a_{0,5h},$$

где S — площадь пика, см^2; h — высота пика, см; $a_{0,5h}$ — ширина пика, измеренная на середине его высоты, см.

8.1.2. Поскольку в пробе при анализе на хроматографе с ПИД в выбранных условиях фенол и 2-нитрофенол выходят одним пиком, вычисление концентрации фенола производят с учетом вычисленной ранее концентрации 2-нитрофенола (при анализе проб на хлор- и нитрофенолы на хроматографе с ДЭЗ). Для этого из суммарной площади двух фенолов вычитают площадь пика 2-нит-

рофенола, найденную по градуировочному графику $ГГ_{нф}$ (см. п. 6.4). Затем по полученной величине площади пика фенола находят его концентрацию, используя $ГГ_{ф}$.

8.2. Числовые значения показателей погрешности методики

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 20.12.89 г. (табл. 27), настоящая методика определения фенолов допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 27

Результаты метрологической аттестации МВИ

Фенол	Диапазон концентраций, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность Δ, %
2-Нитрофенол	18,5—30,7	5,0	20,0	20,0
2-Нитрофенол	30,8—69,3	3,5	12,0	12,9
4-Нитрофенол	2,0—6,3	3,6	8,5	9,5
	6,4—12,7	2,9	7,9	8,7
3, 4-Диметилфенол	60,0—120,0	3,0	8,4	9,2
	120,1—5000	3,4	7,3	8,3
3, 5-Диметилфенол	60,0—120,0	3,1	7,7	8,6
	120,1—5000	3,3	7,2	8,2
2, 4-Дихлорфенол	2,5—65,0	6,0	15,0	16,3
	65,1—130	4,5	9,5	10,8
2, 4, 6-Трихлорфенол	0,3—2,5	5,0	16,6	17,9
	2,6—16,3	4,6	10,6	12,4
2, 6-Диметилфенол	30,0—60,0	2,4	7,6	8,3
	60,1—120,0	1,9	5,2	5,7
2, 5-Диметилфенол	60,0—120,0	2,9	6,9	7,7
	120,1—250	2,3	6,8	7,5
Фенол	1,0—5,0	8,3	21,1	23,5
	5,1—15,0	1,6	3,2	3,7
2-Метилфенол	6,0—15,0	4,3	9,2	10,5
	15,1—30,0	1,7	5,8	6,3
3-Хлорфенол	13,5—27,0	5,7	11,5	13,2
	27,1—83,0	3,3	8,3	9,3
	83,1—166,7	1,6	4,8	5,2
2, 3, 4, 5, 6-Пентахлорфенол	0,6—4,0	6,2	20,5	22,3
	4,1—8,0	3,8	10,0	10,7

9. Требования к квалификации аналитика

Анализ проб воды на содержание фенолов должен выполняться высококвалифицированными химиками-аналитиками, знакомыми с правилами эксплуатации приборов, применяемых в данной методике, и прошедшими соответствующий инструктаж по технике безопасности.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

10.1. Для анализа 10 проб хлор- и нитрофенолов требуется 54,5 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов — 6 чел.-ч;

на подготовку посуды — 4 чел.ч;

на проведение пробоподготовки — 16 чел.-ч;

на подготовку прибора к измерениям — 4,0 чел.-ч;

на выполнение измерений — 20 чел.-ч;

на обработку значений, проведение расчетов, запись результатов — 4,0 чел.-ч.

10.2. Для анализа 10 проб алкилфенолов требуется 57,5 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;

на приготовление растворов и реактивов — 8 чел.-ч;

на подготовку посуды — 4 чел.-ч;

на проведение пробоподготовки — 22 чел.-ч;

на подготовку прибора к измерениям — 3,5 чел.-ч;

на выполнение измерений — 16 чел.-ч;

на обработку значений, проведение расчетов, запись результатов — 3,5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коренман Я. И., Минасянц В. А., Фокин В. Н. Экстракционно-газохроматографическое определение микроколичеств фенолов в водных средах. — Журнал аналитической химии, 1988, т. XIII, вып. 7, с. 1303—1306.

2. Методические указания. Определение фенолов в морской воде. РД 52.10.242—90. — М.: Гидрометеоиздат, 1990. — 44 с.

3. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 40—43.

4. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 156—160.

5. Abrahamsson K., Xie T. M. Direct determination of trace amounts of chlorophenols in fresh water, waste and sea water. — J. of chromatogr., 1983, 279, p. 199—208.

6. Buikema A., et. al. Phenolics in aquatic ecosystems. Review. — Mar. Environ. Res., 1979, N 2, p. 87—181.

7. Coutts A., Hargesheiner F., Passuto F. Application of a direct aqueous acetilation technique to the gas chromatographic quantitation of nitrophenols and 1-naphtol in environmental water samples. — J. of Chromatogr., 1980, 195, p. 105—112.

ХЛОРИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Хлорированные углеводороды (хлорорганические пестициды — ХОП и полихлорбифенилы — ПХБ) являются одними из наиболее опасных веществ, загрязняющих окружающую среду. Они попа-

дают в морскую среду с промышленными и сельскохозяйственными стоками. Значительное количество этих соединений попадает в морскую среду из атмосферы.

Согласно данным комиссии по охране окружающей среды Балтийского моря [3], в середине 70-х годов во всем мире резко сократилось производство и применение ХОП и ПХБ. Содержание их в морской воде не превышает в настоящее время, как правило, десятых и сотых долей микрограмма в литре. Однако, являясь гидрофобными соединениями, хлорированные углеводороды преимущественно адсорбируются на взвешенных частицах, а также оседают на дно; кроме того, принимая во внимание их способность накапливаться в объектах морской среды (вода — донные отложения — планктон — рыбы — птицы), необходимо осуществлять контроль за фоновыми концентрациями этих соединений в морской воде (0,5—5,0 нг/л).

В основу настоящей методики положена работа Доусона и Райли [4].

Наиболее предпочтительным при определении ХОП и ПХБ в морской воде является метод газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием высокочувствительного к хлорорганическим соединениям детектора электронного захвата (ДЭЗ) [1].

1. Сущность метода анализа

Метод основан на извлечении хлорированных углеводородов органическим растворителем, очистке экстракта серной кислотой от мешающего влияния коэкстрагирующихся веществ и последующем детектировании ХОП в сконцентрированном экстракте на газовом хроматографе, снабженном детектором электронного захвата.

Идентификацию проводят по времени удерживания в сравнении с контрольными образцами ХОП и ПХБ. Количественный расчет проводят методом соотнесения с градуировочными растворами ХОП и ПХБ по высотам пиков на хроматограммах. Показатели погрешности измерений рассчитаны для γ-ГХЦГ в диапазоне концентраций от 0,5 до 50,0 нг/л, для α-ГХЦГ — от 0,4 до 20,0 нг/л, для ДДТ — от 3,0 до 200,0 нг/л, для ДДД — от 3,0 до 24,0 нг/л, для ДДЭ — от 2,0 до 150,0 нг/л (табл. 30).

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяют:

хроматограф любой марки, снабженный детектором типа электронного захвата или постоянной скорости рекомбинации;

колонки хроматографические стеклянные длиной 1,8—2,0 м с внутренним диаметром 3 мм — по ТУ 25—05—2815;

микрошприц МШ-10м на 10 мкл — по ТУ 25—05—2152;
эмалированное ведро;
батометр пластмассовый 7-литровый, например системы ИОАН;
баллон газовый для азота — по ГОСТ 949;
редуктор кислородный по ГОСТ 6268;
штатив лабораторный ШЛ с зажимом — по ТУ 64—1—707;
шланги резиновые — по ГОСТ 5496;
шланги вакуумные — по ТУ 38—105881;
секундомер — по ГОСТ 5072;
термометр ТЛ-5 1-А — по ГОСТ 215;
мешалка, снабженная электромотором — по ТУ 25—15—507;
весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104 (аналитические);
сушильный шкаф — по ГОСТ 13474;
центрифуга лабораторная любого типа, например ЦЛС-3, У-42 — по ТУ 5.375—4170;
плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт — по ТУ 92—208;
баня водяная — по ТУ 46—22—608;
ротационный испаритель ИР-10 — по ТУ 25—11—741;
прибор для отгонки растворителя, включающий в себя:
колбы круглодонные, исполнения 1, на 500 мл — по ГОСТ 25336;
холодильник прямой, исполнения 1 — по ГОСТ 25336;
алонж, типа АИО — по ГОСТ 25336;
насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 25336 или пластмассовый КМ-1230 — по ТУ 64—1—862;
дефлегматор длиной 10 см — по ГОСТ 20789;
бутыль для экстракции на 5 л — по ГОСТ 10238;
встряхиватель типа АВУ — по ТУ 64—1—1081;
колбы мерные 2 класса точности на 100 мл — по ГОСТ 1770;
пипетки 2-го класса точности на 2 мл — по ГОСТ 20292;
воронки делительные на 50 и 2000 мл — по ГОСТ 25336;
пробирки мерные на 10 мл и 25 мл — по ГОСТ 1770;
воронки Шотта — по ГОСТ 9775;
колбы грушевидные на 300 мл — по ГОСТ 25336;
воронки химические типа В диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;
склянки стеклянные с притертой пробкой на 200 мл (для экстрактов) и на 5 л (для проб воды);
эксикатор — по ГОСТ 6371;
бумага индикаторная — по ТУ 6—09—1181;
фильтры бумажные, типа ФОМ — по ТУ 6—09—1678;
алюминиевая фольга;
стекловата;
хроматон N—AW—DMCS зернением от 0,160 до 0,200 мм с неподвижной жидкой фазой SE-30 в количестве 5 % или DC-200 (3 %);
гексан, ч. — по ТУ 6—09—3375;

спирт этиловый ректификат высшей очистки — по ГОСТ 5962, или спирт этиловый ректификат высший сорт, перегнанный и пропущенный через активированный силикагель — по ГОСТ 18300;

калия гидроксид, ос. ч. в гранулах — по ОСТ 6—01—301 или натрия гидроксид х. ч. в гранулах — по ГОСТ 4328;

натрий сернокислый безводный, х. ч. — по ГОСТ 4171;

натрий углекислый кислый, х. ч. — по ГОСТ 4201;

серная кислота, х. ч. — по ГОСТ 4204;

кальций хлористый, ч. — по ТУ 6—09—4578;

силикагель L, хемапол (Чехо-Словакия), зернением 0,040—0,100 мм;

азот особой чистоты — по ГОСТ 9239, или поверочный нулевой газ (ПНГ);

ацетон, ос. ч. — по ТУ 6—09—3513;

бензол, х. ч. — по ГОСТ 5955;

синтетическое моющее средство любого типа;

стандартный раствор 4,4′-дихлордифенилдихлорэтена (ДДЭ) — ГСО № 4190, концентрация 100 мкг/мл;

стандартный раствор 4,4′-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) — ГСО № 4189, концентрация 100 мкг/мл;

препараты хлорированных углеводородов отечественного или импортного производства с содержанием основного вещества не менее 99,4 %:

4,4′-дихлордифенилдихлорэтан (ДДД);

альфа-изомер гексахлорциклогексана;

гамма-изомер гексахлорциклогексана (линдан);

полихлорбифенилы — хлофен А-50.

3. Отбор проб

Для отбора проб воды с горизонта 0 м при высоте волны до 1,5 м необходимо использовать узкогорлую бутыль с укрепленным на дне грузом. Если высота волны больше 1,5 м, для отбора проб с горизонта 0 м можно использовать батометр или ведро. С нижележащих горизонтов пробы отбирают стеклянным, металлическим или, в крайнем случае, пластмассовым батометром.

Консервации и хранению пробы не подлежат. В течение двух часов после отбора необходимо проэкстрагировать их *н*-гексаном с целью перевода ХОП и ПХБ в органическую фазу. Экстракты помещают в склянки с притертыми пробками, которые сверху дополнительно обертывают алюминиевой фольгой. Склянки помещают в ящики для экспедиционных грузов, прокладывают полиуретановыми прокладками и в таком виде транспортируют без дополнительного охлаждения.

Газохроматографический анализ экстрактов производят не позднее чем через 3 мес после отбора пробы.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Безводный сульфат натрия* для осушения экстрактов прокаливают в сушильном шкафу 6—8 ч при температуре 200—220 °С. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения неограничен.

4.1.2. *1 %-ный раствор бикарбоната натрия* готовят растворением 2 г кристаллического бикарбоната натрия в 200 мл дистиллированной воды. Срок хранения раствора — 1 год.

4.1.3. *Силикагель* L прокаливают при температуре 320—350 °С в течение 25—30 ч. Хранят в эксикаторе с хлористым кальцием.

4.1.4. *Кальций хлористый* прокаливают при температуре 220—250 °С в течение 6—8 ч.

4.1.5. *Гексан* перед использованием перегоняют на приборе с дефлегматором, отбрасывая первую порцию в 75—80 мл, собирают фракцию с температурой кипения 67—69 °С и пропускают через колонку с 5 г активированного силикагеля.

4.1.6. *Этиловый спирт* перед использованием перегоняют на приборе с дефлегматором при температуре 78 °С и пропускают через колонку с 5 г силикагеля.

4.1.7. *Раствор детергентов* готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

4.2. Подготовка посуды

Стеклянная и фарфоровая посуда промывается горячим раствором детергентов либо соды (на 1 л воды 10 г любого вещества), водопроводной водой, дистиллированной водой, ацетоном, гексаном. После промывания посуда сушится при температуре 130—140 °С в течение 4 ч и хранится завернутой в алюминиевую фольгу.

4.3. Экстракция

Из пробоотборника пробу морской воды объемом 4 л помещают в бутыль для экстракции объемом 5 л и экстрагируют 2 раза по 10 мин порциями по 100 мл перегнанного *н*-гексана. Экстракт отделяют в делительной воронке на 2 л, пропускают через стеклянный фильтр с 20 г безводного сульфата натрия в склянку для экстракта. Двумя порциями по 25 мл *н*-гексана обмывают делительную воронку и бутыль для экстракции, сливают в ту же склянку. Затем небольшими количествами (5 мл) *н*-гексана два раза промывают осушитель, слив присоединяют к экстракту.

4.4. Концентрирование и очистка экстрактов

Полученный экстракт упаривается до объема примерно 10 мл на ротационном испарителе или приборе для отгонки растворителя с вакуумом при температуре до 40 °С. Концентрат переливают в делительную воронку на 50 мл, добавляют 6—8 мл серной кислоты. Аккуратно переворачивают (но не встряхивают) воронку 15—20 раз, отбрасывают сернокислотный слой, а к органическому приливают еще 6—8 мл кислоты и переворачивают воронку 10—15 раз. Обработку серной кислотой проводят до тех пор, пока сернокислотный слой не будет оставаться бесцветным. Добавляют к очищенному экстракту 8—10 мл 1 %-ного раствора бикарбоната, встряхивают, отбрасывают водный слой. Обработку бикарбонатом проводят до нейтральной реакции промывных вод по универсальной индикаторной бумаге. Органический слой пропускают через слой осушителя 5 г в мерную пробирку на 25 мл, осушитель промывают два раза *н*-гексаном порциями по 2 мл, слив присоединяют к экстракту.

Очищенный и осушенный экстракт упаривают до объема примерно 1 мл (объем записывают с точностью до 0,1 мл) под струей воздуха или при слабом нагревании пробирки на водяной бане при температуре не выше 40 °С.

4.5. Дегидрохлорирование [1]

В случае одновременного присутствия в пробе морской воды ХОП и ПХБ, эти группы необходимо разделить химически с помощью спиртового дегидрохлорирования. Для этого к концентрату (после того как из него отобраны 3 мкл и введены в хроматограф, который зафиксировал наличие ПХБ) приливают 1 мл этанола, добавляют одну гранулу гидроксида калия, закрывают пробирку стеклянной пробкой, тщательно размешивают и помещают в водяную баню при температуре 55—60 °С (не выше) на 30 мин. Затем пробирку охлаждают под струей водопроводной воды, добавляют к содержимому 3 мл дистиллированной воды, очень энергично встряхивают и дают отстояться в течение 5 мин до четкого разделения слоев (при возможности разделение слоев следует проводить в лабораторной центрифуге в течение 3 мин при 1500 об/мин). Из верхнего гексанового слоя отбирают аликвоту и вводят в хроматограф.

---

[1] Стадия дегидрохлорирования может быть опущена, если в анализе использовать капиллярные колонки, обладающие значительно лучшими параметрами разделения [2, 5]. Методика измерений с капиллярной колонкой полностью приведена в приложении 2

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

Отбирают 3 мкл экстракта из 1 мл концентрата (получение см. п. 4.4), вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. После выхода пика ДДТ, имеющего наибольшее время удерживания, оставляют прибор в холостом режиме работы на 15—20 мин во избежание оседания на колонке органических высокомолекулярных примесей, которые могут содержаться в морской воде. В случае присутствия в пробе морской воды ПХБ, что выражается в появлении на хроматограмме большого числа пиков, по времени удерживания не совпадающих с пиками известных пестицидов, необходимо отобрать 3 мкл из верхнего гексанового слоя, полученного согласно п. 4.5, и ввести в хроматограф.

5.2. Проведение холостого определения

Перед тем как приступить к анализу проб морской воды, нужно проделать холостой опыт, чтобы убедиться в чистоте используемых реактивов. Для этого 200 мл перегнанного *н*-гексана концентрируют, обрабатывают серной кислотой, готовят к ГЖХ-определению (см. п. 4.4) и 3 мкл вводят в хроматограф. В дальнейшем такой холостой опыт нужно проводить с каждой новой партией гексана и кислоты.

При обнаружении загрязняющих веществ реактивы и посуду подвергают дополнительной очистке.

Перед анализом каждой пробы проверяют чистоту микрошприца, используемого для ввода экстракта проб. Для этого набирают 3 мкл чистого гексана и вводят в испаритель хроматографа. При появлении пиков на хроматограмме (кроме пика растворителя) дополнительно промывают шприц гексаном и вновь проверяют на чистоту.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Способ приготовления стандартных растворов ХОП

Для приготовления стандартного раствора ХОП растворяют по 10 мг линдана и α-ГХЦГ и 80 мг ДДД в 100 мл перегнанного гексана, тщательно перемешивают, отбирают 0,5 мл полученной смеси, переносят в мерную колбу на 100 мл, добавляют туда же 2,5 мл ГСО ДДЭ и 5 мл ГСО ДДТ и доводят объем гексаном до метки. Отбирают из полученного раствора 1 мл, переносят в мерную пробирку на 10 мл и доводят объем гексаном до 10 мл.

Концентрации ХОП в растворе следующие: линдана — 50 нг/мл; α-ГХЦГ — 50 нг/мл; ДДЭ — 250 нг/мл; ДДД — 400 нг/мл; ДДТ — 500 нг/мл.

6.2. Способ приготовления стандартного раствора ПХБ

Для приготовления стандартного раствора ПХБ растворяют приблизительно 10 мг соединения хлофен А-50 в 100 мл гексана. Полученный раствор тщательно перемешивают, отбирают 0,5 мл, переносят в мерную колбу на 100 мл, доводят объем гексаном до метки. Концентрация ПХБ в полученном растворе составляет приблизительно 500 нг/мл (рассчитывается с точностью до единиц нг/мл).

6.3. Способ приготовления смешанного стандартного раствора ХОП и ПХБ

Для приготовления стандартного раствора смеси ХОП и ПХБ смешивают равные объемы стандартных растворов ХОП и ПХБ. Концентрации отдельных компонентов ХОП и ПХБ в полученном растворе следующие: линдана — 25 нг/мл; α-ГХЦГ — 25 нг/мл; ДДЭ — 125 нг/мл; ДДД — 200 нг/мл; ДДТ — 250 нг/мл; ПХБ — 250 нг/мл.

6.4. Установление градуировочных характеристик метода определения ХОП

В хроматограф при выбранных условиях (см. п. 7.4) вводят по 3 мкл стандартного раствора ХОП 3—5 раз. По результатам индивидуальных дозирований определяют среднюю высоту каждого пика и времена удерживания отдельных ХОП (рис. 19). Разбавляют раствор гексаном в 2; 4; 8 раз и записывают хроматограммы полученных растворов. Проводят математическую обработку полученных хроматограмм. Градуировочный график строят в координатах «высота пика — масса компонента». Убеждаются в его линейности для данного диапазона концентраций.

6.5. Установление градуировочных характеристик метода определения ПХБ

В испаритель хроматографа при выбранных условиях (см. п. 7.4) вводят несколько раз по 3 мкл стандартного раствора ПХБ — хлофена А-50. На полученной хроматограмме (рис. 20) определяют времена удерживания и среднюю высоту каждого из 14 самых высоких пиков отдельных компонентов хлофена А-50.

Разбавляют стандартный раствор ПХБ в 2; 4; 8 раз и записывают хроматограммы полученных растворов. Проводят математическую обработку всех полученных хроматограмм. Градуировочный график строят в координатах «сумма высот самых интенсивных пиков ПХБ на хроматограммах стандартных растворов — масса хлофена А-50».

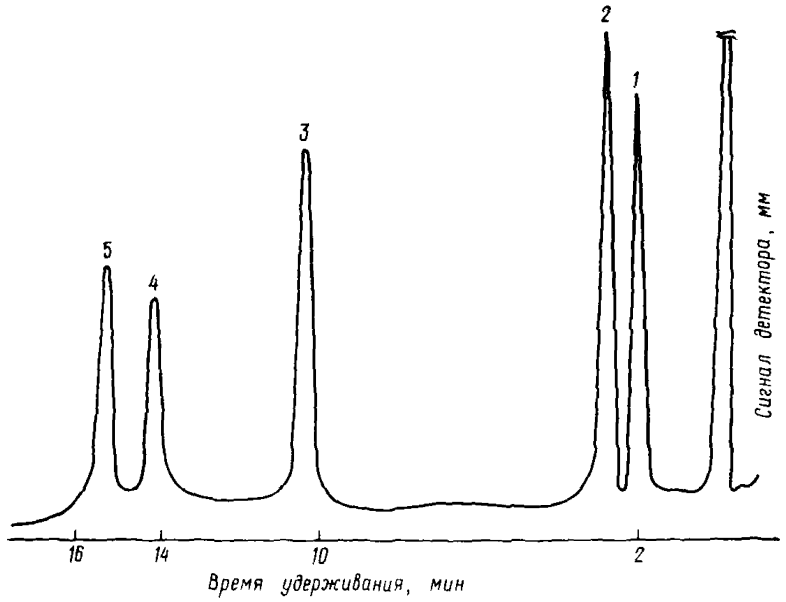


Рис. 19. Хроматограмма смеси ХОП на колонке с SE-30.

1 — α-гексахлорциклогексан; *2* — γ-гексахлорциклогексан (линдан); *3* — ДДЭ; *4* — ДДД; *5* — ДДТ.

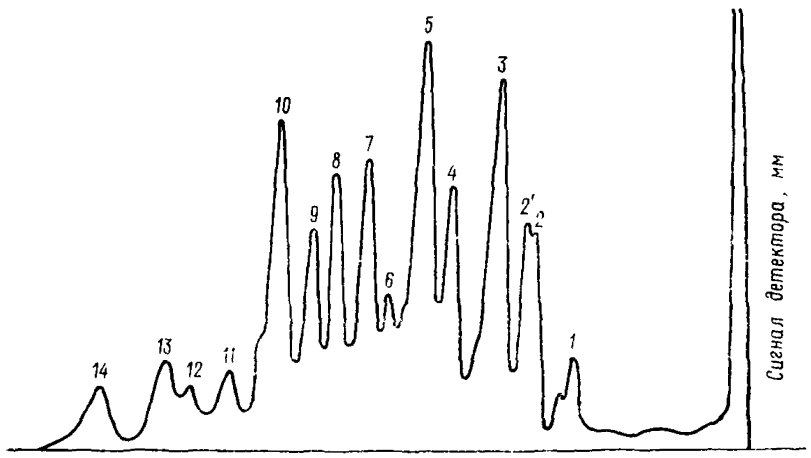


Рис. 20. Хроматограмма стандартной смеси ПХБ (хлофен А-50 на SE-30).

6.6. Установление градуировочных характеристик метода определения ХОП и ПХБ при их совместном присутствии

В испаритель хроматографа при выбранных условиях (см. п. 7.4) вводят несколько раз по 3 мкл стандартной смеси ХОП и ПХБ (приготовление см. п. 6.3). На полученной хроматограмме *1* (рис. 21) по результатам единичных вкалываний определяют сред-

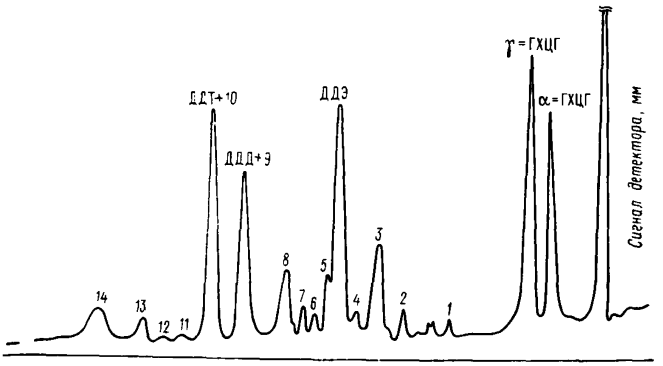


Рис. 21. Хроматограмма *1* на колонке с SE-30: смесь ХОП и ПХБ до дегидрохлорирования.

нюю высоту каждого пика. Затем берут 1 мл этой же смеси и проводят реакцию дегидрохлорирования (см. п. 4.5). Из верхнего гексанового слоя отбирают 3 мкл и вводят в хроматограф несколько раз при тех же условиях. Записывают хроматограмму *2* (рис. 22).

В результате дегидрохлорирования на хроматограмме *2* два пика (ДДТ и ДДД) исчезают, пик ДДЭ возрастает за счет ДДТ, появляется новый пик ДМЭ [1] (производное ДДД). Пики ПХБ при этом остаются прежней высоты.

Разбавляют смешанный стандартный раствор ХОП и ПХБ гексаном в 2; 4; 8 раз. Эти растворы также проводят через реакцию дегидрохлорирования и записывают их хроматограммы.

Градуировочный график в координатах «высота пика — концентрация ХОП (нг/мл)», для α-, γ-ГХЦГ и ДДЭ строят, измеряя высоту пика на хроматограмме *1*, полученной до дегидрохлорирования. Высота пика ДДТ подсчитывается как разность высот пиков, имеющих соответствующее время удерживания на хроматограммах *1* и *2* (т. е. до и после дегидрохлорирования). Аналогично рассчитывается высота пика ДДТ.

Для построения градуировочного графика ПХБ сравнивают высоты отдельных пиков ПХБ на хроматограммах *2* (после дегид-

[1] ДМЭ — 4,4,-дихлордифенилхлорэтен.

рохлорирования) и стандартных растворов ПХБ. График строится в координатах «сумма высот отдельных пиков ПХБ — содержание ПХБ (нг/мл)».

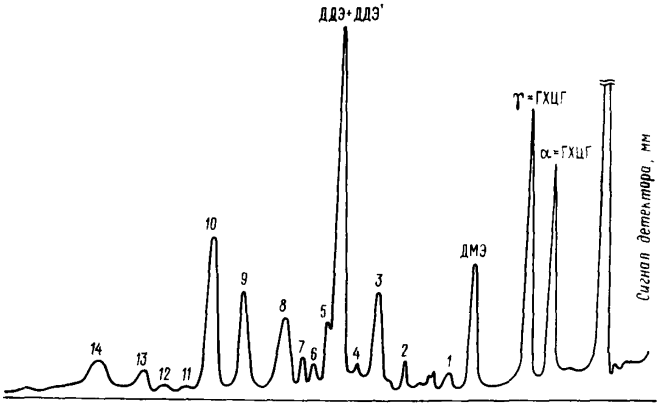


Рис. 22. Хроматограмма 2 на колонке с SE-30: смесь ХОП и ПХБ после дегидрохлорирования.

6.7. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 2 м (промытую последовательно бензолом и ацетоном) заполняют хроматоном N—AW—DMCS с НЖФ SE-30 (5 %) или DC-200 (3 %) следующим образом: закрывают один конец колонки стеклянной ватой, устанавливают марлевую прокладку и подсоединяют к водоструйному насосу, в другой конец колонки через воронку засыпают насадку; 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 электронного захвата, и кондиционируют в токе азота (30 мл/мин) при температуре 220 °С в течение 5—6 ч.

6.8. Подготовка газового хроматографа к работе

6.8.1. Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации. С помощью пенного расходомера устанавливают расход азота через колонку 25—30 мл/мин, через детектор 120—130 мл/мин. Оптимальный расход азота через колонку и на поддув детектора ДЭЗ определяется качеством получаемых хроматограмм. Подсоединяют колонку к детектору и проверяют герметичность соединений при помощи мыльной пены. Измеряют суммарный расход азота на выходе прибора. Эту величину

контролируют ежедневно перед началом работ. Устанавливают температуру термостата колонок 205—210 °С, детектора 215—220 °С, испарителя 225 °С, рабочий диапазон шкалы электрометра 10×10^{-12}—50×10^{-12} А, скорость диаграммной ленты 240 мм/ч.

6.8.2. Критерием полноты кондиционирования газохроматографической колонки является соответствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии паспортным данным прибора. После выхода прибора на режим для насыщения колонки вводят несколько раз по 3 мкл стандартного раствора смеси ХОП.

Определение параметров колонки и детектора проводят согласно приложению 1.

6.9. Определение характеристик линейности

6.9.1. Для определения характеристик линейности диапазона детектирования готовят растворы стандартных смесей ХОП и ПХБ шести концентраций, различающихся не более чем в два раза. В испаритель хроматографа вводят по 3 мкл полученных растворов и записывают хроматограммы на рабочей шкале электрометра. Измеряют высоты пиков на полученных хроматограммах и определяют отношения концентраций C некоторых компонентов смеси ХОП и ПХБ к высотам пиков h:

$$K = C/h.$$

Линейность детектирования сохраняется для концентраций, при которых значения K отличаются не более чем на 5 %:

$$\frac{K_2 - K_1}{K_2} 100\,\% \leqslant 5\,\%.$$

6.9.2. В случае отсутствия по какой-либо причине линейности детектирования следует построить градуировочный график для всех используемых диапазонов.

7. Выполнение определений

7.1. В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 3 мкл стандартного раствора ХОП и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр необходимо проверять перед началом определений после выхода прибора на режим.

Те же операции выполняют со стандартным раствором ПХБ и стандартной смесью ХОП и ПХБ.

7.2. Затем вводят в испаритель хроматографа 3 мкл экстракта пробы (подготовку см. п. 4.3 и 4.4). Отдельные компоненты ХОП идентифицируют, сравнивая времена удерживания индивидуальных соединений на хроматограмме пробы морской воды с соответ-

ствующими пиками на хроматограмме смеси стандартных веществ ХОП.

7.3. В том случае если на хроматограмме экстракта пробы морской воды детектируются пики как ХОП, так и ПХБ, обрабатывают экстракт согласно п. 4.5[1], отбирают 3 мкл и вводят в хроматограф. На полученной хроматограмме пики идентифицируют согласно п. 6.6.

Дегидрохлорирование следует проводить также и в том случае, если идентификация ХОП по одной хроматограмме не может быть проведена однозначно. Превращение ДДТ → ДДЭ, ДДД → ДМЭ является достаточно надежным критерием идентификации.

7.4. Условия хроматографирования ХОП и ПХБ на отечественном приборе «Цвет-100» мод. 110 приведены в табл. 28.

Таблица 28

Условия хроматографирования ХОП и ПХБ на SE-30

Параметр	Значение
Рабочие шкалы электрометра, А	10×10^{-12} 20×10^{-12} 50×10^{-12}
Скорость протяжки ленты, мм/ч	240
Расход азота, см³/мин	
в колонке	25—30
в детекторе	120—130
Температурный режим, °С	
колонки	205—210
испарителя	225
детектора	215—220

Таблица 29

Времена удерживания ХОП (относительно ДДЭ) на SE-30*

ХОП	Относительное время удерживания
α-ГХЦГ	0,18—0,20
γ-ГХЦГ	0,25—0,27
п, п'-ДДЭ	1,00
п, п'-ДДД	1,34—1,36
п, п'-ДДТ	1,53—1,55

* Параметры колонки см. табл. 28.

7.5. Типичные хроматограммы смеси ХОП и ПХБ представлены на рис. 21, 22. Относительные времена удерживания ХОП по отношению к ДДЭ приведены в табл. 29 (хроматограф «Цвет-100», мод. 110).

7.6. Времена удерживания ДДТ и ДДД на рекомендуемой колонке совпадают с временами удерживания отдельных пиков ПХБ, поэтому в случае их одновременного присутствия в пробах морской воды необходимо провести дегидрохлорирование (см. п. 4.5). В результате дегидрохлорирования пики ДДТ и ДДД исчезают, пик ДДД возрастает за счет ДДТ,

[1] При использовании капиллярных колонок [2, 5], как указано выше, дегидрохлорирование не проводят.

появляется новый пик ДМЭ (за счет ДДД). Пики ПХБ при этом остаются прежней высоты.

8. Обработка результатов

8.1. Математическая обработка результатов при регистрации в пробе только ХОП

Содержание ХОП в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} h_x V_э}{h_{ст} V_{м.в}}, \quad (1)$$

где C_x — концентрация соответствующего ХОП в пробе, нг/л; $C_{ст}$ — концентрация соответствующего ХОП в стандартном растворе, нг/мл; h_x — высота пика соответствующего ХОП на хроматограмме пробы морской воды, мм; $h_{ст}$ — высота пика соответствующего ХОП в стандартном растворе, мм; $V_э$ — объем концентрата, проба которого берется для газохроматографического определения, мл; $V_{м.в}$ — объем пробы морской воды, взятой для анализа, л.

8.2. Обработка результатов при наличии в пробе ХОП и ПХБ

Расчет содержания ХОП производится по формуле (1) (см. п. 8.1), при этом высоты пиков α-, γ-ГХЦГ и ДДЭ измеряют по хроматограмме *1*, полученной до дегидрохлорирования, так как мешающее влияние других соединений незначительно.

Высота пика ДДТ в исследуемом растворе подсчитывается как разность высот пиков, имеющих соответствующее время удерживания на хроматограммах *1* и *2* (т. е. до и после дегидрохлорирования).

Аналогично рассчитывается высота пика ДДД в исследуемом растворе.

Расчет ПХБ проводится по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} \sum h_x V_э}{\sum h_{ст} V_{м.в}}, \quad (2)$$

где C_x, $C_{ст}$, $V_э$, $V_{м.в}$ — см. экспликацию к формуле (1); Σh_x — сумма высот пиков, соответствующих компонентам ПХБ в исследуемом растворе, мм; $\Sigma h_{ст}$ — сумма высот пиков компонентов ПХБ в стандартном растворе хлофена А-50, мм.

8.3. Числовые значения показателей погрешности методики

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 20.12.90 г. (табл. 30), настоящая методика определения ХОП и ПХБ допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 30

Результаты метрологической аттестации МВИ

Вещество	Диапазон концентраций, нг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
γ-ГХЦГ	0,5—50,0	17,4	17,6	23,5
α-ГХЦГ	0,4—20,0	14,6	2,0	14,6
ДДТ	3,0—200,0	11,2	10,0	14,4
ДДД	3,0—24,0	7,5	4,8	8,4
ДДЭ	2,0—150,0	15,0	19,6	21,6

9. Требования к квалификации аналитика

Анализ проб воды на содержание ХОП и ПХБ должен выполняться высококвалифицированными химиками-аналитиками, знакомыми с правилами эксплуатации приборов, применяемых в данной методике, и прошедшими соответствующий инструктаж по технике безопасности.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб ХОП и ПХБ требуется 65,5 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 1,0 чел.-ч;

на приготовление реактивов и растворов — 4,0 чел.-ч;

на подготовку посуды — 3,0 чел.-ч;

на выведение прибора на режим — 4,0 чел.-ч;

на проведение экстракции, концентрирования экстрактов, ГЖ-анализа — 52,0 чел.-ч;

на проведение расчетов, запись результатов — 1,5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 44—52.

2. Черняк С. М. Определение хлорированных углеводородов в объектах морской экосистемы. — В кн.: Методологические основы комплексного глобального мониторинга океана. — М.: Гидрометеоиздат, 1985, с. 41—56.

3. Baltic Sea Environment Proceedings, N 5 B, Assessement of the natural of the Baltic Sea, Helsinki Commission, 1981, 426 pp.

4. Dawson R., Riley J. P. Chlorine-containing pesticides and polychlorinated biphenyls in British coastal waters. — Estuarine and Coastal Mar. Sci., 1977, No. 4. p. 55—69.

5. Duinker J. C. Monitoring of cyclic organochlorins in the marine environment. — Environ. Monitor. Assess., 1986, v. 7, p. 189—208.

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Определение тяжелых металлов в морской воде является одной из основных задач мониторинга морской среды. Кадмий, свинец, медь, кобальт, никель, хром являются наиболее токсичными металлами, поступающими в морскую среду как при естественных процессах, так и в результате антропогенного воздействия. Железо и марганец, хотя и менее токсичны, играют важную роль в геохимическом поведении других токсичных тяжелых металлов, что необходимо учитывать при проведении мониторинга загрязнения морской среды.

В системе гидрометслужбы СНГ для определения металлов применяется спектрографический метод, разработанный в Гидрохимическом институте [4]. Однако этот метод характеризуется недостаточной чувствительностью и может быть использован только при определении высоких концентраций токсичных металлов, например, в шельфовых водах устьевых областей рек.

В последние годы для определения металлов широкое распространение получил метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии [1, 2, 5, 6]. В то же время из-за мешающего влияния основного солевого состава морской воды этот метод позволяет проводить прямое определение лишь некоторых металлов — железа, марганца, хрома [3]. Для определения других элементов из числа вышеназванных необходимо предварительно произвести выделение их из морской воды. Чаще всего для выделения используют способ экстракции, который при проведении в мягких условиях позволяет определять лабильную, наиболее реакционноспособную форму токсичных металлов.

1. Непламенный атомно-абсорбционный метод определения лабильных форм кадмия, свинца, меди, кобальта, никеля [1]

1.1. Сущность метода анализа

В основу настоящей методики положена работа [6], модифицированная в ГОИН [2].

В отличие от указанной работы, в которой в качестве комплексообразователей применяют пирролидиндитиокарбамат аммония и диэтилдитиокарбамат диэтиламмония, в настоящей методике экстрагируют комплексы металлов с диэтилдитиокарбаматом натрия (НДДК), а в качестве органического растворителя вместо фреона применяют тетрахлорметан. Мягкая кислотная обработка пробы перед экстракцией (подкисление до pH = 4) дает основание считать, что этим методом определяются металлы в лабильной форме

[1] Настоящая методика метрологически не аттестована.

и не определяется та их часть, которая связана в прочные комплексы с органическим веществом морских вод.

Экстракционный способ в сочетании с последующей реэкстракцией в азотную кислоту применяют не только для отделения микроколичеств тяжелых металлов от макроколичеств основных солей, но и для концентрирования их в малом объеме, так как обычно концентрации тяжелых металлов в морских водах чрезвычайно низки и составляют единицы, десятки, реже сотни нанограмм на литр.

При соблюдении условий анализа, описанных в методике, и в случае применения атомно-абсорбционного спектрофотометра типа «Перкин — Элмер» минимально определяемые концентрации составляют, мкг/л: свинца — 0,021; кадмия — 0,0015; меди — 0,015; никеля — 0,018 и кобальта — 0,006.

При работе на отечественном атомно-абсорбционном спектрофотометре типа С-112, С-115 по настоящей методике предел обнаружения указанных металлов примерно на порядок выше [5].

С учетом вышеприведенных минимально определяемых концентраций металлов настоящая методика рекомендуется для определения фоновых уровней содержания тяжелых металлов в морских и океанских водах.

1.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с непламенной атомизацией проб и дейтериевым корректором;

батометр пластмассовый или стеклянный, ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;

pH-метр любой марки, например «pH-121» с набором измерительных электродов;

насос вакуумный, типа НВЭ — по ТУ 79 РСФСР 102, или стеклянный водоструйный — по ГОСТ 25336;

фильтровальное устройство, типа ФМ-02 — по ТУ 112.966.249;

колба Бунзена на 1 л — по ТУ 25—11—1173;

фильтры мембранные с диаметром 0,45 мкм, типа «Сынпор» (Чехо-Словакия);

микрошприцы, типа «Эппендорф» на 0,01; 0,02; 0,05 и 0,10 мл;

воронка делительная на 1 л — по ГОСТ 25336;

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

пипетки с делениями на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

флаконы полиэтиленовые на 50 мл — по ТУ 6—19—45;

колонки для ионообменных смол диаметром 45 мм;

цилиндр мерный на 0,25 и 0,5 л — по ГОСТ 1770;

N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, ч. или ч. д. а. — по ГОСТ 8864;

кислота азотная, конц. ос. ч. — по ГОСТ 11125;

углерод четыреххлористый (тетрахлорметан), ос. ч. — по ТУ 6—09—3219;

ионообменные смолы КУ-2 — по ГОСТ 20298 (или другой равноценный) и ЭДЭ-10п — по ГОСТ 13504 (или другой равноценный);

фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;

натр едкий (или кали едкое), х. ч. — по ГОСТ 4328;

натрий хлористый, х. ч. — по ГОСТ 4233;

стандартные образцы для анализа вод СОВ-3 по ГСО 1759 или ГСОРМ-1 по ГСО № 2293 и ГСОРМ-2 по ГСО № 2294;

азот газообразный, ос. ч. — по ГОСТ 9293 или поверочный нулевой газ (ПНГ) — по ТУ 6—21—39.

1.3. Отбор проб

1.3.1. Подготовка оборудования для отбора и фильтрования проб

Пробы морской воды для определения металлов отбирают с помощью пластмассовых или стеклянных батометров, опускаемых с борта судна на неметаллическом тросе, либо на стальном тросе с вплетенным в концевую часть капроновым фалом длиной от 5 до 10 м.

При отборе проб следует избегать попадания в пробу загрязняющих веществ. Поэтому при отборе проб с подповерхностных горизонтов батометр сначала опускают на глубину от 30 до 50 м, тем самым промывая его от возможного загрязнения поверхностной пленкой. Перед использованием батометры промывают 1 %-ным раствором азотной кислоты. Хранят батометры завернутыми в полиэтиленовую пленку. Батометры должны быть снабжены сливными краниками из полимерного материала (винипласт, фторопласт). Флаконы для проб предварительно трижды ополаскивают морской водой.

Мембранные фильтры, используемые для фильтрации, предварительно очищают двукратным кипячением по 20 мин в 1 %-ном растворе азотной кислоты и двукратным кипячением в деионизированной воде. Азотную кислоту берут из расчета 20 мл на 1 фильтр. Фильтры хранят в бюксе с притертой крышкой.

1.3.2. Фильтрация проб морской воды

Отобранные пробы фильтруют через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм, используя фильтровальное устройство ФМ-02. Первую порцию профильтрованной воды (примерно 250 мл) используют для ополаскивания колбы Бунзена, мерного цилиндра и делительной воронки и затем отбрасывают. Для анализа отбирают следующие 500 мл пробы.

1.4. Подготовка к анализу

1.4.1. Методы приготовления реактивов

1. *Раствор азотной кислоты* 1 %-ный готовят растворением 7,1 мл концентрированной азотной кислоты (плотностью 1,4 г/см^3) в 660 мл деионизированной воды. Раствор устойчив длительное время.

2. *Раствор диэтилдитиокарбамата* 2 %-ный готовят растворением 2 г реактива в 0,1 л деионизированной воды.

3. *Ионообменные смолы* готовят, как описано в гл. «Общая растворенная ртуть».

4. *Деионизированную воду* получают, пропуская дистиллированную воду последовательно через анионит и катионит.

1.4.2. Очистка раствора диэтилдитиокарбамата натрия

Подготовленный раствор НДДК фильтруют через бумажный фильтр в делительную воронку, добавляют в нее 10 мл тетрахлорметана и энергично встряхивают. Экстракцию проводят трижды, причем последняя порция тетрахлорметана контролируется на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Раствор диэтилдитиокарбамата натрия устойчив непродолжительное время, поэтому не рекомендуется готовить сразу большие объемы комплексообразователя.

1.4.3. Подготовка посуды

Всю посуду, применяемую в анализе, моют следующим образом. Удаляют жировые пятна, промывают концентрированной азотной кислотой, ополаскивают несколько раз деионизированной водой. Смывные воды контролируют на содержание металлов на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Анализ должен показать отсутствие металлов. Посуда для хранения реэкстрактов готовится к анализу и проверяется на чистоту в береговой лаборатории.

1.5. Проведение анализа

1.5.1. Схема проведения анализа

Фильтрованную морскую воду подкисляют разбавленной азотной кислотой (1 : 1) до pH = 4,0 (контроль на pH-метре). 500 мл подкисленной пробы помещают в делительную воронку, в которую вносят 3 мл 2 %-ного раствора НДДК и 20 мл тетрахлорметана. Смесь энергично встряхивают 3 мин; после разделения фаз органический слой сливают в полиэтиленовые флаконы; к водной фазе добавляют 10 мл тетрахлорметана и экстракцию повторяют в течение 1 мин. Органические фазы объединяют. Для разрушения комплексных соединений металлов с НДДК органическую фазу

встряхивают в течение 30 с с 0,2 мл концентрированной азотной кислоты и оставляют стоять 5 мин. Затем во флаконы добавляют 4,8 мл деионизированной воды и повторно встряхивают смесь 30 с. В таком виде пробу можно хранить при пониженной температуре (в холодильнике) не менее 3 мес. Анализу подвергают верхний азотнокислый слой (реэкстракт) без отделения или с отделением от органической фазы.

1.5.2. Холостое определение

Одновременно с обработкой проб проводят холостой опыт. Для этого к оставшейся после экстракции в делительной воронке морской воде добавляют то количество разбавленной азотной кислоты (1 : 1), которое пошло на подкисление пробы до pH = 4,0, а также 3 мл 2 %-ного раствора НДДК, 30 мл тетрахлорметана и смесь встряхивают 3 мин. После разделения фаз органический слой сливают в полиэтиленовый флакон и затем проводят реэкстракцию, как описано выше. Опыт показывает, что дополнительное введение кислоты в морскую воду практически не приводит к изменению pH по сравнению с определенным перед первой экстракцией значением. Это связано с тем, что водный раствор НДДК имеет щелочную реакцию и в процессе первой экстракции повышает pH подкисленной пробы воды.

Холостой опыт проводят не менее трех раз, а также каждый раз при замене одного или нескольких реактивов.

1.6. Подготовка средств измерений к работе

1.6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

1) Приготовление смешанного промежуточного стандартного раствора металлов

Смешанный промежуточный стандартный раствор металлов готовят разбавлением стандартных образцов СОВ-3 следующим образом.

В мерную колбу на 1 л отбирают 1 мл стандартного образца СОВ-3, подкисляют 20 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой. 1 мл смешанного промежуточного стандартного раствора содержит по 1 мкг кадмия, меди, кобальта, никеля и 4 мкг свинца.

2) Приготовление рабочих градуировочных растворов металлов

В мерные колбы на 0,1 л отбирают 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 и 10,0 мл смешанного промежуточного стандартного раствора, подкисляют каждый раствор 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой (табл. 31).

Одновременно проводят проверку на чистоту деионизированной воды. Для этого в мерную колбу на 0,1 л вносят 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной

Таблица 31

Концентрация металлов в градуировочных растворах, мкг/л

Металл	Объем смешанного стандартного раствора, мл							
	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	10,0
Кадмий	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
Свинец	4,0	20,0	40,0	80,0	120,0	160,0	200,0	400,0
Медь	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
Кобальт	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
Никель	1,0	5,0	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	100,0
№ пп. раствора	1	2	3	4	5	6	7	8

водой. Полученная величина абсорбции соответствует поправке на загрязненность деионизированной воды.

1.6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочные растворы анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре с графитовой кюветой. Для определения кадмия, меди и свинца в графитовую кювету вводят по 20 мкл соответствующих градуировочных растворов и по 50 мкл для определения никеля и кобальта (табл. 32).

Таблица 32

Масса металлов в градуировочных растворах, вводимых в графитовую кювету спектрофотометра

Металл	Объем градуировочного раствора, мкл	Масса металла, нг							
Кадмий	20	0,02	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
Медь	20	0,02	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
Свинец	20	0,08	0,40	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	8,00
Кобальт	50	0,05	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
Никель	50	0,05	0,25	0,50	1,00	1,50	2,00	2,50	5,00
№ пп. раствора		1	2	3	4	5	6	7	8

Градуировочные графики строят по разности абсорбций градуировочных растворов и поправки на загрязненность деионизированной воды в координатах «абсорбция — масса металла в 20 (50) мкл».

1.6.3. Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Включение, настройка прибора, юстировка лампы и графитового атомизатора производится согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

1.7. Выполнение измерений

Анализ ведут в режиме абсорбции. Анализируемые реэкстракты вводят в графитовую кювету спектрофотометра с помощью микрошприца (типа «Эппендорф»). Основные параметры атомно-абсорбционного анализа металлов в реэкстрактах с применением прибора «Перкин — Элмер», модель 503, приведены в табл. 33.

Таблица 33

Основные физические параметры атомно-абсорбционного анализа токсичных металлов

Параметры	Металл				
	Кадмий	Свинец	Медь	Кобальт	Никель
Температура, °С					
сушки	100	100	100	100	100
обжига	300	700	900	1100	1200
атомизации	1900	2100	2550	2600	2650
прогрева	2650	2650	2650	2650	2650
Время, с					
сушки	45	45	45	60	60
обжига	25	25	25	25	25
атомизации	10	10	10	10	15
прогрева	5	5	5	5	5
Длина волны, нм	228,8	283,3	324,7	240,7	232,0
Ширина щели, нм	0,7	0,7	0,7	0,2	0,2
Объем образца, мкл	20	20	20	50	50

При использовании других приборов оптимальные температурно-временны́е режимы анализа могут несколько отличаться.

1.8. Обработка результатов

По разности абсорбции анализируемой и холостой пробы находят по градуировочному графику массу металла (нг) в 20 (50) мкл реэкстракта и далее расчетным путем определяют концентрацию металла в пробе воды (см. пример).

Пример. Допустим, что по градуировочному графику найдено: в 20 мкл (0,02 мл) реэкстракта содержится 10 нг свинца. Общее количество реэкстракта 5 мл, объем пробы морской воды 500 мл. Концентрация свинца в пробе составляет

$$\frac{10 \text{ нг} \cdot 5 \text{ мл}}{0{,}02 \text{ мл} \cdot 500 \text{ мл}} = 5 \text{ нг/мл, или } 5 \text{ мкг/л.}$$

2. Непламенный атомно-абсорбционный метод определения общего содержания тяжелых металлов в растворенном состоянии

2.1. Сущность метода анализа

Метод заключается в разложении металлорганических соединений кипячением пробы с соляной кислотой и персульфатом аммония с последующей нейтрализацией пробы, экстракции комплексов металлов с диэтилдитиокарбаматом натрия (НДДК) в тетрахлорметан, реэкстракции в кислый раствор и окончательном определении их содержания методом непламенной атомно-абсорбционной спектрофотометрии. Жесткая обработка проб воды окислителями в кислой среде особенно необходима при анализе распресненных и прибрежных вод, где содержание растворенных гуминовых веществ особенно высоко.

Настоящая методика может быть рекомендована для определения общего содержания тяжелых металлов в прибрежных распресненных водах.

2.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с непламенной атомизацией проб и дейтериевым корректором;

фильтровальное устройство, типа ФМ-02 — по ТУ 1 Г2.966.249;

электроплитка с закрытой спиралью, ПЭК-800/3 — по ТУ 92—208;

фильтры мембранные, типа «Сынпор», диаметром 60 мм, с размером пор 0,45 мкм;

колбы мерные на 0,1; 1 и 2 л — по ГОСТ 1770;

воронки делительные на 0,5 л — по ГОСТ 8613;

пипетки с делениями на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;

цилиндры мерные на 0,05; 0,25 и 0,5 л — по ГОСТ 1770;

колба Бунзена на 1 л — по ГОСТ 6514;

холодильники обратные с внутренним охлаждением со шлифом КШ 29, типа ХСВО-КШ — по ГОСТ 9499;

колбы круглодонные со шлифом КШ 29 на 0,5 и 1 л — по ГОСТ 10394;

флаконы полиэтиленовые на 50 мл — по ТУ 6—19—45;

водоструйный стеклянный вакуумный насос — по ГОСТ 25336 или насос вакуумный, типа НВЭ — по ТУ 79 РСФСР 102;

стандартные образцы для анализа вод, СОВ-3, ГСО 1759;

N,N-диэтилдитиокарбамат натрия, ч. д. а. — по ГОСТ 8864;

углерод четыреххлористый (тетрахлорметан), ос. ч. — по ТУ 6—09—3219;

кислота азотная, ос. ч. — по ГОСТ 11125;

кислота соляная, ос. ч. — по ГОСТ 14261;
кислота уксусная, ос. ч. — по ГОСТ 18270;
аммиак водный, ос. ч. — по ТУ 6—09—19—91;
аммоний надсернокислый, х. ч. — по ГОСТ 20478;
вода, ос. ч. — по ТУ 6—09—2502;
азот газообразный, ос. ч. — по МРТУ 6—02—375 или азот нулевой, поверочный — по ТУ 6—21—39.

2.3. Отбор проб

2.3.1. Подготовка оборудования для отбора и фильтрования проб

Отбор проб производится согласно п. 1.3.1.

2.3.2. Фильтрация проб морской воды

Фильтрацию проб осуществляют согласно п. 1.3.2.

2.3.3. Консервация проб

Профильтрованные пробы подкисляют концентрированной соляной кислотой из расчета 10 мл кислоты на 1 л пробы. Соляная кислота в настоящей методике играет роль не только консерванта, но и участвует в последующем разрушении растворенного органического вещества в процессе кипячения с персульфатом аммония.

2.3.4. Хранение проб

Подкисленные пробы в полиэтиленовых флаконах упаковывают в полиэтиленовые мешки и хранят в неметаллических контейнерах. Подкисленные пробы можно хранить неограниченное время при условии полной герметичности флаконов.

2.4. Подготовка к анализу

2.4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

1. Ацетатный буферный раствор, pH = 4

Сливают вместе 480 мл концентрированной уксусной кислоты, 545 мл 25 %-ного раствора аммиака и раствор разбавляют до 1,8—1,9 л деионизированной водой. Добавляют уксусную кислоту и устанавливают pH = 4 (контроль на pH-метре), после чего объем раствора доводят водой до 2 л в мерной колбе.

2. 2 %-ный раствор диэтилдитиокарбамата натрия (НДДК)

Раствор диэтилдитиокарбамата натрия готовят согласно п. 1.4.1 (2).

2.4.2. Очистка ацетатного буферного раствора

Очистку ацетатного буферного раствора проводят следующим образом: к 0,5 л буферного раствора прибавляют 3 мл 2 %-ного раствора НДДК, 20 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют 3 мин. После отстаивания органический слой сливают. Экстракцию повторяют еще 2—3 раза с новыми порциями растворителя. Очищенный буферный раствор можно хранить в полиэтиленовой посуде с завинчивающейся крышкой длительное время.

2.4.3. Очистка раствора диэтилдитиокарбамата натрия

Очистку осуществляют согласно п. 1.4.2.

2.4.4. Подготовка посуды

Посуду очищают и моют согласно п. 1.4.3.

2.5. Проведение анализа

2.5.1. Схема проведения анализа

Профильтрованную пробу объемом 200 мл (500 мл для вод океанов и открытых районов морей) помещают в круглодонную термостойкую колбу объемом 500 мл с обратным холодильником, добавляют персульфат аммония из расчета 2 г персульфата аммония на 1 л пробы. Пробу в колбе нагревают до кипения и затем кипятят 30 мин. После охлаждения пробу переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, раствором аммиака устанавливают pH $\approx$ 4, добавляют 5 мл ацетатного буферного раствора, 3 мл 2 %-ного раствора НДДК и 20 мл тетрахлорметана. Проводят экстракцию в течение 3 мин. После разделения слоев (через 5—10 мин) органический слой сливают в полиэтиленовый флакон. Повторяют экстракцию с 10 мл тетрахлорметана в течение 1 мин. Органические фазы объединяют, добавляют 0,2 мл концентрированной азотной кислоты и проводят реэкстракцию (30 с). Через 10 мин после реэкстракции к реэкстракту добавляют 4,8 мл деионизированной воды. Анализу подвергается верхний азотнокислый слой (реэкстракт) без его отделения или с отделением от органической фазы.

2.5.2. Холостое определение

Одновременно с обработкой проб проводят «холостой» опыт. Для этого 5 мл конц. соляной кислоты и 0,1 г персульфата аммония кипятят в колбе с обратным холодильником, охлаждают, нейтрализуют раствором аммиака до pH = 4, добавляют 5 мл ацетатного буфера, 3 мл 2 %-ного раствора НДДК, 30 мл CCl_4 и смесь энергично встряхивают 3 мин. После разделения органический

слой сливают в полиэтиленовый флакон и проводят реэкстракцию (см. выше). Холостой опыт проводят не менее трех раз, а также каждый раз при замене одного или нескольких реактивов.

2.6. Подготовка средств измерений к работе

2.6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основными стандартными растворами служат стандартные образцы для анализа вод СОВ-3, разработанные Физико-химическим институтом АН Украины и Екатеринбургским филиалом ВНИИМ им. Д. И. Менделеева.

Смешанный промежуточный стандартный раствор и рабочие градуировочные растворы готовят согласно п. 1.6.1.

2.6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Приготовленные градуировочные растворы анализируют не менее трех раз на содержание каждого металла. Для определения кадмия, меди, свинца в графитовую кювету атомизатора вводят по 20 мкл соответствующих градуировочных растворов, а при определении кобальта и никеля — по 100 мкл. По полученным значениям абсорбции (среднее из трех значений), после вычитания абсорбции холостой пробы, строят градуировочные графики в координатах «абсорбция — масса металла в 20 (100) мкл». Значения массы металлов в 20 (100) мкл представлено в табл. 34.

Таблица 34

Масса металлов в градуировочных растворах, вводимых в графитовую кювету спектрофотометра

Металл	Объем градуировочного раствора, мкл	Масса металла, нг							
Кадмий	20	0,02	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
Медь	20	0,02	0,10	0,20	0,40	0,60	0,80	1,00	2,00
Свинец	20	0,08	0,40	0,80	1,60	2,40	3,20	4,00	8,00
Кобальт	100	0,10	0,50	1 00	2,00	3,00	4,00	5,00	10,00
Никель	100	0,10	0,50	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	10,00

2.7. Выполнение измерений

Анализ ведут в режиме абсорбции. Анализируемые реэкстракты вводят в графитовую кювету спектрофотометра с помощью микрошприцов Эппендорфа. Основные параметры атомно-абсорбционного анализа металлов в реэкстрактах с применением прибора «Перкин — Элмер», модель 503, см. п. 1.7.

При использовании других приборов оптимальные температурно-временные режимы анализа могут несколько отличаться.

2.8. Обработка результатов

2.8.1. Вычисление результатов измерений

По разности абсорбции анализируемой и холостой пробы находят по градуировочному графику массу металла (нг) в 20 (100) мкл реэкстракта. Расчет производится по формуле

$$C_i = \frac{CV_{р.э}}{V_{ал}V_{пр}},$$

где C_i — концентрация металла в анализируемой пробе, мкг/л; C — масса металла по градуировочному графику, нг; $V_{р.э}$ — объем реэкстракта, мл; $V_{ал}$ — объем впрыскиваемой аликвоты (0,02 или 0,1 мл); $V_{пр}$ — объем проанализированной пробы, мл.

2.8.2. Числовые значения показателей погрешности

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 1 по 31 октября 1986 г. (табл. 35), настоящая методика определения общего содержания тяжелых металлов в растворенном состоянии в морской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 35

Результаты метрологической аттестации

Определяемый металл	Диапазон концентраций тяжелых металлов в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
Медь	3,6—5,6	1,46	17	17,3
Кадмий	0,1—1,3	11,9	17	21,2
Свинец	0,1—0,6	12,4	17	21,5
Никель	1,1—2,7	2,39	17	17,5
Кобальт	0,1—0,18	10,2	17	20,3

3. Непламенный атомно-абсорбционный метод определения общего содержания растворенных железа, марганца и хрома

3.1. Сущность метода анализа

Метод основан на прямом анализе проб морской воды (в случае железа — с предварительным разбавлением) на атомно-абсорбционном спектрофотометре с непламенной атомизацией.

Определению железа, марганца и хрома мешают хлориды щелочных и щелочно-земельных металлов, составляющие матрицу проб и являющиеся макрокомпонентами по отношению к определяемым элементам. Мешающее влияние этих солей проявляется на стадии атомизации пробы и сводится к возникновению неселективного поглощения света. Для устранения влияния матрицы необходимо проводить селективное удаление макрокомпонентов на этапе озоления. Для облегчения удаления матрицы в анализе используют морскую воду, подкисленную азотной кислотой. Образовавшиеся нитраты щелочных и щелочно-земельных металлов удаляются при более низкой температуре, чем хлориды. Кроме того, при определении железа, вследствие его высоких концентраций применяют способ предварительного разбавления проб деионизированной водой.

Минимально определяемые концентрации составляют: хрома — 0,8 мкг/л, марганца — 0,2 мкг/л и железа — 2 мкг/л.

3.2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с непламенной атомизацией проб и дейтериевым корректором;

батометр пластмассовый или стеклянный, ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;

насос вакуумный, типа НВЭ — по ТУ 79 РСФСР 102, или стеклянный водоструйный — по ГОСТ 25336;

фильтровальное устройство, типа ФМ-02 — по ТУ 1Г2.966,249;

фильтры мембранные, типа «Сынпор», Чехо-Словакия;

микрошприцы, типа «Эппендорф», на 0,01; 0,02; 0,05 и 0,10 мл;

колба Бунзена — по ТУ 25—11—1173;

колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, вместимостью 25; 50 и 100 мл — по ГОСТ 1770;

пипетки 2-го класса точности, исполнения 4, вместимостью 2 мл; исполнения 6, вместимостью 5 мл — по ГОСТ 20292;

флаконы полиэтиленовые с крышками, вместимостью 0,1 и 0,5 л — по ТУ 6—19—45;

ампулы (флаконы) полиэтиленовые с крышками, вместимостью 5 мл;

кислота азотная, ос. ч. — по ГОСТ 11125;

вода деионизированная, ос. ч. — по ТУ 6—09—2502;

стандартные образцы растворов металлов, типа ГСОРМ-1 — по ГСО № 2293 и ГСОРМ-2 — по ГСО № 2294;

азот газообразный, ос. ч. — по ГОСТ 9293 или поверочный нулевой газ (ПНГ) — по ТУ 6—21—39.

3.3. Отбор проб

3.3.1. Подготовка оборудования для отбора и фильтрования проб

Пробы морской воды для определения металлов отбирают согласно п. 1.3.1.

3.3.2. Фильтрация проб морской воды

Отобранные пробы фильтруют через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм, используя фильтровальное устройство ФМ-02. Первую порцию профильтрованной воды (примерно 250 мл) используют для ополаскивания колбы Бунзена и флаконов для хранения проб и затем отбрасывают. Для анализа отбирают следующие 100 мл пробы.

3.3.3. Консервация проб

Профильтрованные пробы подкисляют концентрированной азотной кислотой из расчета 5 мл кислоты на 1 л пробы так, чтобы после подкисления pH пробы составлял 1—2.

3.3.4. Хранение проб

Подкисленные пробы в полиэтиленовых флаконах упаковывают в полиэтиленовые мешки и хранят в неметаллических контейнерах. Подкисленные пробы можно хранить неограниченное время при условии полной герметичности флаконов.

3.4. Подготовка к анализу

3.4.1. Приготовление реактивов для проведения анализа

Раствор азотной кислоты 1 %-ный готовят растворением 7,1 мл концентрированной азотной кислоты плотностью 1,4 г/см^3 в 660 мл деионизированной воды. Раствор устойчив длительное время.

3.4.2. Подготовка посуды

Всю посуду, применяемую для анализа, моют концентрированной азотной кислотой и ополаскивают несколько раз деионизированной водой. Смывные воды контролируют на содержание металлов на атомно-абсорбционном спекрофотометре. Анализ должен показать отсутствие металлов.

3.5. Проведение анализа

3.5.1. Схема проведения анализа

Перед анализом пробу воды делят на две части: в одной из них определяют марганец и хром, а в другой — железо. Такой подход к анализу обусловлен тем, что для определения железа необходимо снизить его концентрацию в пробе.

Для определения марганца и хрома в пять ампул отбирают по 2 мл подкисленной пробы морской воды. К четырем аликвотам пробы добавляют 0,01; 0,02; 0,05 и 0,10 мл промежуточного стандартного раствора марганца и хрома. В результате получают растворы с концентрациями соответственно 1,0; 2,0; 4,9 и 9,5 мкг/л марганца и хрома.

Для определения железа в четыре ампулы отбирают по 1 мл пробы, добавляют к каждой аликвоте по 1 мл деионизированной воды и к трем аликвотам разбавленной пробы добавляют 0,02; 0,05 и 0,10 мл промежуточного стандартного раствора железа. В результате получают растворы с концентрацией 4,0; 9,8 и 19,0 мкг/л железа. Подготовленные пробы анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре не менее трех раз. Концентрацию металлов определяют по градуировочному графику, который строится для каждой пробы по каждому металлу в координатах «абсорбция — концентрация, мкг/л».

3.6. Подготовка средств измерений к работе

3.6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

1. Приготовление промежуточного стандартного раствора железа.

В мерную колбу на 50 мл вносят 0,02 мл стандартного раствора ГСОРМ-2 с концентрацией железа 1 мг/мл, подкисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой. 1 мл этого раствора содержит 0,4 мкг железа.

2. Приготовление промежуточного стандартного раствора марганца

В мерную колбу на 50 мл вносят 0,01 мл стандартного раствора ГСОРМ-1 с концентрацией марганца 1 мг/мл, подкисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой. 1 мл этого раствора содержит 0,2 мкг марганца.

3. Приготовление промежуточного стандартного раствора хрома

В мерную колбу на 50 мл вносят 0,01 мл стандартного раствора ГСОРМ-2 с концентрацией хрома 1 мг/мл, подкисляют 1 мл концентрированной азотной кислоты и доводят до метки деионизированной водой. 1 мл этого раствора содержит 0,2 мкг хрома.

3.6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочный график строят по средним измеренным значениям атомной абсорбции для каждой пробы по каждому металлу в координатах «атомная абсорбция — концентрация металла, мкг/л».

3.6.3. Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Включение, настройка прибора, юстировка лампы и графитового атомизатора производится согласно инструкции, прилагаемой к прибору.

3.7. Выполнение измерений

Анализ проб ведут в режиме абсорбции. Анализируемые пробы вводят в графитовый атомизатор с помощью микрошприца. Определение марганца и хрома ведут в режиме прекращения подачи газа (азота) в графитовую кювету на этапе атомизации. Определение железа — при непрерывной подаче газа в атомизатор. Основные рабочие параметры прибора представлены в табл. 36.

Таблица 36

Рабочие параметры атомно-абсорбционного анализа металлов

Определяемый элемент	Объем аликвоты мл	Длина волны, нм	Ширина щели, нм	Высушивание *		Озоление *		Атомизация *	
				температура, °С	время, с	температура, °С	время, с	температура, °С	время, с
Марганец	0,05	279,5	0,7	150	90	1300	90	2660	10
Железо	0,02	248,3	0,2	150	90	1200	60	2600	10
Хром	0,05	357,9	0,7	150	90	1300	90	2660	10

* Приведены рабочие параметры атомно-абсорбционного спектрофотометра фирмы «Перкин—Элмер», модель 503, производство США.

3.8. Обработка результатов

3.8.1. Математическая обработка результатов измерений

По измеренному значению атомной абсорбции с помощью градуировочного графика находят концентрации железа, марганца и хрома в пробе морской воды.

3.8.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 20.12.89 г. (табл. 37) настоящая методика определения общего

Таблица 37

Результаты метрологической аттестации МВИ

Элемент	Диапазон концентрации, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, (Δ), %
Марганец	0,4—1,0	6,0	19,0	21,0
	1,1—9,5	5,9	12,0	13,9
Хром	1,6—3,2	8,1	16,3	18,8
	3,3—8,0	2,0	4,2	4,9
Железо	4,0—8,0	7,3	14,5	17,1
	8,1—10,0	4,2	14,0	15,8
	10,1—20,0	2,8	7,6	9,2

содержания растворенных железа, марганца и хрома допущена к применению в организациях Росгидромета.

4. Требования к квалификации аналитика

Атомно-абсорбционный анализ может выполнять высококвалифицированный химик-аналитик, знакомый с правилами эксплуатации приборов, применяемых в данной методике.

5. Нормы затрат рабочего времени на анализ

5.1. Определение лабильных форм кадмия, свинца, меди, кобальта, никеля

Для анализа 10 проб требуется 33 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;
на пробоподготовку (фильтрация) — 3 чел.-ч;
на приготовление стандартных растворов — 2,5 чел.-ч;
на подготовку посуды, фильтров — 5 чел.-ч;
на приготовление реактивов и их очистку — 5 чел.-ч;
на построение градуировочных графиков — 2 чел.-ч;
на подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе — 4 чел.-ч;
на химическую обработку проб (экстракция, реэкстракция) — 8 чел.-ч;
на выполнение измерений — 3 чел.-ч.

5.2. Определение общего содержания тяжелых металлов в растворенной фазе

Для анализа 10 проб требуется 38 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;
на пробоподготовку (фильтрация, подкисление) — 3 чел.-ч;

на приготовление стандартных растворов — 2,5 чел.ч;
на подготовку посуды, фильтров — 5 чел.-ч;
на приготовление реактивов и их очистку — 6 чел.-ч;
на построение градуировочных графиков — 2 чел.-ч;
на подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе — 4 чел.-ч;
на выполнение измерений — 3 чел.-ч;
на химическую обработку проб (кипячение с окислением, нейтрализация, экстракция, реэкстракция) — 12 чел.-ч.

5.3. Определение общего содержания растворенных железа, марганца и хрома

Для анализа 10 проб требуется 11,5 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;
на пробоподготовку (фильтрация, подкисление) — 3,0 чел.-ч;
на подготовку посуды, фильтров — 3,0 чел.-ч;
на подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе — 2,0 чел.-ч;
на построение градуировочных графиков — 1,0 чел.-ч;
на выполнение измерений — 2,0 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамонтова С. А., Пчелинцева Н. Ф. Экстракционно-атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в природных водах, взвесях и осадках. — Журнал аналитической химии, 1979, т. 34, № 11, с. 2231—2235.
2. Методические указания по определению токсичных загрязняющих веществ в морской воде на фоновом уровне, № 45. — М.: Гидрометеоиздат, 1982, с. 5—11.
3. Определение общего содержания железа, марганца и хрома в растворенном состоянии в морской воде. Методические указания. РД 52.10.241—90. — М.: Госкомгидромет, 1990. — 11 с.
4. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977, с. 166—175.
5. Сокольская Н. Н., Плетнева Т. И., Чупахин М. С. Аналитические характеристики атомно-абсорбционного спектрофотометра С-112 с непламенным агомизатором. — Журнал аналитической химии, 1979, т. 34, № 4, с. 818—819.
6. Danielsson L.-G., Magnusson B., Westerlund S. An improved metal extraction procedure for the determination of trace metals in sea water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. — Anal. Chim. Acta, 1978, v. 98, p. 47—57.

ОБЩАЯ РАСТВОРЕННАЯ РТУТЬ

Методика позволяет определять общую растворенную ртуть в морских и распресненных водах и предназначена для проведения мониторинга этих вод. Она позволяет определять ртуть с пределом обнаружения 15 нг/л. Диапазон измеряемых кон-

центраций общей растворенной ртути равен 15—150 нг/л. Анализу не мешают никакие ионы или соединения, обычно присутствующие в морской воде.

В морской воде растворенная ртуть всегда присутствует в различных физико-химических и химических формах [2]. Поэтому для нахождения ее общего содержания в морской воде все эти формы необходимо перевести в растворенную неорганическую (ионную) форму ртути, способы определения которой хорошо разработаны, в частности, методом непламенной атомной абсорбции. Обычно это превращение осуществляют в кислой среде с помощью сильных окислителей, таких, как перманганат калия, персульфат калия, бром и др., в различных сочетаниях и режимах обработки [1, 3, 4].

1. Сущность метода анализа

Сущность методики заключается в том, что в профильтрованной через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм и подкисленной пробе морской воды разрушают все растворенные формы ртути до ионов с помощью перманганата калия и персульфата калия при нагревании. Ионы ртути восстанавливают двухлористым оловом до металлической ртути, которую концентрируют выдуванием потоком очищенного воздуха в поглотительную ловушку с азотнокислым раствором перманганата калия, окисляющим металлическую ртуть. Ловушку подсоединяют к ртутному анализатору, удаляют окислитель гидроксиламином, а ионы ртути восстанавливают двухлористым оловом до металлической ртути. Ртутные пары выдувают в газовую кювету анализатора, где они поглощают УФ-излучение с длиной волны 253,7 нм, изменение интенсивности которого пропорционально концентрации ртути.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

ртутный анализатор МАС-50 фирмы «Перкин — Элмер» (США);

батометр, например ГР-18 — по ТУ 25—04—2507;

микрокомпрессор АЭН-1 «Скалярий» (для аквариумов) — по ТУ 16—539,630;

насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 10696, или пластмассовый КМ—1230 — по ТУ 64—1—861, или механический комовского типа НВК;

штатив лабораторный с зажимами и кольцами ШЛ — по ТУ 64—1—707;

плитка электрическая бытовая ПЭК—800/3 — по ТУ 92—208;

колбы Бунзена на 0,5 и 1,0 л — по ТУ 25—11—1173;
воронка пластмассовая с крышкой типа воронки Бюхнера;
фильтры мембранные типа «Сынпор» (Чехо-Словакия), диаметром 60 мм и размером пор 0,45 мкм;
реакционный сосуд на 0,75 л (рис. 23);

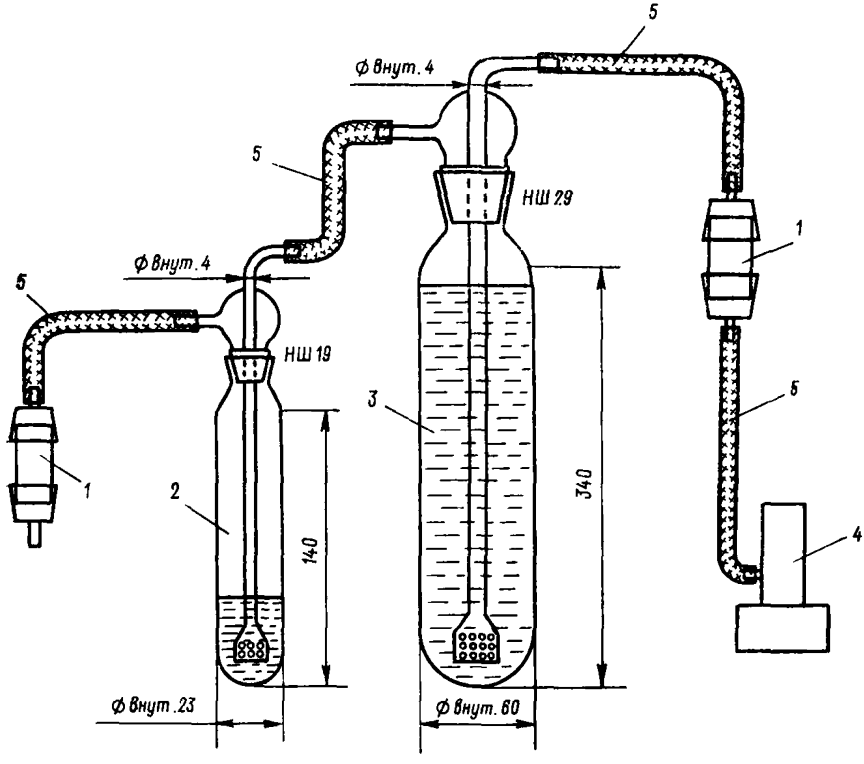


Рис. 23. Схема прибора для концентрирования ртути из пробы морской воды.

1 — скрубберы; *2* — поглотительная ловушка; *3* — реакционный сосуд; *4* — микрокомпрессор; *5* — шланги

поглотительная ловушка на 50 мл (см. рис. 23);
колбы мерные на 0,1; 0,5 и 1,0 л — по ГОСТ 1770;
цилиндры мерные на 0,1; 0,5 и 1,0 л — по ГОСТ 1770;
пипетки градуировочные на 1; 2; 5 и 10 мл — по ГОСТ 20292;
пипетки на 5; 15 и 20 мл — по ГОСТ 20292;
колбы плоскодонные на 0,5 л с НШ 29,0 — по ГОСТ 10394;
стакан химический на 0,4—0,6 л — по ГОСТ 10394;
склянки с притертыми пробками на 0,5 и 1,0 л;
колонки ионообменные (длина рабочей части 0,6 м, диаметр внутренний 4 см);
бутыль с притертой пробкой на 5—10 л;
бюксы низкие диаметром 80 мм — по ГОСТ 7148;

стеклянный фильтр № 2;
стекла часовые;
трубки хлоркальциевые — по ГОСТ 9964;
вата стеклянная;
пробки стеклянные с НШ 29,0 — по ОСТ 25—79;
скрубберы пластмассовые (от ртутного анализатора);
трубка полихлорвиниловая (с внутренним диаметром 4—6 мм) — по ТУ 64—1—2813;
сита лабораторные КСИ — по ТУ 25—06—1250;
картон асбестовый — по ГОСТ 2850;
пинцет пластмассовый;
кислота азотная, конц., ос. ч. — по ГОСТ 11125;
кислота соляная, конц., ос. ч. — по ГОСТ 14261;
натрий хлористый, ос. ч. — по ТУ 6—09—3658;
натрия гидроксид, ос. ч. — по ОСТ 6—01—302;
калий роданистый, х. ч. — по ГОСТ 4139;
калий двухромовокислый (калий бихромат), х. ч. — по ГОСТ 4220;
калий надсернокислый (калий персульфат), ч. д. а. — по ГОСТ 4146;
калий марганцевокислый (калий перманганат), х. ч. — по ГОСТ 20490;
смола ионообменная КУ-2-8 — по ГОСТ 20298;
смола ионообменная АВ-17-2 (или ЭДЭ-10п) — по ГОСТ 20301;
индикаторная бумага (универсальная pH = 1... 10);
активный уголь БАУ — по ГОСТ 6217.

Из перечисленных ниже реактивов для анализа необходимо применять только те, которые приложены к ртутному анализатору МАС-50:

основной стандартный раствор азотнокислой ртути, содержащий в 1 мл 1,0 мг ртути;
гидроксиламин солянокислый, 1,5 %-ный раствор;
олово двухлористое, 10 %-ный раствор.

3. Отбор проб

Пробы морской воды отбирают пластмассовым батометром. Сразу же после отбора пробу необходимо профильтровать через очищенный мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм.

Если не предполагается немедленно после фильтрования анализировать пробу на ртуть, то фильтрат следует законсервировать, для чего его переливают в стеклянную емкость и добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты на каждые 0,5 л пробы и закрывают хорошо пришлифованной пробкой. При солености воды меньше 15 ‰ в пробу дополнительно вносят 1 мл 5 %-ного раствора бихромата калия.

Стеклянные емкости с законсервированными пробами следует хранить и перевозить в закрытых деревянных или пластмассовых ящиках.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Поглотительный раствор* (0,1 %-ный раствор перманганата калия в 5 %-ной азотной кислоте) готовят разбавлением 10 мл 5 %-ного раствора перманганата калия в 5 %-ной азотной кислоте в мерной колбе на 500 мл с доведением раствора до метки. Его следует хранить в склянке из темного стекла в холодильнике. Он устойчив не более 3 сут.

4.1.2. *Консервирующий реагент 1* готовят растворением 4 г бихромата калия в 1 л 5 %-ной азотной кислоты. Он устойчив не менее месяца при хранении в темноте.

4.1.3. *Консервирующий реагент 2* готовят разбавлением 5 мл консервирующего реагента 15 %-ной азотной кислотой в мерной колбе на 100 мл до метки. Он устойчив не менее месяца при хранении в темноте.

4.1.4. *Азотную кислоту*, 5 %-ный раствор, готовят смешением 38,4 мл концентрированной азотной кислоты и безртутной воды в мерной колбе на 500 мл с доведением раствора до метки.

4.1.5. *Азотную кислоту*, 1 %-ный раствор, готовят смешением 7,7 мл концентрированной азотной кислоты и безртутной воды в мерной колбе на 500 мл с доведением раствора до метки.

4.1.6. *Калий надсернокислый*, 4 %-ный раствор, готовят растворением 4 г соли в 96 мл безртутной воды.

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

4.1.8. *Натрия гидроксид*, 2 %-ный и 4 %-ный растворы, готовят растворением 2 и 4 г щелочи в 98 и 96 мл безртутной воды соответственно.

4.1.9. *Соляную кислоту*, раствор концентрацией 2 моль/л готовят смешением 165 мл концентрированной соляной кислоты и безртутной воды в мерной колбе на 1000 мл с доведением раствора до метки.

4.2. Очистка мембранных фильтров

В химический стакан на каждые 10 фильтров приливают 150 мл 1 %-ной азотной кислоты. Закрывают его часовым стеклом, ставят на электроплитку, покрытую асбестовой тканью, и нагревают при слабом кипении раствора в течение часа. После охлаждения до комнатной температуры кислоту сливают. Очищенные фильтры можно хранить в течение нескольких недель в бюксах с хорошо притертыми крышками в свежей порции 1 %-ной азотной кислоты.

4.3. Очистка реактивов и воды

Безртутную воду получают пропусканием дистиллированной воды через две последовательно соединенные колонки с ионообменными смолами КУ-2—8 и АВ-17—2 (или ЭДЭ-10п) со скоростью не более 60 капель в минуту. Система должна быть защищена от возможного попадания в безртутную воду загрязняющих веществ из воздуха лабораторного помещения, для чего на бутыли как с неочищенной дистиллированной водой, так и с очищенной безртутной водой надевают пробки, в которые вставлены хлоркальциевые трубки, наполненные активным углем.

Смолу катионообменную КУ-2—8 просеивают на ситах, отбирают фракцию с размером зерен 0,25—0,50 мм и выдерживают ее 20 ч в мерном цилиндре или химическом стакане, наполненном насыщенным раствором хлористого натрия. Этой смолой заполняют колонку и отмывают от пыли и осколков зерен пропусканием дистиллированной воды снизу вверх с такой скоростью, чтобы смола находилась во взвешенном состоянии. Отмывку прекращают при отсутствии в промывных водах взвешенных частиц. Затем смолу промывают дистиллированной водой сверху вниз до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге.

Смолу анионообменную АВ-17—2 обрабатывают так же, как и катионит КУ-2—8, до заполнения ею колонки. Затем ее промывают 2 %-ным раствором гидроксида натрия до бесцветной окраски вытекающего раствора, дистиллированной водой в объемном отношении к смоле 10 : 1 и соляной кислотой концентрацией 2 моль/л до исчезновения в вытекающем растворе ионов Fe^{3+}, в присутствии которых при добавлении к 50 мл элюента 5 мл 10 %-ного раствора роданида калия он окрашивается в красный цвет. Анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге. Растворы пропускают через смолу снизу вверх. Анионит хранят в безртутной воде в склянке с притертой пробкой.

Смолу ЭДЭ-10п обрабатывают так же, как анионит АВ-17—2, только после удаления ионов железа соляной кислотой через нее пропускают 0,5 л 4 %-ного раствора гидроокиси натрия на каждые 40 мл смолы для перевода ее в OH^--форму. После этого анионит промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод по индикаторной бумаге.

Подготовленными к работе смолами заполняют колонки слоем 45—50 см. Смолы необходимо регенерировать после пропускания через них 500 л дистиллированной воды.

Калий надсернокислый очищают двукратной перекристаллизацией из дистиллированной воды. Около 60 г соли растворяют при 70 °С в 250 мл воды и фильтруют горячий раствор (примерно 70 °С) через предварительно нагретый стеклянный фильтр № 2. По охлаждении фильтрата до 10 °С маточный раствор сливают. Операцию повторяют с осевшей на дне стакана солью и с таким же объемом воды, но без фильтрования. Охлажденный до 10—

15 °С раствор фильтруют через стеклянный фильтр № 2, соль на фильтре тщательно отжимают стеклянной плоской пробкой. Окончательно соль высушивают в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы. Перекристаллизованная соль не должна иметь запаха. Ее хранят в бюксе с притертой крышкой.

4.4. Определение скорости воздуха, пропускаемого через пробу морской воды

Вставляют скруббер с активным углем в трубку между микрокомпрессором и реакционным сосудом; в последний наливают 575 мл дистиллированной воды, а отводную трубку опускают в цилиндр объемом 1 л, целиком заполненный водой и погруженный отверстием вниз в кастрюлю или таз с водой. Включают компрессор и сразу же секундомер (можно пользоваться часами с центральной секундной стрелкой). Пропускают воздух три минуты. С помощью регулятора скорости воздуха на микрокомпрессоре устанавливают ее в пределах 280—320 мл/мин.

4.5. Мытье посуды

Всю посуду сначала ополаскивают водопроводной водой, затем горячей хромовой смесью, снова водопроводной водой до полного удаления хромовой смеси, потом ополаскивают дистиллированной водой, азотной кислотой (1 : 1) и, наконец, безртутной водой.

Белый налет в реакционном сосуде и поглотительной ловушке от двухлористого олова удаляют щелочным раствором перманганата калия, а затем посуду отмывают так же, как от хромовой смеси.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

Собирают прибор для концентрирования ртути из пробы морской воды, состоящей из реакционного сосуда (см. рис. 23), входное отверстие которого соединено с микрокомпрессором через скруббер с активным углем для очистки пропускаемого воздуха, а выходное отверстие — с поглотительной ловушкой, на выходном отверстии которой также надет скруббер с активным углем для защиты поглотительного раствора от загрязнения воздухом лаборатории. Активный уголь необходимо менять в скруббере для очистки пропускаемого воздуха через каждые 50 анализов, а в скруббере для защиты поглотительного раствора через каждые 100 анализов. Кроме того, в лабораторном помещении, где проводят определение ртути, следует полностью исключить работу с органическими растворителями и курение.

В плоскодонную колбу на 500 мл приливают из мерного цилиндра 500 мл морской воды, профильтрованной через мембран-

ный фильтр с размером пор 0,45 мкм, а затем 15 мл концентрированной азотной кислоты и хорошо перемешивают. Если же проба ранее была подкислена, то кислоту вообще не добавляют. Приливают из пипетки 15 мл 5 %-ного раствора перманганата калия и после перемешивания вращением колбы оставляют стоять на 15 мин, закрыв ее горло часовым стеклом. После этого добавляют из пипетки 15 мл 4 %-ного раствора персульфата калия, перемешивают, закрывают колбу часовым стеклом, ставят ее на нагретую электроплитку, на которую положен асбестовый картон, и нагревают 2 ч. Затем колбу снимают с плитки и охлаждают до комнатной температуры. Удаляют избыток хлора в воздушном столбе над пробой в колбе продуванием воздуха, пропущенного через скруббер с активным углем, из микрокомпрессора в течение 5 мин. После продувки проба не должна пахнуть хлором. Добавляют 1,5 %-ный раствор гидроксиламина до полного растворения осадка и обесцвечивания пробы, при этом колбу энергично встряхивают, закрыв ее пробкой. Обычно требуется 22—25 мл этого раствора.

В поглотительную ловушку вносят 20 мл поглотительного раствора, а в реакционный сосуд переливают обработанную окислителями пробу морской воды из колбы. Частично вставляют в сосуд аэратор, быстро приливают из пипетки 5 мл 10 %-ного раствора двухлористого олова и тотчас же вставляют аэратор до конца. Включают микрокомпрессор и пропускают пузырьки воздуха через пробу со скоростью 280—320 мл/мин в течение 15 мин, после чего микрокомпрессор выключают. Отсоединяют реакционный сосуд и скруббер от поглотительной ловушки и подсоединяют ее к ртутному анализатору. Вынимают из ловушки аэратор и добавляют к находящемуся в ней поглотительному раствору 1 мл 1,5 %-ного раствора гидроксиламина. После обесцвечивания раствора, которое происходит примерно через 40 с, добавляют к смеси 1 мл 10 %-ного раствора двухлористого олова и немедленно вставляют аэратор до конца.

5.2. Холостое определение

Для определения содержания ртути в реактивах вносят 15 мл концентрированной азотной кислоты в плоскодонную колбу на 500 мл, затем 15 мл 5 %-ного раствора перманганата калия и через 15 мин — 15 мл 4 %-ного раствора персульфата калия. Колбу покрывают часовым стеклом и ставят нагреваться на плитку в течение 2 ч. После охлаждения добавляют 22—25 мл 1,5 %-ного раствора гидроксиламина до полного растворения осадка и обесцвечивания раствора. Переносят его в реакционный сосуд, быстро приливают 5 мл 10 %-ного раствора двухлористого олова. Определение повторяют еще раз. Измеряют светопропускание. Определение содержания ртути в реактивах следует проводить всякий раз при замене одного или нескольких реактивов.

5.3. Требования к проведению определений

Добавление перманганата калия и персульфата калия в колбу с пробой, ее нагревание на плитке, охлаждение, а также продувание воздушного столба колбы перед добавлением раствора гидроксиламина необходимо проводить только в вытяжном шкафу с хорошо действующей тягой, так как при окислении выделяется довольно много хлора. Воздух в лабораторном помещении, где проводятся измерения на ртутном анализаторе, должен быть чистым. Недопустимо присутствие в нем паров органических растворителей, особенно бензола и ацетона, а также хлора и табачного дыма.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Промежуточный стандартный раствор азотнокислой ртути готовят разбавлением 1 мл основного стандартного раствора азотнокислой ртути 5 %-ной азотной кислотой с добавлением 50 мл консервирующего реагента 1 в мерной колбе на 1,0 л с доведением раствора до метки. 1 мл этого раствора содержит 1,0 мкг ртути. Раствор устойчив не менее 6 мес.

Градуировочные стандартные растворы азотнокислой ртути готовят следующим образом. В мерные колбы на 100 мл отбирают 0,5; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 мл и т. д. промежуточного стандартного раствора ртути, добавляют по 5 мл консервирующего реагента 1 и разбавляют их 5 %-ной азотной кислотой.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Уменьшение объема раствора, из которого должна определяться ртуть, от 100 до 20 мл вынудило отказаться от калибровки ртутного анализатора МАС-50 в соответствии с паспортом по шкале «XI» по одному реперу, так как на практике трудно снять показания на краю этой шкалы прибора, где лежат определяемые концентрации ртути. Поэтому для более точных расчетов необходимо строить градуировочный график по шкале светопропускания «*T* %», которая имеет большую частоту делений по сравнению со шкалой «XI».

Для построения графика к анализатору подсоединяют вместо аэрационной склянки поглотительную ловушку (см. рис. 23). Аэратор вынимают из ловушки и кладут на чистую поверхность, а в ловушку вносят последовательно с помощью пипетки по 1 мл градуировочных стандартных растворов с содержанием ртути 5; 10; 20; 40; 60; 80; 100 нг и т. д., 19 мл поглотительного раствора и 1 мл 1,5 %-ного раствора гидроксиламина. Раствор должен обесцветиться через 15—20 с после встряхивания ловушки. Затем аэратор частично вставляют в ловушку таким образом, чтобы

дырочки находились на 1 см выше поверхности раствора. Придерживая его в таком положении, быстро приливают 1 мл 10 %-ного раствора двухлористого олова и немедленно вставляют аэратор до конца. Записывают наибольшее отклонение стрелки прибора по шкале «T %». Из трех значений светопропускания для каждой концентрации ртути рассчитывают их средние арифметические. Содержание ртути в реактивах определяют таким же образом, за исключением того, что в ловушку до приливания поглотительного раствора вносят 1 мл консервирующего реагента 2.

Из полученных средних арифметических значений T % для каждой концентрации ртути рассчитывают оптическую плотность по формуле

$$D = \lg \frac{100\ \%}{T}.$$

Из полученного значения вычитают оптическую плотность содержащих ртуть реактивов и строят градуировочный график в координатах «D — содержание ртути (нг) в 20 мл поглотительного раствора» (что соответствует ее содержанию в 500 мл пробы), который должен быть прямолинейным и проходить через начало координат.

Градуировочный график необходимо проверять не реже 1 раза в месяц и каждый раз после того, как на ртутном анализаторе не работали более недели.

7. Выполнение измерений

Для каждой пробы определяют наибольшее отклонение стрелки по шкале светопропускания «T %» и записывают в журнал.

8. Обработка результатов

8.1. Математическая обработка результатов измерений

По измеренным значениям светопропускания с помощью градуировочного графика находят общее содержание растворенной ртути в морской воде и в применяемых в анализе реактивах, а также ее содержание только в реактивах. После вычитания второго значения из первого и умножения полученной разности на два получают концентрацию общей растворенной ртути в морской воде (нг/л).

8.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР (табл. 38), настоящая методика определения общей растворенной ртути допускается к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 38

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентрации ртути, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
0,016—0,120	10,0	20,0	25,0

9. Общие требования к точности определения

Необходимая точность определения общей растворенной ртути может быть достигнута при правильном построении градуировочного графика, а также тщательном контроле чистоты посуды, реактивов и воздуха лабораторного помещения. Ртутный анализатор должен приходить в рабочее состояние не более чем через 45—50 мин после прогрева. В противном случае следует сменить помутневшие окошки в кювете прибора.

10. Требования к квалификации аналитика

Определение может проводить квалифицированный химик-аналитик, имеющий среднее специальное или высшее образование, стаж работы не менее трех лет и знакомый с правилами эксплуатации анализатора ртути МАС-50.

11. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб требуется 30 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
на подготовку посуды — 1 чел.-ч;
на приготовление растворов реактивов — 2,0 чел.-ч;
на подготовку 2,5 л очищенной воды — 2,0 чел.-ч;
на подготовку анализатора к работе — 1,0 чел.-ч;
на очистку мембранных фильтров — 0,5 чел.-ч;
на фильтрование проб — 3 чел.-ч;
на химическую обработку — 15 чел.-ч;
на проведение холостых определений — 4 чел.-ч;
на выполнение измерений — 0,5 чел.-ч;
на проведение расчетов и запись результатов — 0,7 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 64—73.

2. Прокофьев А. К. Химические формы ртути, кадмия и цинка в природных водных средах. — Успехи химии, 1981, т. 50, № 1, с. 54—84.
3. Matsunaga K., Konishi S., Nishimura M. Possible errors caused prior to measurement of mercury in natural waters with special reference to seawater.— Environ. Sci. Technol., 1979, vol. 13, No 1, p. 63—65.
4. Mercury Analysis Working Party of BITC. Standartisation of methods for the determination of traces mercury. Part 5. Determination of total mercury in water. — Anal. Chim. Acta, 1979, vol. 109, p. 209—228.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА (ДЕТЕРГЕНТЫ)

Синтетическими поверхностно-активными веществами (СПАВ), или детергентами, называют органические соединения ионного или молекулярного строения, обладающие поверхностно-активными свойствами и моющей способностью. Общей чертой структуры детергентов является дифильность молекул: последние содержат гидрофобную парафиновую или алкил-ареновую цепи и гидрофильную полярную группу. В соответствии со знаком заряда этих гидрофильных групп (отрицательным, нулевым и положительным) различают анионные (АПАВ), неионогенные (НПАВ) и катионные (КПАВ) поверхностно-активные вещества.

Постоянно увеличивающийся уровень производства и потребления СПАВ, а также невозможность полной очистки от них сточных вод делают задачу контроля за содержанием детергентов в природных, в частности морских, водах весьма актуальной.

1. Сущность метода анализа

В последние годы малочувствительные химические методы определения детергентов (титриметрические, гравиметрические), а также колориметрические[1] [2] заменяют физико-химическими инструментальными методами, дающими возможность определять в природных водах следовые концентрации СПАВ.

Метод атомно-абсорбционной спектрофотометрии является одним из наиболее чувствительных и селективных для определения СПАВ при относительной простоте выполнения анализа [1, 3—6].

Применимость атомно-абсорбционной спектрофотометрии для определения детергентов в морской воде основывается на способности лигандных комплексов некоторых переходных металлов образовывать с АПАВ, КПАВ и НПАВ устойчивые ионные ассоциаты, растворимые в органических растворителях. Благодаря

[1] Колориметрический метод с применением индикатора метиленового синего [2] метрологически не аттестован, так как не позволяет определять количественно АПАВ в морской воде из-за мешающего влияния хлоридов. Он может применяться для полуколичественных оценок загрязнения морской среды.

наличию атома металла в таком ионном ассоциате, стехиометрически связанного с молекулой детергента, можно находить концентрацию последних по селективному поглощению металла в экстракте. Для анионных детергентов в качестве комплексообразователя применяют сульфат бис(этилендиамин)меди, в качестве экстрагента — хлороформ. При определении КПАВ и НПАВ использована способность этих детергентов образовывать экстрагируемые бензолом комплексные соединения с тетрароданокобальтом аммония или калия, причем катионные детергенты определяются с таким малым количеством комплексообразователя, с которым неионогенные детергенты еще не открываются. Комбинация различных условий определения позволяет находить концентрацию НПАВ в пробе с учетом содержания в ней КПАВ.

В выбранных условиях анализа возможно определение концентраций в следующих диапазонах значений, мкг/л: АПАВ — 2... 70; КПАВ — 2... 50; НПАВ — 5... 200. Пределы обнаружения определяемых веществ составляют соответственно 2; 2 и 5 мкг/л.

Предлагаемые методы определения СПАВ применимы для анализа морских и распресненных вод. Присутствие в пробах различных органических веществ, характерных для природных вод, не влияет на получаемые результаты.

В качестве стандартных веществ для построения градуировочных графиков применяются следующие: АПАВ — додецилсульфат натрия, КПАВ — цетилпиридиний хлорид одноводный, НПАВ — оксиэтилированный алкилфенол неонол АФ-14 (табл. 39).

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

атомно-абсорбционный спектрофотометр любой марки с непламенной атомизацией проб и дейтериевым корректором;

pH-метр «pH-121» — по ТУ 25—05—1689, или другой такого же класса;

батометр пластмассовый или стеклянный, например ГР-18 — по ТУ 2504—2507;

центрифуга ЦЛК-1 — по ТУ—5—375—4166, или другая такого же класса;

магнитная мешалка с подогревом ММЗМ — по ТУ 25—11—834;

штатив лабораторный с зажимами и кольцами ШЛ — по ТУ 64—1—707;

воронка делительная на 500 мл — по ГОСТ 8613;

воронка делительная на 1 л — по ГОСТ 8613;

пипетки на 2; 5; 10 мл — по ГОСТ 20292;

стаканы химические на 400—500 мл — по ГОСТ 25336;

пробирки центрифужные градуированные на 10 мл ПЦГ — по ГОСТ 10515;

Таблица 39

Характеристики стандартных веществ

Вещество	Эмпирическая формула	Свойство	Применения	ГОСТ или ТУ
Додецилсульфат натрия	$C_{12}H_{25}OSO_3$	Белый порошок, растворим в воде, хлороформе, спиртах	Основа моющих композиций, пенообразователь, эмульгатор, мягчитель для шелка и др.	ТУ 6—09—64
Цетилпиридиний хлорид одноводный	$C_{16}H_{33}NC_5H_5Cl \times H_2O$	Белый порошок, растворим в воде (30 °С), хлороформе	Дезинфицирующее средство, бактерицид, эмульгатор, антистатик и др.	ТУ 6—09—15—121
Неонол АФ-14	$C_nH_{2n+1}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_mH$, где $n = 8—10$, $m = 14$ (содержание основного вещества 96,5 %)	Желтая паста с плотностью 1,0 кг/м³, растворима в воде, маслах, орг. р-телях	Компонент моющих композиций, эмульгатор, смачиватель, диспергатор пигментов и др.	Опытная партия (изготовитель — ВНИИПАВ, г. Шебекино)

колбы мерные на 500 мл — по ГОСТ 1770;
колбы мерные на 250 мл — по ГОСТ 1770;
склянки на 10—25 мл с полиэтиленовыми пробками (медицинские) или колбы со шлифом на 10—25 мл — по ГОСТ 25336 (для хранения экстрактов);
фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;
капилляры стеклянные;
фольга алюминиевая;
додецилсульфат натрия, ч. — по ТУ 6—09—64;
цетилпиридинийхлорид одноводный, ч. — по ТУ 6—09—15—121;
неонол АФ-14 (опытная партия ВНИИПАВ, г. Шебекино);
сульфат меди пятиводный, х. ч. — по ГОСТ 4165;
сульфат аммония, х. ч. — по ГОСТ 3769;
этилендиамин, ч. — по ТУ 6—09—10—645;
хлороформ;
азотная кислота, ч. д. а. — по ГОСТ 4461;
роданид калия, ч. — по ГОСТ 4139;
нитрат кобальта шестиводный, ч. д. а. — по ГОСТ 4528;
бензол, х. ч. или ч. д. а. — по ГОСТ 5955;
хлорид аммония, ос. ч. — по ТУ 6—09—587;
гидроксид калия, ос. ч. — по ОСТ 6—01—301.

3. Отбор проб

Пробу морской воды отбирают пластмассовым или стеклянным батометром или с помощью специальной бутыли [1], после чего сразу приступают к ее обработке. Хранить пробу в какой-либо промежуточной емкости не рекомендуется, чтобы избежать процессов сорбции поверхностно-активных веществ на стенках сосуда.

Объем пробы для каждого вида анализа — 250 мл.

Обычно окончание анализа (измерение абсорбции) проводят в береговой лаборатории, а отобранную пробу подвергают лишь первичной обработке (до стадии экстракции включительно). Экстракты устойчивы по крайней мере в течение двух месяцев при условии хранения в холодильнике. Транспортировку склянок с экстрактами, упакованных в картонные коробки, производят в условиях, обеспечивающих их сохранность и чистоту.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. Приготовление реактивов для определения АПАВ

Реактив сульфат бис(этилендиамин)меди готовят растворением в воде 62,3 г сульфата меди, 49,6 г сульфата аммония и 45,1 г этилендиамина и доведением объема раствора до 1 л дистиллированной водой. Реактив хранят в холодильнике.

Хлороформ, применяемый в качестве экстрагента, промывают в делительной воронке емкостью 1 л небольшим количеством (50—70 мл) разбавленной азотной кислоты концентрацией примерно 1 моль/л, затем фильтруют через кусочек ваты.

4.1.2. Приготовление реактивов для определения КПАВ

Для приготовления реактива тетрароданокобальтата калия растворяют 790 г роданида калия в 500 мл горячей дистиллированной воды и 280 г нитрата кобальта в 200 мл дистиллированной воды. Растворы объединяют и после достижения комнатной температуры трижды промывают в делительной воронке порциями бензола по 50 мл. Затем реактив фильтруют через бумажный фильтр.

4.1.3. Приготовление реактивов для определения НПАВ

Реактив тетрароданокобальтата калия готовят, как указано в п. 4.1.2.

Раствор гидроксида калия получают растворением 560 г КОН в дистиллированной воде и доведением объема до 1 л после охлаждения смеси до комнатной температуры. Концентрация полученного раствора — 10 моль/л.

4.2. Подготовка посуды к анализу

Вся посуда, применяемая в анализе, включая склянки для хранения экстрактов, должна быть проверена на чистоту. Для этого вымытую и высушенную посуду ополаскивают растворителем (при определении АПАВ хлороформом, при определении КПАВ и НПАВ бензолом), который затем контролируется на содержание соответствующего металла на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Контроль должен показать отсутствие металлов.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

5.1.1. Определение АПАВ

Пробу объемом 250 мл помещают в делительную воронку на 500 мл, добавляют в нее 10 мл реактива сульфата бис(этилендиамин)меди и после перемешивания экстрагируют 5 мл хлороформа в течение 1 мин. После разделения слоев (через 5—10 мин) нижний органический слой собирают в склянку на 10—25 мл и плотно закрывают ее пробкой. Полученный экстракт подготовлен к измерению. Если после экстракции образовалась эмульсия, то ее собирают вместе с органическим слоем в центрифужную про-

бирку, закрывают алюминиевой фольгой и центрифугируют 10 мин при скорости 3000 об/мин. Затем верхний водный слой удаляют из пробирки с помощью тонкого стеклянного капилляра.

Если экстракты предназначены для хранения и последующей транспортировки в береговую лабораторию, то их собирают непосредственно из делительной воронки в склянки объемом 10—15 мл вместе с несколькими миллилитрами водной фазы, которую оставляют для предотвращения испарения растворителя. Хранить экстракты под слоем чистой воды нельзя, так как в этом случае происходит распределение комплекса детергента с металлом между органической и водной фазами.

В береговой лаборатории экстракт переносят в центрифужную пробирку, обрабатывают и анализируют, как указано выше.

5.1.2. Определение КПАВ

Пробу объемом 250 мл помещают в делительную воронку объемом 500 мл, добавляют 8 мл тетрароданокобальтата калия и после перемешивания экстрагируют образовавшийся комплекс 5 мл бензола в течение 1 мин.; затем дают фазам разделиться (5—10 мин) и, отбросив нижний водный слой, собирают бензольный экстракт в склянку на 10—25 мл и плотно закрывают пробкой. В случае образования эмульсии при проведении экстракции органическую фазу подвергают центрифугированию (см. п. 5.1.1), после чего бензольный экстракт подготовлен к измерению.

В том случае, если измерения нельзя проводить сразу после экстракции, органический слой вместе с эмульсией собирают в склянку объемом 10—15 мл, плотно закрывают и хранят в холодильнике, чтобы уменьшить вероятность испарения растворителя.

5.1.3. Определение НПАВ

Пробу объемом 500 мл делят на 2 равные части. В первой аликвоте находят содержание КПАВ согласно п. 5.1.2. Вторую аликвоту переносят в термостойкий стакан емкостью 400—500 мл, добавляют 40 мл реактива тетрароданокобальтата калия и 75 г хлорида аммония. Добавленную соль растворяют с помощью магнитной мешалки при одновременном нагревании, так как процесс эндотермичен. Когда температура раствора достигнет 20—22 °С, доводят pH смеси до 7,7—7,8 раствором гидроксида калия. Затем переносят раствор в делительную воронку емкостью 500 мл и экстрагируют комплекс 5 мл бензола в течение 2 мин. После разделения слоев (через 10—15 мин) нижний водный слой отбрасывают, а верхний бензольный вместе с образующейся эмульсией собирают в центрифужную пробирку и плотно закрывают кусочком алюминиевой фольги. Экстракты центрифугируют 10 мин при скорости 3000 об/мин.

После разделения фаз бензольный экстракт подготовлен к измерению.

5.2. Холостое определение

Для выполнения холостого определения при анализе АПАВ и КПАВ 250 мл дистиллированной воды проводят через все стадии анализа (см. пп. 5.1.1 и 5.1.2). Для выполнения холостого определения при анализе НПАВ 250 мл дистиллированной воды проводят через все стадии анализа, предусмотренные для второй аликвоты (см. п. 5.1.3).

При соблюдении всех требований, предъявленных к чистоте посуды и реактивов, значения атомной абсорбции холостых определений не превышают обычно 0,010—0,015. Холостое определение проводят перед построением градуировочного графика и повторяют для каждой новой партии реактивов.

6. Подготовка средств измерения к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Все рабочие стандартные растворы готовят в день построения градуировочных графиков. Каждый последующий градуировочный раствор следует готовить после обработки предыдущего, чтобы избежать сорбции СПАВ на стенках мерных колб.

6.1.1. Приготовление стандартных и градуировочных растворов при определении АПАВ

Основной стандартный раствор додецилсульфата натрия готовят, растворяя навеску 500 мг в дистиллированной воде. Избегая пенообразования, доводят объем раствора до 500 мл. Концентрация АПАВ в основном стандартном растворе 1 мг/мл. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев при хранении в холодильнике.

Рабочий стандартный раствор готовят разбавлением основного в 500 раз. Концентрация додецилсульфата натрия в рабочем растворе 2 мкг/мл.

Для приготовления градуировочных растворов в ряд мерных колб емкостью 250 мл вносят 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл рабочего стандартного раствора и доводят объемы до метки. Концентрации градуировочных растворов равны соответственно 4; 8; 16; 24; 32; 48; 64 мкг/л.

6.1.2. Приготовление стандартных и градуировочных растворов при определении КПАВ

Основной стандартный раствор цетилпиридинийхлорида готовят растворением навески основного вещества 526,5 мг в дистиллированной воде и доведением объема до 500 мл. Концентрация

цетилпиридинийхлорида равна 1 мг/мл. Раствор устойчив в течение нескольких лет.

Рабочий стандартный раствор получают разбавлением основного в 500 раз. Концентрация КПАВ в рабочем растворе 2 мкг/мл.

Градуировочные растворы готовят, внося 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 6,0; 8,0 мл рабочего стандартного раствора в мерные колбы на 250 мл и доводя объемы дистиллированной водой до метки. Концентрации полученных растворов равны 4; 8; 12; 16; 24; 32; 48; 64 мкг/л.

6.1.3. Приготовление стандартных и градуировочных растворов при определении НПАВ

Основной стандартный раствор неонола АФ-14 готовят растворением 518 мг основного вещества в дистиллированной воде и доведением объема раствора до 500 мл. Концентрация АФ-14 в основном стандартном растворе 1 мг/мл. Раствор устойчив в течение нескольких месяцев.

Рабочий стандартный раствор получают, разбавляя основной в 125 раз. Концентрация АФ-14 в рабочем растворе 8 мкг/мл.

Градуировочные растворы получают внесением 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мл рабочего раствора в ряд мерных колб емкостью 250 мл и доведением объемов до метки дистиллированной водой. Концентрации градуировочных растворов равны 16; 32; 48; 64; 96; 128; 160 мкг/л.

Каждый градуировочный раствор для всех типов СПАВ готовят параллельно не менее трех раз. Обработку каждого градуировочного раствора производят так же, как обработку соответствующей пробы при проведении анализа.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочные графики для всех типов СПАВ строят по средним значениям атомной абсорбции в координатах «атомная абсорбция — концентрация СПАВ в пробе», при этом из каждого значения атомной абсорбции градуировочного раствора вычитают значения атомной абсорбции соответствующей холостой пробы.

6.3. Подготовка к работе атомно-абсорбционного спектрофотометра

Рабочие параметры и температурно-временной режим атомизации проб устанавливают в соответствии с инструкцией прибора.

7. Проведение измерений

Из подготовленного для измерений экстракта отбирают 20 мкл с помощью пипетки Эппендорфа и вводят в камеру атомизации атомно-абсорбционного спектрофотометра. Интенсивность абсорб-

ции меди при определении АПАВ измеряют при 324,7 нм, используя следующий температурно-временной режим работы:

сушка при 80 °С — 30 с,
обжиг при 900 °С — 20 с,
атомизация при 2500 °С — 10 с.

Абсорбцию кобальта при определении КПАВ и НПАВ измеряют при 240,7 нм.

Условия атомизации образца следующие:

сушка при 80 °С — 30 с,
обжиг при 1100 °С — 20 с,
атомизация при 2600 °С — 10 с.

8. Обработка результатов

8.1. Математическая обработка

8.1.1. Обработка результатов определения АПАВ и КПАВ

По измеренному значению абсорбции хлороформного или бензольного экстракта (за вычетом абсорбции холостого опыта), находят концентрацию АПАВ или КПАВ (мкг/л) с помощью соответствующего градуировочного графика.

8.1.2. Обработка результатов определения НПАВ

Вычитая из значения абсорбции, обусловленной суммарным содержанием НПАВ и КПАВ в пробе (результат обработки второй аликвоты), значения абсорбции катионных детергентов в пробе (результат обработки первой аликвоты) и холостой пробы, получают абсорбцию, обусловленную содержанием неионогенных детергентов в пробе.

$$A_{\text{НПАВ}} = A_{\text{НПАВ+КПАВ}} - (A_{\text{КПАВ}} - A_{\text{х. КПАВ}}) - A_{\text{х. НПАВ}} =$$

$$= A_{\text{НПАВ+КПАВ}} - A_{\text{КПАВ}} - (A_{\text{х. НПАВ}} - A_{\text{х. КПАВ}}),$$

где $A_{\text{НПАВ+КПАВ}}$ — абсорбция, полученная после обработки второй аликвоты; $A_{\text{КПАВ}}$ — абсорбция, полученная после обработки первой аликвоты; $A_{\text{х. НПАВ}}$ — абсорбция холостой пробы при определении НПАВ; $A_{\text{х.КПАВ}}$ — абсорбция холостой пробы при определении КПАВ.

Обычно при выполнении требований, предъявляемых к чистоте реактивов, $A_{\text{х. КПАВ}} = A_{\text{х.НПАВ}}$, тогда $A_{\text{НПАВ}} = A_{\text{НПАВ+ КПАВ}} - A_{\text{КПАВ}}$.

По рассчитанной абсорбции находят концентрацию НПАВ в пробе с помощью соответствующего градуировочного графика.

8.2. Числовые значения показателей погрешности методики

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ — НПО «Исари» Госстандарта СССР с 1.09.88 по 25.12.88 г. (табл. 40), настоящая методика определения СПАВ допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 40

Результаты метрологической аттестации

Тип СПАВ	Диапазон концентраций, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
АПАВ	1—5	18,0	18,7	21,0
	5—30	3,8	9,3	10,3
	30—70	2,3	5,0	5,7
КПАВ	1—5	4,2	8,8	10,0
	5—10	3,9	8,8	9,9
	20—50	2,5	7,5	8,2
НПАВ	1—8	9,9	30,6	33,0
	8—50	3,2	7,0	7,9
	50—150	1,6	4,0	4,5

8.3. Общие требования к обеспечению точности определения

Удовлетворительная точность всех видов определения может быть достигнута при условии правильной настройки спектрофотометра (в соответствии с инструкцией), тщательного контроля чистоты посуды, органических растворителей и реактивов: значения абсорбции холостых определений не должны превышать 0,005—0,008 (для АПАВ и КПАВ) и 0,007—0,010 (для НПАВ). При выполнении анализа пробы на содержание НПАВ необходим строгий контроль значений pH по предварительно настроенному по буферным растворам pH-метру.

9. Требования к квалификации аналитика

Определения СПАВ может выполнять квалифицированный химик-аналитик, знакомый с правилами эксплуатации применяемых приборов.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб на АПАВ или КПАВ требуется 10 чел.-ч, НПАВ — 14 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов — 2 чел.-ч;
на подготовку посуды — 3 чел.-ч;
на подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе — 1,5 чел.-ч;
на проведение экстракции АПАВ или КПАВ — 1,2 чел.-ч;
на проведение экстракции НПАВ — 5,2 чел.-ч;
на выполнение измерений — 2 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Методические указания по химическому анализу распресненных вод морских устьевых областей рек и эпиконтинентальных морей, № 46. — М.: Гидрометеоиздат, 1984, с. 53—62.
2. Руководство по методам химического анализа морских вод. — Л.: Гидрометеоиздат, 1977. — 208 с.
3. Соколова И. С. Современные методы определения синтетических поверхностно-активных веществ (детергентов) в морских водах. — Труды ГОИН, 1981, вып. 162, с. 64—73.
4. Crisp P. T., Eckert J. M., Gibson N. A. The determination of anionic detergents with bis (ethylenediamine) copper (II) ion. — Anal. Chim. Acta, 1975, vol. 78, No 2, p. 391—396.
5. Le Bihan A., Courtot-Coupez J. Anionic and nonionic detergent determination by flameless atomic absorption spectrophotometry. — Anal. Lett., 1977, vol. 10, No 10, p. 759—767.
6. Michel J. Gagnon. Note on a rapid and sensitive method for the determination of anionic detergents in natural waters at the ppb levels. — Water Res., 1979, vol. 13, No 1, p. 53—56.

СИММ-ТРИАЗИНОВЫЕ ГЕРБИЦИДЫ

Симм-триазиновые гербициды широко распространены в сельском хозяйстве. Они применяются для борьбы с сорной растительностью на посевах кукурузы, хлопчатника, риса, лука, гороха, на виноградниках, а также для борьбы с растительностью в водоемах [1]. С водостоком гербициды могут попасть в ручьи и реки, а через них — в моря, в связи с чем возможно накопление их в устьевых и прибрежных зонах. Симм-триазиновые гербициды персистентны (сохраняют активность в почве в течение 2—3 лет после внесения), токсичны, а также обладают кумулятивными свойствами и способны накапливаться по трофической цепи.

Применение симм-триазиновых гербицидов, как и других представителей класса пестицидов, строго ограничено. В зависимости от токсичности каждого конкретного гербицида, ПДК колеблется от 1 мкг/л до полного отсутствия. Основные сведения о симм-триазиновых гербицидах, применяемых на территории СНГ, приведены в табл. 41.

Универсальным методом анализа симм-триазиновых гербицидов является метод газожидкостной хроматографии с термоионным детектором [3, 4]. Он селективен, информативен, доступен

Таблица 41

Сведения о симм-триазиновых гербицидах, применяемых в сельском хозяйстве на территории СНГ

Наименование гербицида	Синонимы	Название смесевого препарата, включающего гербициды	ПДК в рыбохозяйственных водоемах, мг/л	Растворимость в воде, мг/л	Токсикологическая характеристика
Атразин	—	Агелон Майазин Нитразин	0,005	33	Малотоксичен
Симазин	Тетразин Гезаприм	Ситрин	0,0024	5,0	То же
Прометрин	Гезагард	Агелон Ситрин	0,050	48,0	„
Пропазин	Приматол	—	Н/с	8,6	„
Тербуметон	—	Карагард	Н/с	130,0	Среднетоксичен
Семерон	Десметрин	—	0,0005	580,0	Малотоксичен
Мезоранил	Азипротрин Бразоран	—	Н/с	74,0	Среднетоксичен
Метазин	—	—	1,0	10,0	Малотоксичен
Котофор	Дипротрин Санкап		0,0003	16,0	То же

Примечание. Н/с — нет сведений.

для массового применения. Предлагаемая методика позволяет определить сумму растворенных и взвешенных форм наиболее распространенных симм-триазинов в морских и распресненных водах указанным методом [2].

1. Сущность метода анализа

Настоящая методика предназначена для одновременного определения в морских и устьевых распресненных водах семи наиболее распространенных симм-триазиновых гербицидов: тербуметона, пропазина, атразина, симазина, семерона, мезоранила и метазина, а также прометрина, котофора и других.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

хроматограф любой марки с термоионным детектором (с таблеткой CsBr);

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104;

весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — по ГОСТ 24104;

сушильный шкаф, например, типа ШС-3;

ротационный испаритель, например, типа ИР-1, ИР-1М;

насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 25336, или пластмассовый КМ-1230 — по ТУ 64—1—862;

плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт — по ТУ 92—208;

баня водяная — по ТУ 46—22—608;

батометр пластмассовый 7-литровый, например системы ИОАН;

баллон газовый для азота (гелия) — по ГОСТ 949;

баллон газовый для водорода — по ГОСТ 949;

компрессор для подачи воздуха к детектору хроматографа, например типа КВМ-8, или баллон со сжатым воздухом — по ГОСТ 949;

редуктор кислородный — по ГОСТ 6268;

редуктор водородный — по ГОСТ 15150;

штатив лабораторный ШЛ с зажимами — по ТУ 64—1—707;

шланги резиновые — по ГОСТ 5496;

шланги вакуумные — по ТУ 38—105881;

секундомер — по ГОСТ 5072;

термометр ТЛ-5 1-А — по ГОСТ 215;

микрошприц типа «Газохром-101» или МШ-1 — по ТУ 25—05—2152;

колонки газохроматографические стеклянные длиной 1,5—2,0 м с внутренним диаметром 3 мм — по ГОСТ 16285;

колбы мерные на 25; 50; 100 и 250 мл — по ГОСТ 1770;

колбы круглодонные на 500 мл — по ГОСТ 25336;

колбы грушевидные на 10 мл — по ГОСТ 25336;

стаканы на 50; 250 и 400 мл — по ГОСТ 25336;

цилиндры мерные на 50 мл — по ГОСТ 1770;

воронки химические типа В диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;

воронки делительные на 500 и 1000 мл — по ГОСТ 25336;

пипетки на 0,2; 2,0; 5,0 — по ГОСТ 20292;

пробирки на 10 мл — по ГОСТ 1770;

холодильник прямой — по ГОСТ 25336;

аллонж, тип АИО — по ГОСТ 25336;

фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;

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

склянки стеклянные с притертой пробкой на 300 мл (для экстрактов проб) и на 5000 мл (для проб воды);

капилляры стеклянные;

аппарат для перегонки растворителей;

хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения 0,160—0,200 мм, с нанесенной НЖФ карбовакс 20 М в количестве 5 %;

хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS зернения 0,160—0,200 мм, с нанесенной НЖФ SE-30 в количестве 5 %;

вода дистиллированная — по ГОСТ 6709;

ацетон, ос. ч. — по ТУ 6—09—3513, или ч. д. а. — по ГОСТ 2603·

метилен хлористый, х. ч., очищенный концентрированной серной кислотой и свежеперегнанный — по ТУ 6—09—06—856, или хлороформ, х. ч., перегнанный — по ТУ 6—09—06—800;

спирт этиловый ректификат высшей очистки — по ГОСТ 5962, или спирт этиловый ректификат высший сорт, перегнанный по ГОСТ 18300;

натрий сернокислый безводный, ч. д. а. — по ГОСТ 4166;

кислота серная (плотность 1,84), х. ч. — по ГОСТ 4204;

калий двухромовокислый, ч. д. а. — по ГОСТ 4220;

калия гидроокись, х. ч. — по ГОСТ 24363;

азот особой чистоты — по ГОСТ 9293, или поверочный нулевой газ (ПНГ);

водород особой чистоты — по ГОСТ 3022;

стандартный раствор симазина — ГСО № 4196, концентрация 100 мкг/мл;

стандартный раствор атразина — ГСО № 4195, концентрация 100 мкг/мл;

стандартный раствор пропазина — ГСО № 4199, концентрация 100 мкг/мл;

гербициды тербуметон, прометрин, котофор, семерон, мезоранил, метазин — стандартные образцы импортного (например, фирмы Jeigy, Швейцария) или отечественного производства с содержанием основного вещества не менее 99,5 %.

3. Отбор проб

Отбор проб морской воды осуществляется с помощью 7-литрового пластмассового батометра. Пробу без фильтрации немедленно переносят из батометра в стеклянные бутыли вместимостью 5 л и закрывают стеклянными пробками. Применение для хранения проб полиэтиленовой посуды, резиновых и полиэтиленовых пробок не допускается во избежание сорбции на них гербицидов.

Пробы воды хранят не более суток при комнатной температуре.

Экстракты в хлористом метилене (хлороформе) хранят в склянках с притертыми пробками в темноте при температуре 5—10 °С. Срок хранения до шести месяцев.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Безводный сульфат натрия* для осушения экстрактов прокаливают в сушильном шкафу при температуре 250—300 °С в течение 7—8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения неограничен.

4.1.2. *Хромовая смесь* готовится перед употреблением растворением 9,9 г двухромовокислого калия в 100 мл концентрированной серной кислоты.

4.1.3. *Раствор детергентов* готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

4.1.4. *Раствор гидроксида калия* концентрацией 4 моль/л готовят растворением 5,6 гидроксида калия в 10—15 мл дистиллированной воды и последующим доведением объема раствора до 25 мл в мерной колбе. Срок хранения раствора 1 год.

4.1.5. *Хлористый метилен* перед употреблением очищают следующим образом: 700—800 мл помещают в делительную воронку на 1000 мл, добавляют 50 мл концентрированной серной кислоты и встряхивают в течение 2 мин. Жидкостям дают расслоиться, сливают серную кислоту, отбрасывают ее, затем повторяют встряхивание в аналогичных условиях еще дважды с новыми порциями серной кислоты. Последняя порция кислоты после встряхивания должна быть бесцветной.

Хлористый метилен отмывают от остатков кислоты встряхиванием с дистиллированной водой (порциями по 150 мл) до нейтральной реакции промывных вод.

Очищенный от примесей таким образом хлористый метилен перегоняют с дефлегматором, отбрасывая первую порцию в 75—80 мл, и хранят в посуде из темного стекла не более 2 мес.

Хлороформ указанной марки перегоняют с дефлегматором без предварительной очистки серной кислотой. Хранят в посуде из темного стекла не более 3 мес.

4.2. Подготовка посуды

Стеклянная посуда промывается в следующем порядке: горячим раствором детергентов, дистиллированной водой (три раза), хромовой смесью, дистиллированной водой (5—7 раз), ацетоном. После промывания посуда сушится при 150—200 °С в течение 2—3 ч.

4.3. Экстракция и осушение экстрактов

Пробу воды объемом 5 л помещают в стеклянную бутыль и, добавляя по каплям раствор гидроксида калия концентрацией 4 моль/л, доводят до pH = 10. Перед каждой экстракцией в воду добавляют по 5 мл этилового спирта. Экстрагируют гербициды три раза по 2 мин порциями по 100 мл хлористого метилена вручную или мешалкой ГОИН.

После окончания экстракции в объединенные экстракты добавляют безводный сульфат натрия для осушения и выдерживают при комнатной температуре в вытяжном шкафу не менее суток.

4.4. Концентрирование экстрактов

Осушенные экстракты фильтруют небольшими порциями в круглодонную колбу вместимостью 500 мл и отгоняют хлористый метилен до сухого остатка, нагревая колбу на водяной бане с температурой не выше 40 °С при пониженном давлении (водоструйный насос) в токе азота или гелия. Применение вакуумной смазки или других смазочных материалов не допускается.

Сухой остаток в колбе смывают три раза порциями ацетона по 1 мл, раствор помещают в грушевидную колбу вместимостью 10 мл и отгоняют ацетон досуха в аналогичных изложенным выше условиях. Сухой остаток растворяют в 0,5 мл ацетона. Полученный раствор используют для анализа на хроматографе. Допускается хранение экстракта в течение 1 мес при температуре от 0 до 4 °С.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

1 мкл экстракта, полученного согласно п. 4.4, вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. После выхода метазина, имеющего наибольший индекс удерживания, прибор оставляют в холостом режиме работы на 30 мин во избежание возможного оседания в колонке органических высокомолекулярных примесей, содержащихся в морской воде.

5.2. Холостое определение

Холостое определение проводят перед анализом проб воды. Цель определения — проверить чистоту реактивов и материалов, используемых для анализа. Для выполнения холостого определения берут тот же объем экстрагента (хлористого метилена, хлороформа), этилового спирта и раствора гидроксида калия концентрацией 4 моль/л, что и для анализа одной пробы воды, и проводят последовательно с ними все операции, описанные в пп. 4.4 и 4.3.

При отсутствии пиков на хроматограмме холостого опыта холостое определение повторяют для каждой новой партии реактивов.

Если на хроматограмме холостого опыта появляются пики с временами удерживания, близкими к временам удерживания исследуемых веществ, то необходимо путем постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнен, и заменить его таким же реактивом из другой партии.

Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают 3 мл ацетона и 1 мкл полученного смывного раствора вводят в испаритель хроматографа. Отсутствие на хроматограмме пиков

(кроме пика, соответствующего растворителю) служит доказательством чистоты посуды.

Особое внимание следует обратить на чистоту шприца, используемого для дозирования экстрактов проб. Для этого перед анализом каждой пробы набирают в шприц 1 мкл чистого ацетона и вводят в испаритель хроматографа. При появлении пиков на хроматограмме (кроме пика растворителя) следует дополнительно промыть шприц ацетоном и вновь проверить на чистоту.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

6.1.1. Приготовление растворов симазина, атразина и пропазина

Для приготовления *стандартных растворов симазина, атразина и пропазина* вскрывают ампулы, содержащие по 1 мл раствора образца с концентрацией 0,1 мг/л, быстро переносят их содержимое в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 50 мл и доводят ацетоном до метки. Тщательно перемешивают содержимое колбы. Полученные растворы имеют концентрацию 20 мкг/мл.

Рабочие растворы симазина, атразина и пропазина готовят разбавлением основных стандартных растворов в 10 раз. Для этого 2,5 мл соответствующего раствора переносят в мерную колбу с притертой пробкой вместимостью 25 мл и доводят ацетоном до метки. Полученные растворы имеют концентрацию вещества 2 мкг/мл.

6.1.2. Приготовление растворов тербуметона, прометрина, семерона, котофора, мезоранила и метазина

Для приготовления стандартных растворов перечисленных гербицидов взвешивают последовательно по 10 мг тербуметона, прометрина, семерона, котофора и по 20 мг мезоранила и метазина. Навески помещают в мерные колбы на 50 мл, растворяют в небольшом количестве ацетона, а затем доводят до метки тем же растворителем. Полученные растворы тербуметона, прометрина, семерона и котофора имеют концентрацию 200 мкг/мл, растворы мезоранила и метазина — 400 мкг/мл.

Рабочие растворы этих веществ готовят разбавлением основных в 100 раз. Для этого отбирают по 0,5 мл каждого стандартного раствора, переносят в мерные колбы на 50 мл и доводят до метки ацетоном. Полученные таким образом рабочие растворы тербуметона, прометрина, семерона и котофора имеют концентрацию 2 мкг/мл, а мезоранила и метазина — 4 мкг/мл.

6.1.3. Приготовление раствора смеси гербицидов

Готовят *стандартный раствор смеси гербицидов* в ацетоне с содержанием тербуметона, атразина, пропазина, симазина, семерона по 1,0 мкг/мл; мезоранила и метазина по 2,0 мкг/мл. Для этого в мерную колбу емкостью 50 мл пипеткой переносят по 2,5 мл стандартных растворов атразина, пропазина и симазина и по 0,25 мл стандартных растворов тербуметона, семерона, мезоранила и метазина. Содержимое колбы перемешивают и доводят ацетоном до метки.

Растворы стандартных веществ стабильны при хранении в холодильнике в течение 6 мес.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

В хроматограф при условиях, выбранных согласно п. 6.4, вводят по 1 мкл индивидуальных рабочих стандартных растворов гербицидов и определяют их времена удерживания. Затем записывают хроматограмму 1 мкл стандартного раствора смеси гербицидов. Разбавляют раствор в 2; 4; 8 раз и также записывают хроматограммы полученных растворов. Проводят математическую обработку всех полученных хроматограмм и, построив график зависимости площади пика от количества вещества для каждого компонента, убеждаются в его линейности для данного диапазона концентраций.

6.3. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 1,5—2,0 м и диаметром 3 мм промывают ацетоном, сушат и заполняют готовой насадкой. Для этого один конец колонки плотно закрывают небольшим тампоном из стекловаты, промытой ацетоном, затем кусочком марли и подсоединяют к водоструйному насосу. После этого через свободный конец заполняют колонку насадкой, засыпая ее небольшими порциями и уплотняя постукиванием по колонке палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе. Необходимо следить за тем, чтобы носитель ложился равномерно, без пустот, с одинаковой плотностью. Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловаты и помещают в термостат колонок хроматографа, не подсоединяя к детектору. Кондиционируют колонку в токе газа-носителя при расходе его 15—20 мл/мин при температуре 100 °С в течение 7—8 ч и при температуре 200 °С в течение 5—6 ч.

6.4. Подготовка газового хроматографа к работе

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Устанавливают с помощью пенного расходомера расход азота (гелия), например 35—36 мл/мин. Подсоединяют колонку к де-

тектору и проверяют герметичность соединений, нанося на них кисточкой мыльную пену.

Устанавливают поступление в детектор водорода со скоростью 12—14 мл/мин и воздуха 240—260 мл/мин.

Устанавливают температуру термостата колонок 190—200 °С, испарителя 200—220 °С, термостата детектора 220—240 °С. Поджигают водород в детекторе, устанавливают рабочий диапазон измерений на шкале электрометра и скорость диаграммной ленты (0,6 см/мин). При работе в рабочем диапазоне измерений электрометра высота пика пропазина, соответствующая 1 мкл стандартного раствора с концентрацией 1 мкг/мл, должна составить около 1/3 шкалы самописца.

Критерием полноты кондиционирования хроматографической колонки является отсутствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии.

Для насыщения колонки исследуемыми соединениями вкалывают подряд 10—12 раз по 1 мкл стандартного раствора пропазина с концентрацией 10 мкг/мл, после чего колонка полностью готова к работе.

Определение параметров колонки и детектора проводят согласно приложению 1.

6.5. Определение характеристик линейности детектирования

Для определения характеристик линейности диапазона детектирования готовят растворы стандартной смеси гербицидов шести концентраций, различающихся не более чем в два раза. По 1 мкл полученных растворов вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограммы на рабочей шкале электрометра. Рассчитывают площади пиков на полученных хроматограммах и определяют отношение концентрации гербицидов к площади пиков: $(K = C/S)$.

Линейность детектирования сохраняется для концентраций, при которых значения K отличаются не более чем на 5 %:

$$\frac{K_2 - K_1}{K_2} \cdot 100\% \leqslant 5\%.$$

В случае отсутствия по какой-либо причине линейности детектирования, следует построить градуировочный график для всех используемых диапазонов чувствительности.

7. Выполнение измерений

В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 1 мкл стандартного раствора смеси гербицидов и записывают хроматограмму. Времена удерживания всех компонентов рассчитывают по трем результатам хроматографирования. Этот параметр необхо-

димо проверять ежедневно перед началом определений после выхода прибора на режим.

Затем вводят в испаритель 1 мкл экстракта пробы, подготовленного, как указано в пп. 4.3 и 4.4. Симм-триазиновые гербициды идентифицируют, сравнивая времена удерживания индивидуальных соединений на хроматограмме пробы морской воды с соответствующими пиками на хроматограмме смеси стандартных веществ.

Условия хроматографирования смеси симм-триазиновых гербицидов приведены в табл. 42.

Типичные хроматограммы смеси симм-триазиновых гербицидов представлены на рис. 24 и 25. Времена удерживания относительно пропазина приведены в табл. 43.

Времена удерживания некоторых гербицидов на основной колонке I практически совпадают, поэтому в случае их одновременного присутствия в пробе морской воды эти гербициды будут выходить на хроматограмме одним пиком. В случае необходимости их можно разделить на колонке с неполярной жидкой фазой, например SE-30 (5 %) (используемой также для анализа хлорорганических пестицидов). Для этого необходимо предварительно определить времена удерживания гербицидов на альтернативной колонке аналогично тому, как это делалось на основной.

Таблица 42

Условия * хроматографирования симм-триазиновых гербицидов на колонках с НЖФ различной полярности

Параметр	Колонки	
	размеры 1,5 м × 3,0 мм; карбовакс 20 М (5 %) на хроматоне зернения 0,16—0,20 мм (I)	размеры 2,0 м × 3,0 мм SE 30 (5 %) на хроматоне зернения 0,16—0,20 мм (II)
1. Рабочая шкала электрометра, А	$4\ 10^{-12}$ $8\ 10^{-12}$ $16\ 10^{-12}$	$4\ 10^{-12}$ $8\ 10^{-12}$ $16\ 10^{-12}$
2. Скорость протяжки ленты, мм/мин	6	6
3. Расход газов, $см^3$/мин		
азота (гелия)	32—38	32—38
водорода	12—14	12—14
воздуха	240—260	240—260
4. Температурный режим, °С		
колонки	190—200	180—190
испарителя	205—215	200—210
детектора	220—230	215—225

* Условия приведены для газового хроматографа «Хром-5» (Чехо-Словакия).

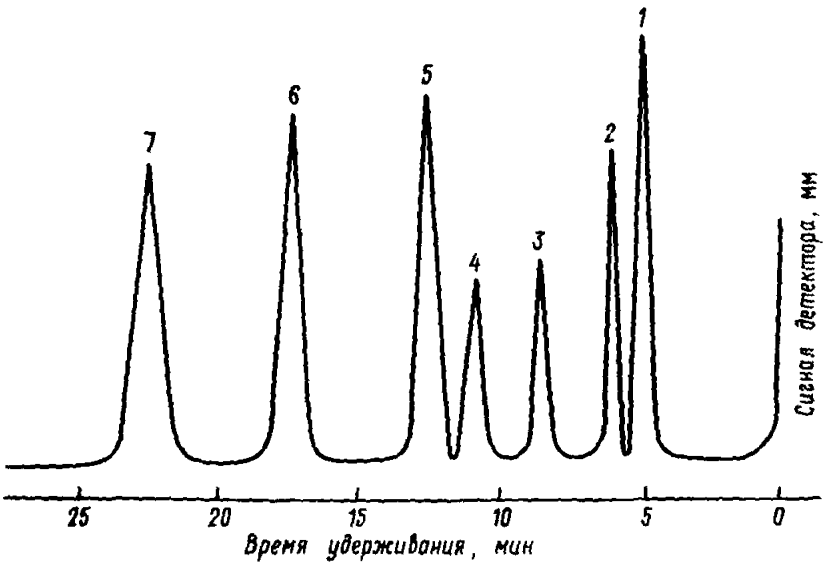


Рис. 24. Хроматограмма смеси симм-триазиновых гербицидов на колонке длиной 1,5 м с НЖФ карбоваксом 20 М (5 %).

1 — тербуметон; *2* — пропазин; *3* — атразин; *4* — симазин; *5* — семерон; *6* — мезоранил; *7* — метазин.

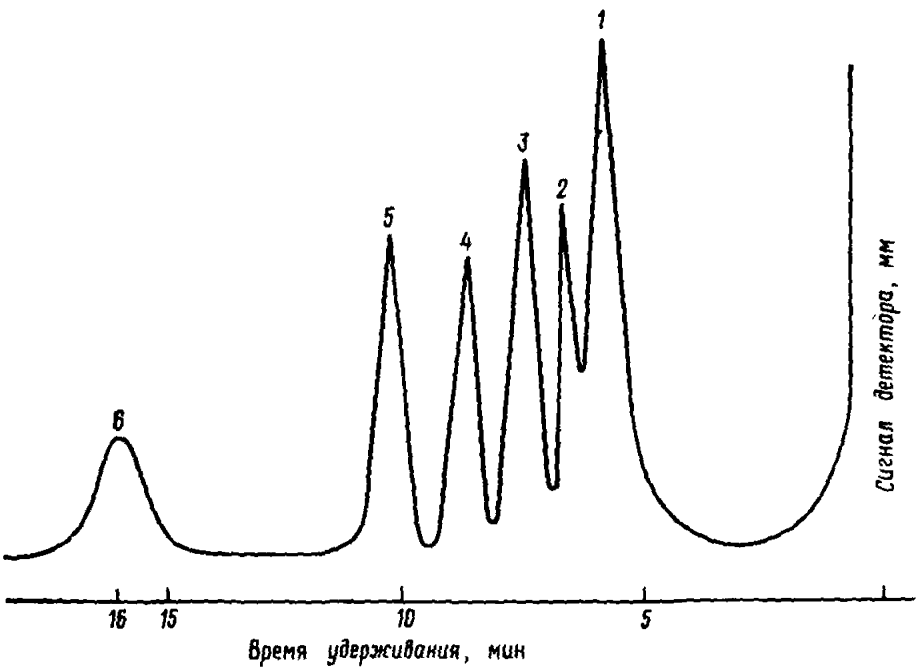


Рис. 25. Хроматограмма смеси симм-триазиновых гербицидов на колонке длиной 2 м с НЖФ SE-30 (5 %).

1 — атразин, пропазин, симазин; *2* — тербуметон; *3* — мезоранил; *4* — семерон; *5* — прометрин; *6* — метазин.

Таблица 43

Относительные времена удерживания* симм-триазиновых гербицидов (по пропазину) при хроматографировании на НЖФ различной полярности

Наименование гербицида	НЖФ	
	карбовакс 20 М (5 %) (колонка I **)	SE-30 (5 %) (колонка II **)
Тербуметон	0,83	1,16
Пропазин	1,00	1,00
Атразин	1,41	1,00
Прометрин	1,52	1,86
Котофор	1,55	—
Симазин	1,92	0,97
Семерон	2,25	1,56
Мезоранил	4,08	1,33
Метазин	6,22	2,91

* Время удерживания получено при анализе симм-триазиновых гербицидов на хроматографе «Хром-5» (Чехо-Словакия).

** Параметры колонок приведены в табл. 42.

8. Обработка результатов

8.1. Математическая обработка результатов измерений

Содержание симм-триазиновых гербицидов в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} S_x V_1}{S_{ст} V_2},$$

где C_x — концентрация вещества в пробе, мкг/л; $C_{ст}$ — концентрация соответствующего гербицида в стандартном растворе, мкг/мл; S_x — площадь пика определяемого вещества на хроматограмме пробы морской воды, равная произведению высоты пика на его ширину при $h/2$, см^2; $S_{ст}$ — площадь пика соответствующего гербицида на хроматограмме стандартного раствора, см^2; V_1 — объем экстракта после концентрирования, мл; V_2 — объем пробы морской воды, взятой для анализа, л.

8.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 25.12.89 г. (табл. 44), настоящая методика определения симм-триазиновых гербицидов в морской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 44

Результаты метрологической аттестации МВИ

Наименование гербицида	Диапазон концентрации, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
Тербуметон	0,8—5,0	8,3	25,0	26,0
	5,0—10,0	3,9	9,7	10,8
	10,0—20,0	2,6	7,2	7,8
Пропазин	1,2—5,0	7,4	17,0	19,0
	5,0—10,0	6,7	14,0	16,0
	10,0—20,0	5,2	10,6	12,2
Атразин	0,8—4,0	9,5	18,0	20,0
	4,0—10,0	5,2	12,3	14,0
	10,0—20,0	3,2	6,8	7,6
Симазин	1,0—5,0	12,0	31,0	34,0
	5,0—10,0	2,4	6,0	7,0
	10,0—20,0	2,4	6,0	7,0
Семерон	1,2—5,0	8,4	24,0	26,0
	5,0—10,0	5,5	11,5	13,2
	10,0—20,0	4,6	10,3	11,5
Мезоранил	0,8—4,0	8,8	31,0	33,5
	4,0—12,0	6,0	13,0	15,0
	12,0—40,0	4,9	11,0	12,3
Метазин	0,8—4,0	9,6	29,5	32,0
	4,0—12,0	8,7	18,0	20,7
	12,0—20,0	4,9	10,2	11,6
	20,0—40,0	3,6	7,8	8,8

9. Требования к квалификации аналитика

Анализ проб воды на содержание симм-триазиновых гербицидов должен выполнять опытный, квалифицированный химик-аналитик, владеющий техникой очистки растворителей, проведения экстракции, вакуумной перегонки, знающий основы газовой хроматографии и прошедший соответствующий инструктаж по технике безопасности.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб гербицидов требуется 39,0 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов — 4,0 чел.-ч;

на подготовку посуды — 1,5 чел.-ч;

на подготовку прибора к измерениям — 7,0 чел.-ч;
на проведение пробоподготовки — 15,0 чел.-ч;
на выполнение измерений — 10,0 чел.-ч;
на проведение расчетов — 1,0 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мельников Н. Н., Новожилов К. В., Белан С. Р., Пылова Т. Н. Справочник по пестицидам. — М.: Химия, 1985. — 352 с.
2. Определение симм-триазиновых гербицидов в морской воде. Методические указания. РД 52.10.181—89. — М.: Госкомгидромет, 1989. — 30 с.
3. Balley R., Le Bel J., Lawrence J. F. Chromatography of *s*-Triazines. — J. Chrom., 1978, v. 161, N 1, p. 251—257.
4. Lee H. B., Stokker Y. D. Analysis of eleven Triazines in natural waters. — J. Assoc. of Anal. Chem., 1986, v. 69, N 4, p. 568—572.

ГЕРБИЦИДЫ ГРУППЫ 2,4-Д

В современном сельском хозяйстве для борьбы с сорной растительностью на посевах зерновых, хлопчатника, кукурузы, силосных культур в качестве гербицидов широко применяются производные 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) — натриевая и диметиламмониевая соли, а также бутиловый (2,4-ДБЭ) и октиловый эфиры [2]. Гербициды группы 2,4-Д по совокупности свойств относятся к разряду перспективных, поэтому объем их применения постоянно возрастает.

Основная часть гербицидов группы 2,4-Д, как и большинства пестицидов, попадает в морскую среду с речным и материковым стоком, в связи с чем возможно их накопление в устьевых и прибрежных районах морей, особенно весной в период активного применения гербицидов. Известны также случаи прямого внесения эфиров 2,4-Д в водоемы с целью подавления роста водной растительности [4].

Гербициды группы 2,4-Д слабо персистентны: при попадании в водную среду эфиры гидролизуются до свободной феноксикислоты в течение нескольких суток, а соли — двух-трех недель [5]. Сама 2,4-Д достаточно устойчива и сохраняет активность в почве до полугода [1], а время ее жизни в аэрируемой морской воде составляет около четырех месяцев [4].

Применение гербицидов группы 2,4-Д строго ограничено. Натриевая и диметиламмониевая соли 2,4-Д малотоксичны, их ПДК в водоемах рыбохозяйственного назначения составляют соответственно 20 и 100 мкг/л. Эфиры и 2,4-Д среднетоксичны, ПДК 2,4-ДБЭ составляет 4 мкг/л; для других эфиров и свободной 2,4-Д ПДК не разработаны [2].

Наиболее чувствительным, информативным и доступным методом определения гербицидов группы 2,4-Д в объектах окружаю-

щей среды является газожидкостная хроматография с детектором электронного захвата и с использованием слабополярных жидких фаз SE-30 (5 %), OV-17 (5 %), OV-225 (5 %) [1, 3].

Предлагаемая методика позволяет определять сумму растворенных и взвешенных форм гербицидов группы 2,4-Д в морских и распресненных водах указанным методом [3].

1. Сущность метода анализа

Сущность метода анализа заключается в последовательном извлечении из одной пробы воды сначала эфиров, а затем солей 2,4-Д в виде свободной кислоты различными органическими растворителями в соответствующих условиях и последующем дифференцированном анализе полученных экстрактов [3].

Экстракт эфиров концентрируют отгонкой растворителя в вакууме до небольшого объема и анализируют методом газожидкостной хроматографии с детектором электронного захвата, например постоянной скорости рекомбинации.

Экстракт, содержащий 2,4-Д, упаривают досуха в вакууме, остаток этерифицируют бутиловым спиртом в присутствии концентрированной серной кислоты и полученный бутиловый эфир определяют хроматографически с детектором постоянной скорости рекомбинации [1, 3].

Идентификацию исследуемых веществ проводят по времени удерживания. Количественный расчет их содержания проводят методом соотношения с градуировочным раствором по площадям пиков 2,4-Д на хроматограммах градуировочного раствора и пробы воды.

Показатели погрешности измерений рассчитаны для диапазона концентраций 2,4-ДБЭ и натриевой соли 2,4-Д 5—47 мкг/л.

Органические соединения, соэкстрагирующиеся с 2,4-ДБЭ, натриевой и диметиламмониевой солями 2,4-Д из проб морской воды, не мешают их газохроматографическому определению.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

хроматограф любой марки с детектором электронного захвата или постоянной скорости рекомбинации;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104;

весы лабораторные 4-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 500 г — по ГОСТ 24104;

микрошприцы типа МШ-10М вместимостью 10 мкл — по ТУ 25—05—2152;

сушильный шкаф, например типа ШС-3;

ротационный испаритель, например типа ИР-1, ИР-1М;

лабораторный pH-метр—милливольтметр «pH-673» — по ТУ 25—05—1181—76;

насос водоструйный стеклянный — по ГОСТ 25336 или пластмассовый КМ-1230 — по ТУ 64—1—862;

печь электрическая муфельная МП-24 — по СТУ 102—753;

плитка электрическая с закрытой спиралью мощностью 800 Вт — по ТУ 92—208;

секундомер — по ГОСТ 5072;

баня водяная — по ТУ 46—22—608;

батометр пластмассовый 7-литровый, например системы ИОАН;

баллон газовый для азота — по ГОСТ 949;

штатив лабораторный ШЛ с зажимами и кольцами — по ТУ 64—1—707;

шланги резиновые — по ГОСТ 5496;

шланги вакуумные — по ТУ 38—105881;

термометр ТЛ-5 1-А — по ГОСТ 215;

колонки хроматографические стеклянные длиной 2,0 м, с внутренним диаметром 3 мм — по ТУ 25—05—2815—82;

колбы мерные на 25; 50 и 100 мл — по ГОСТ 1770;

колбы круглодонные на 500 мл — по ГОСТ 25336;

колбы грушевидные на 25 и 250 мл — по ГОСТ 25336;

стаканы химические на 400 мл — по ГОСТ 25336;

цилиндры мерные на 50 мл — по ГОСТ 1770;

воронки химические диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;

воронки делительные на 100; 500 и 1000 мл — по ГОСТ 25336;

пипетки на 0,2; 2,0; 5,0 мл — по ГОСТ 20292;

пробирки на 10 мл — по ГОСТ 1770;

холодильник прямой — по ГОСТ 25336;

алонж, тип АИО — по ГОСТ 25336;

склянки стеклянные с притертой пробкой на 300 и 5000 мл;

аппарат для встряхивания жидкости в лабораторной посуде, например типа АВУ-1 — по ТУ 64—1—1081;

фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;

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

капилляры стеклянные;

аппарат для перегонки растворителей;

хроматон N-AW-DMCS или N-AW-HMDS, зернения 0,125—0,160 мм с нанесенной неподвижной жидкой фазой OV-225, SE-30 или XE-60 в количестве 5 %;

азот особой чистоты — по ГОСТ 9293 или поверочный нулевой газ (ПНГ);

гексан, ч., перегнанный — по ТУ 6—09—3375;

изобутиловый (или *н*-бутиловый) эфир уксусной кислоты (бутилацетат, изобутилацетат), ч. д. а., перегнанный — по ТУ 6—09—701;

спирт бутиловый, ч. д. а., «абсолютированный» — по ГОСТ 6006;

натрий сернокислый, безводный, ч. д. а. — по ГОСТ 4166;

кислота серная конц., х. ч. (плотность 1,84) — по ГОСТ 4204;

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

калий двухромовокислый, ч. д. а. — по ГОСТ 4220;
вода дистиллированная — по ГОСТ 6709;
2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты бутиловый эфир (2,4-ДБЭ) — по ТУ 6—09—12—163, или стандартный раствор 2,4-ДБЭ в гексане;
2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты натриевая соль — по ТУ 6—09—12—148, или стандартный раствор в гексане.

3. Отбор проб

Пробу морской воды объемом 5 л отбирают с поверхностного горизонта эмалированным ведром или стеклянной бутылью объемом 5—10 л, помещенной в проволочную обрешетку, к которой снизу прикреплен груз массой 5 кг. Для отбора проб морской воды с горизонтов на небольших глубинах допускается применение 7-литрового пластмассового батометра, однако во избежание загрязнения пробы воды пластификаторами, содержащимися в пластмассе, процесс отбора проб должен занимать не более 30 мин. По этой же причине не допускается хранение пробы в полиэтиленовой посуде с полиэтиленовыми или резиновыми пробками.

Отобранную пробу морской воды без фильтрации помещают в стеклянную бутыль вместимостью 5 л и закрывают стеклянной пробкой.

Пробы воды хранят не более суток при комнатной температуре.

Экстракты в гексане и изобутилацетате хранят в склянках с притертыми пробками в темноте при температуре 5—10 °С. Срок хранения до 3 мес.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Сульфат натрия* для осушения экстрактов прокаливают в муфельной печи при температуре 300—350 °С в течение 7—8 ч. Прокаленный сульфат натрия хранят в герметически закупоренной склянке. Срок хранения не ограничен.

4.1.2. *Раствор едкого натра* концентрацией 1,6 моль/л готовят растворением 6,4 г щелочи в 100 мл воды.

4.1.3. *Хромовая смесь* готовится перед употреблением растворением двухромовокислого калия (9,9 г) в концентрированной серной кислоте (100 мл).

4.1.4. *Раствор детергентов* готовят растворением 10 г любого синтетического моющего средства в 1 л кипящей воды. Используют свежеприготовленный раствор.

4.1.5. *Раствор серной кислоты* концентрацией 1 моль/л готовят добавлением 5,3 мл концентрированной серной кислоты к 50 мл

дистиллированной воды. После охлаждения раствора его объем доводят до 100 мл.

4.1.6. *10 %-ный раствор сульфата натрия* готовят растворением 10 г безводного сульфата натрия в 90 мл дистиллированной воды.

4.1.7. *Бутиловый спирт* сушат над безводным сернокислым натрием не менее суток и перегоняют с дефлегматором, отбирая фракцию с температурой кипения 114—118 °С. Срок хранения 6 мес при температуре 5—10 °С.

4.1.8. *Гексан* перед употреблением перегоняют, собирая фракцию с температурой кипения 68—70 °С. Срок хранения 1 год.

4.1.9. *Изобутиловый (или н-бутиловый) эфир уксусной кислоты* подготавливают следующим образом: 1 л реактива помещают в делительную воронку, добавляют 15 мл раствора едкого натра концентрацией 1,6 моль/л и встряхивают в течение 3 мин. Водный слой отбрасывают, эфир промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат над безводным сульфатом натрия и перегоняют изобутилацетат, отбирая фракцию с температурой кипения 116—117 °С (и с температурой кипения 124—125 °С для *н*-бутилацетата). Срок хранения 1 год.

4.2. Подготовка посуды

Стеклянная посуда промывается в следующем порядке: горячим раствором детергентов, дистиллированной водой (трижды), хромовой смесью, дистиллированной водой (5—7 раз), ацетоном. После промывания посуда сушится при 150—200 °С в течение 2—3 ч.

4.3. Экстракция и осушение экстрактов

4.3.1. 2,4-ДБЭ

Пробу воды объемом 3—5 л помещают в стеклянную бутыль вместимостью 5 л и экстрагируют 2,4-ДБЭ гексаном в нейтральной или слабощелочной среде трижды по 5 мин вручную или с помощью аппарата для встряхивания жидкости в лабораторной посуде. При каждой экстракции расходуется 20 мл гексана на литр пробы морской воды.

После окончания экстракции в объединенные экстракты добавляют безводный сульфат натрия для осушения и выдерживают при комнатной температуре в вытяжном шкафу не менее суток.

4.3.2. Натриевая соль 2,4-Д

К пробе морской воды, оставшейся после экстракции из нее 2,4-ДБЭ, добавляют по каплям раствор серной кислоты концентрацией 1 моль/л до установления pH = 2. Образующуюся феноксикислоту (2,4-Д) экстрагируют трижды по 5 мин изобутилацетатом (или *н*-бутилацетатом) порциями по 20 мл растворителя на литр пробы.

После окончания экстракции объединенные экстракты высушивают над безводным сульфатом натрия не менее суток.

4.4. Концентрирование экстрактов

Высушенный гексановый экстракт фильтруют небольшими порциями в круглодонную колбу вместимостью 500 мл и отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса в токе азота или гелия на водяной бане при температуре 35—37 °С до объема 2—3 мл. Применение вакуумной смазки или других смазочных материалов не допускается. Сконцентрированный экстракт количественно переносят стеклянным капилляром в пробирку на 5 мл и измеряют его объем. Полученный раствор используют для анализа на хроматографе. Допускается хранение экстракта в течение месяца при температуре 0—4 °С.

4.5. Концентрирование экстрактов и проведение этерификации 2,4-Д

4.5.1. Концентрирование экстрактов

Высушенный экстракт 2,4-Д в изобутилацетате (*н*-бутилацетате) фильтруют в круглодонную колбу на 500 мл и отгоняют растворитель в вакууме водоструйного насоса в токе азота (или инертного газа) на водяной бане температурой 55—60 °С до объема 10—15 мл. Остаток количественно переносят в грушевидную колбу на 25 мл и отгоняют изобутилацетат досуха в аналогичных изложенным выше условиях.

4.5.2. Проведение этерификации 2,4-Д

К сухому остатку, полученному в колбе после отгонки изобутилацетата, добавляют сначала 1 мл бутилового спирта, затем 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Колбу с реакционной смесью закрывают притертой стеклянной пробкой и помещают на 20 мин на кипящую водяную баню. После этого колбу охлаждают до комнатной температуры и экстрагируют полученный 2,4-ДБЭ гексаном (4 мл) дважды по 2 мин. К объединенному гексановому экстракту добавляют 5 мл 10 %-ного раствора сульфата натрия, энергично встряхивают 1—2 мин, затем водный слой отбрасывают, а гексановый экстракт фильтруют через 5—7 г безводного сульфата натрия в грушевидную колбу на 25 мл. Делительную воронку ополаскивают порцией гексана 2—3 мл, промывают этим же раствором сульфат натрия. Растворитель отгоняют в вакууме водоструйного насоса [1] в токе азота (или инертного газа) на водяной бане с температурой 35—37 °С до конечного объема 2—3 мл, ко-

[1] Для отгонки растворителя возможно использование ротационного испарителя.

личественно переносят с помощью стеклянного капилляра в мерную пробирку на 5 мл и используют для анализа на хроматографе. Допускается хранение экстракта в течение месяца при температуре 0—4 °С.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

4—6 мкл экстракта, полученного согласно пп. 4.4, 4.5, вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограмму. После выхода пика 2,4-ДБЭ прибор оставляют в холостом режиме работы на 40—50 мин во избежание возможного оседания на колонке органических высокомолекулярных примесей, содержащихся в морской воде.

5.2. Холостое определение

Холостое определение проводят перед анализом проб воды. Цель определения — проверить чистоту реактивов и материалов, используемых для анализа. Для выполнения холостого определения берут тот же объем экстрагента (гексана, изобутилацетата), раствора серной кислоты, концентрацией 1 моль/л бутилового спирта и 10 %-ного раствора сульфата натрия, что и для анализа одной пробы воды, и проводят с ними последовательно все операции, как описано в пп. 4.3, 4.4, 4.5.1 и 4.5.2.

При отсутствии пиков на хроматограмме холостого опыта холостое определение повторяют для каждой новой партии реактивов.

Если же на хроматограмме холостого опыта появляются пики с временами удерживания, близкими к временам удерживания исследуемых веществ, то необходимо путем постадийного исследования установить, какой из реактивов загрязнен, и заменить его таким же реактивом из другой партии.

Для проверки чистоты используемой посуды ее ополаскивают 3 мл гексана и 4—6 мкл полученного смывного раствора вводят в испаритель хроматографа. Отсутствие на хроматограмме пиков (кроме пика, соответствующего растворителю) служит доказательством чистоты посуды.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов 2,4-ДБЭ

6.1.1. *Для приготовления стандартного раствора 2,4-ДБЭ* ампулу со стандартным образцом (3 мг в 1 мл гексана) вскрывают и содержимое быстро переносят в мерную колбу вместимостью

50 мл с притертой пробкой. Ампулу промывают 2—3 раза гексаном и сливают в мерную колбу со стандартным образцом, после чего доводят гексаном ее до метки. Полученный раствор имеет концентрацию 60 мкг/мл.

Раствор стабилен при хранении в холодильнике в течение 6 месяцев.

6.1.2. *Рабочий стандартный раствор 2,4-ДБЭ* готовят непосредственно перед работой. Для этого 1 мл стандартного раствора 2,4-ДБЭ помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл с притертой пробкой и доводят гексаном до метки. Полученный раствор имеет концентрацию 1,2 мкг/мл.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

В хроматограф при условиях, подобранных согласно п. 6.4, вводят 6 мкл стандартного рабочего раствора 2,4-ДБЭ и определяют его время удерживания. Затем стандартный раствор разбавляют в 2, 4 и 8 раз. Для этого в мерные колбы вместимостью 25, 25 и 50 мл вносят соответственно 12,5; 6,25 и 6,25 мл рабочего стандартного раствора и доводят содержимое колбы до метки гексаном. Полученные растворы имеют концентрацию 0,6; 0,3 и 0,15 мкг/л. По 6 мкл каждого раствора вводят в испаритель хроматографа и записывают хроматограммы. Проводят количественный обсчет всех полученных хроматограмм и, построив для каждого компонента график зависимости площади пика от количества вещества, убеждаются в ее линейности для данного диапазона концентраций.

6.3. Подготовка хроматографической колонки

Стеклянную колонку длиной 1,8—2,0 м и диаметром 2,5 мм промывают этиловым спиртом и ацетоном, сушат и заполняют готовым носителем с нанесенной жидкой фазой. Для этого один конец колонки плотно закрывают небольшим тампоном из стекловаты, промытой ацетоном, затем кусочком марли и подсоединяют к водоструйному насосу. После этого через свободный конец заполняют колонку насадкой, прибавляя ее небольшими порциями и уплотняя постукиванием по колонке палочкой с резиновым наконечником при постоянно работающем насосе. Необходимо следить за тем, чтобы насадка ложилась равномерно, без пустот, с одинаковой плотностью. Заполненную колонку закрывают тампоном из стекловаты и помещают в термостат колонок хроматографа, не подсоединяя к детектору. Кондиционируют колонку в токе газа-носителя при расходе его 15—20 мл/мин при температуре 100 °С в течение 6 ч и при температуре 200 °С в течение 6—8 ч.

6.4. Подготовка газового хроматографа к работе

Подготовку хроматографа проводят в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Устанавливают с помощью пенного расходомера расход газа-носителя (азот) 25—28 мл/мин. Подсоединяют колонку к детектору и проверяют герметичность соединений, нанося на них кисточкой мыльную пену.

Устанавливают поступление в детектор азота со скоростью 115—125 мл/мин. Измеряют суммарный расход азота на выходе прибора и контролируют ежедневно перед началом работы.

Устанавливают температуру термостата колонок 175—190 °С, испарителя 220—230 °С, термостата детектора 240—250 °С, устанавливают рабочий диапазон измерений на шкале электрометра и скорость диаграммной ленты (0,4—0,6 см/мин). При работе в рабочем диапазоне измерений электрометра высота пика 2,4-ДБЭ, соответствующая 4 мкл стандартного раствора с концентрацией 1,2 мкг/мл, должна составить не менее 1/3 шкалы самописца.

Критерием полноты кондиционирования газохроматографической колонки является соответствие дрейфа и нерегулярных шумов нулевой линии паспортным данным прибора.

Для насыщения колонки исследуемыми соединениями вкалывают подряд 5—7 раз по 6 мкл стандартного раствора 2,4-ДБЭ с концентрацией 1,2 мкг/мл, после чего колонка полностью готова для анализа.

Определение параметров колонки и детектора проводят аналогично описанному в гл. «Симм-триазиновые гербициды».

6.5. Определение характеристик линейности детектирования

Для определения характеристик линейности диапазона детектирования готовят стандартные растворы 2,4-ДБЭ шести концентраций, различающихся не более чем в два раза. По 4—6 мкл полученных растворов инжектируют в испаритель хроматографа и записывают хроматограммы на рабочей шкале электрометра. Рассчитывают площади пиков на полученных хроматограммах и определяют отношение концентрации 2,4-ДБЭ к площади пиков ($K = C/S$). Линейность детектирования сохраняется для концентраций, при которых значения K отличаются не более чем на 5 %: $[(K_2 - K_1)/K_2] \cdot 100\ \% \leqslant 5\ \%$. В случае отсутствия линейности детектирования строят градуировочный график для всех используемых диапазонов чувствительности.

7. Выполнение измерений

В испаритель хроматографа вводят микрошприцем 4—6 мкл рабочего стандартного раствора 2,4-ДБЭ и записывают хроматограмму. Время удерживания рассчитывают по трем результатам

хроматографирования. Этот параметр необходимо проверять ежедневно перед началом определений после выхода прибора на режим.

Затем вводят в испаритель 4—6 мкл экстракта проб, подготовленных согласно пп. 4.3, 4.4 и 4.5, 2,4-ДБЭ идентифицируют, сравнивая времена удерживания компонентов пробы морской воды

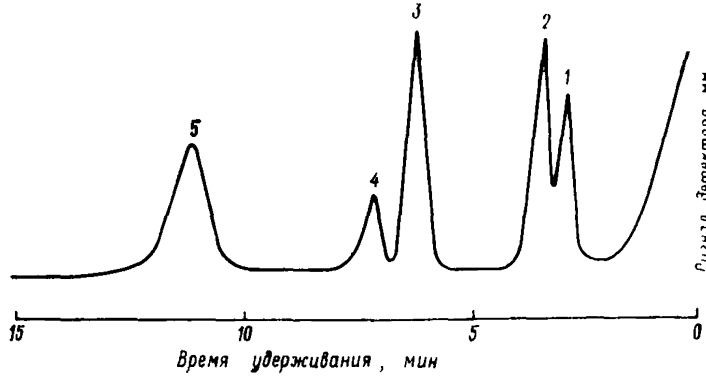


Рис. 26. Хроматограмма смеси эфиров 2,4-Д на колонке длиной 1,8 м с НЖФ OV-225 (5 %).

1 — метиловый эфир; *2* — этиловый эфир; *3* — бутиловый эфир; *4* — пик системы; *5* — октиловый эфир.

с соответствующим параметром пика на хроматограмме стандартного раствора.

Условия хроматографирования смеси эфиров 2,4-Д приведены в табл. 45.

Таблица 45

Условия * хроматографирования смеси эфиров 2,4-Д

Параметр	Значение
1. Длина хроматографической колонки, м	2,0
2. Жидкая фаза, нанесенная на твердый носитель	OV-225 (5 %) на хроматоне N-супер зернением 0,16—0,20 мм
3. Расход газа-носителя (азота), $см^3$/мин	
через колонку	25—28
через детектор	115—125
4. Температурный режим, °С	
колонки	165—175
испарителя	225—235
детектора	245—255
5. Рабочая шкала электрометра, А	10×10^{-12}
6. Скорость протяжки диаграммной ленты, мм/ч	240

* Условия приведены для газового хроматографа «Цвет-110».

Таблица 46

Времена удерживания (относительно 2,4-ДБЭ) эфиров 2,4-Д

Эфир 2,4-Д	Относительное время удерживания
Метиловый	0,44
Этиловый	0,52
Бутиловый	1,00
Октиловый	1,76

Типичная хроматограмма некоторых эфиров 2,4-Д представлена на рис. 26. Времена удерживания относительно 2,4-ДБЭ приведены в табл. 46.

8. Обработка результатов

8.1. Вычисление результатов измерений

8.1.1. 2,4-ДБЭ

Содержание 2,4-ДБЭ в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_x = \frac{C_{ст} S_x V_1 V_{ст}}{S_{ст} V_2 V_x}, \qquad (1)$$

где C_x — концентрация 2,4-ДБЭ в пробе, мкг/л; $C_{ст}$ — концентрация 2,4-ДБЭ в стандартном растворе, мкг/мл; S_x — площадь пика 2,4-ДБЭ на хроматограмме пробы морской воды, равная произведению высоты пика h на его ширину на уровне $h/2$ см²; V_1 — объем экстракта после концентрирования, мл; $V_{ст}$ — объем стандартного раствора, вводимого в испаритель хроматографа, мкл; $S_{ст}$ — площадь пика 2,4-ДБЭ на хроматограмме стандартного раствора, см²; V_2 — объем пробы морской воды, взятой для анализа, л; V_x — объем экстракта пробы, вводимого в испаритель хроматографа, мкл.

8.1.2. Натриевая соль 2,4-Д

Содержание натриевой соли 2,4-Д в анализируемой пробе морской воды находят по формуле

$$C_y = \frac{C_x M_1}{M_2 K_э},$$

где C_y — концентрация натриевой соли 2,4-Д в пробе морской воды, мкг/л; C_x — концентрация 2,4-ДБЭ, полученного этерификацией натриевой соли 2,4-Д согласно п. 4.5.2, рассчитанная по формуле (1), мкг/л; M_2 — молекулярная масса 2,4-ДБЭ, M_1 — молекулярная масса натриевой соли 2,4-Д; $K_э$ — коэффициент этерификации натриевой соли 2,4-Д в условиях, описанных в п. 4.4.2, равный 0,76.

Таким образом,

$$C_y = 1{,}2 \cdot C_x.$$

8.2. Числовые значения показателей погрешности МВИ

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 20.12.1989 г. (табл. 47), настоящая методика определения гербицидов группы 2,4-Д в морской воде допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 47

Результаты метрологической аттестации МВИ

Вещество	Диапазон концентрации, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ (Δ), %
2,4-ДБЭ	9,5—19,0	2,0	5,2	5,8
	19,1—47,5	1,8	3,7	4,2
Натриевая соль 2,4-Д	5,0—20,0	3,0	7,3	8,2
	20,1—30,0	2,0	7,4	7,8

9. Требования к квалификации аналитика

Анализ проб воды на содержание гербицидов группы 2,4-Д должен выполняться опытным, квалифицированным химиком-аналитиком, владеющим техникой очистки растворителей, проведения экстракции, вакуумной перегонки, знающим теоретические основы и технику газовой хроматографии и прошедшим соответствующий инструктаж по технике безопасности.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб гербицидов группы 2,4-Д в морской воде требуется 82,0 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб из батометра — 0,5 чел.-ч;

на приготовление растворов реактивов и очистку растворителей — 20 чел.-ч;

на подготовку посуды — 4 чел.-ч;

на подготовку прибора к измерениям — 4 чел.-ч;
на проведение пробоподготовки — 44 чел.-ч;
на выполнение измерений — 8 чел.-ч;
на проведение расчетов — 1,5 чел.-ч;

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабкина Э. И., Алексеева Л. Б., Трублаевич Ж. Н. Газохроматографическое определение 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в почве в виде этилового эфира. — ЖАХ. 1985, т. 40, № 2, с. 2048—2051.
2. Мельников Н. Н., Новожилов К. Б., Белан С. Р., Пылова Г. В. *Справочник по пестицидам.* — М.: Химия, 1985. — 350 с.
3. Определение гербицидов группы 2,4-Д в морской воде. Методические указания. РД 52.10.239—90. — М.: изд. Госкомгидромета, 1990. — 31 с.
4. Birmingham B. C., Colman B. Persistence and fate of 2,4-D butoxyethanol ester in artificial ponds. — J. Environ. Qual., 1985, v. 14, N 1, p. 100—104.
5. Alexander M. C., Gerrich F. M., Mayes M. A. Acute toxicity of four phenoxy herbicides to aquatic organisms. — Bull. Environ. Contam. Toxicol., 1986, v. 35, N 3, p. 314—321.

КСАНТОГЕНАТЫ

Ксантогенаты относятся к числу флотореагентов, применяющихся в качестве коллекторов при флотации руд цветных металлов. Ксантогенаты являются токсичными веществами и их предельно допустимая концентрация для вод водоемов составляет 1 мкг/л.

Экстракционно-фотометрические [1, 2] и титриметрические [4] методики позволяют определять относительно высокие, более 50 мкг/л, концентрации этих веществ в пробах. С помощью настоящей методики можно находить общее содержание ксантогенатов из пробы воды объемом 250 мл в диапазоне концентраций от 1 до 30 мкг/л [3].

Ксантогенаты не устойчивы в водных растворах и довольно быстро гидролизуются, поэтому предлагаемую методику рекомендуется применять для анализа вод морских водоемов, расположенных в непосредственной близости от соответствующих горнообогатительных комбинатов.

1. Сущность метода анализа

Определение ксантогенатов основано на образовании ксантогената меди (I), экстракции его из пробы воды хлороформом и реэкстракции меди (I) в азотную или соляную кислоту. По атомной абсорбции меди в аликвоте реэкстракта судят о содержании ксантогенатов в пробе. Минимально определяемая концентрация

составляет 1 мкг/л. Мешать определению могут дитиофосфаты, также образующие экстрагируемые соединения с медью (I). В отличие от легко гидролизующихся ксантогенатов дитиофосфаты устойчивы в водных средах, поэтому разрушить их в растворе, не затрагивая при этом ксантогенатов, не представляется возможным. Наиболее целесообразным в данном случае является учет влияния дитиофосфатов. Для этого пробу делят на две части, в первой определяют суммарное содержание ксантогенатов и дитиофосфатов, во второй, после подкисления и полного гидролиза ксантогенатов, — только дитиофосфаты. Разница в полученных аналитических сигналах соответствует содержанию ксантогенатов в пробе. Если заведомо известно, что проба не содержит дитиофосфатов, то анализ проводится только по схеме, предусмотренной для первой части.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

атомно-абсорбционный спектрофотометр с непламенной атомизацией проб любой марки;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104;

центрифуга с набором центрифужных пробирок, например типа ЦЕЛ-1 — по ТУ 5—375—4166;

электроплитка с закрытой спиралью мощностью 800 Вт — по ТУ 92—208;

баллон газовый для азота (гелия) — по ГОСТ 949;

колбы мерные 2-го класса точности, исполнения 2, вместимостью 100, 250, 500 мл — по ГОСТ 1770;

воронки делительные на 500 мл — по ГОСТ 25336;

пипетки на 2; 5; 10 и 20 мл — по ГОСТ 20292;

стаканы на 400 мл — по ГОСТ 25336;

цилиндры мерные на 50 мл — по ГОСТ 1770;

колбы лабораторные конические со шлифом на 25 мл — по ГОСТ 25336;

воронки химические типа В диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;

бюретки с двухходовым краном и автоматическим нулем на 25 мл — по ГОСТ 20292;

колбы короткогорлые со шлифом на 250 мл — по ГОСТ 25336;

бюксы — по ГОСТ 25336;

фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;

вода дистиллированная — по ГОСТ 6709;

ксантогенат калия этиловый, ч. д. а. — по ТУ 609—830 или технический — по ГОСТ 7927;

медь хлористая, ч. — по ГОСТ 4164;

кислота уксусная, ч. — по ГОСТ 61;

кислота соляная, ч. д. а. — по ГОСТ 3118;
кислота азотная, ч. д. а. — по ГОСТ 4461;
натрий уксуснокислый трехводный, ч. д. а. — по ГОСТ 199;
хлороформ, х. ч. — по ТУ 6—09—06—800;
калия гидроксид, ос. ч. — по ОСТ 6—01—301;
барий хлористый, ч. д. а. — по ГОСТ 4108;
иод, ч. д. а. — по ГОСТ 4159;
крахмал растворимый — по ГОСТ 10163;
кальций углекислый, ч. д. а. — по ГОСТ 4530;
натрий серноватистокислый, 5-водный ч. д. а. — по СТ СЭВ 223;
фенолфталеин, ч. — по ГОСТ 5850;
калий иодистый, х. ч. — по ГОСТ 4232;
эфир диэтиловый медицинский;
ацетон, ос. ч. — по ТУ 6—09—3513;
бензол, х. ч. — по ТУ 6—09—779;
спирт этиловый ректификат высший сорт — по ГОСТ 18300;
азот особой чистоты — по ГОСТ 9293 или поверочный нулевой газ (ПНГ).

3. Отбор проб

Пробу морской воды объемом 500 мл отбирают чистым пластмассовым или стеклянным батометром, после чего сразу приступают к ее обработке. Во избежание гидролиза ксантогенатов пробу хранить не рекомендуется. Если окончание анализа (измерение атомной абсорбции) нельзя провести сразу, следует довести первичную обработку пробы до стадии реэкстракции включительно. Устойчивость реэкстрактов сохраняется в течение длительного времени при условии хранения в чистых склянках с плотными пробками.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. *Раствор уксусной кислоты* концентрацией 1 моль/л готовят растворением 30 мл ледяной уксусной кислоты в дистиллированной воде и доведением объема до 500 мл. Раствор устойчив.

4.1.2. Для приготовления *раствора ацетата натрия* концентрацией 1 моль/л растворяют 136,1 г ацетата натрия в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. Раствор устойчив.

4.1.3. *Ацетатный буферный раствор* готовят, смешивая 158 мл раствора ацетата натрия и 42 мл раствора уксусной кислоты и разбавляя смесь дистиллированной водой до объема 1 л. Раствор устойчив.

4.1.4. Для приготовления *раствора хлористой меди* концентрацией 0,25 моль/л растворяют 2,55 г хлористой меди в 10 мл концен-

трированной соляной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 мл. Раствор готовят непосредственно перед обработкой проб. Устойчив в течение 6—8 ч при хранении в закрытой склянке [1].

4.1.5. Для приготовления *раствора бария хлористого* 10 %-ного растворяют 10 г хлористого бария в дистиллированной воде и доводят объем до 100 мл.

4.1.6. Для приготовления *раствора иода* концентрацией 0,25 моль/л сначала растворяют 20—22 г иодистого калия в 30 мл дистиллированной воды, затем в полученный раствор добавляют 3,17 г иода. После полного растворения иода доводят объем раствора дистиллированной водой до 500 мл. Раствор хранится в темной склянке с хорошо притертой пробкой.

4.1.7. Раствор *соляной кислоты* концентрацией 0,1 моль/л готовят растворением 8,3 мл концентрированной соляной кислоты в дистиллированной воде с доведением объема до 100 мл. Можно также готовить раствор соляной кислоты, пользуясь фиксаналами.

4.1.8. Раствор *соляной кислоты* концентрацией 0,05 моль/л готовят разбавлением 50 мл соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л дистиллированной водой до 100 мл.

4.1.9. Для приготовления *раствора крахмала* 0,5 %-ного встряхивают 0,5 г крахмала в 15—20 мл дистиллированной воды. Полученную смесь постепенно вливают в 80 мл кипящей воды и кипятят несколько минут до просветления раствора. Раствор консервируют добавлением 1 капли хлороформа.

4.1.10. *Раствор натрия серноватистокислого* концентрацией 0,05 моль/л готовят растворением 7,2 г соли в дистиллированной воде, предварительно прокипяченной и охлажденной до комнатной температуры. Доводят объем раствора до 500 мл. Раствор консервируют добавлением 0,5 мл хлороформа и хранят в темной склянке, снабженной поглотительной трубкой с гранулированной щелочью. Лучше готовить раствор из фиксанала.

4.1.11. *Раствор фенолфталеина* 0,1 %-ный готовят растворением 0,1 г фенолфталеина в 100 мл этилового спирта.

4.1.12. *Раствор гидроксида калия* концентрацией 10 моль/л готовят растворением 56 г щелочи в дистиллированной воде с доведением объема до 100 мл.

4.2. Очистка ксантогената калия

При хранении ксантогенаты постепенно подвергаются гидролизу, особенно во влажных помещениях, поэтому необходимо проводить их очистку перед построением градуировочного графика. Для этого ксантогенат сначала перекристаллизовывают из этило-

[1] Кристаллы хлористой меди белого цвета, однако при стоянии на воздухе быстро зеленеют из-за образования основной соли, поэтому для анализа используют реактив зеленого цвета, который дополнительной очистке не подлежит.

вого спирта, затем растворяют в горячем ацетоне и осаждают из раствора бензолом. Кристаллы фильтруют через бумажный фильтр, промывают диэтиловым эфиром и сушат на воздухе. Хорошо высушенную соль хранят в бюксе с притертой крышкой.

4.3. Определение содержания основного вещества в очищенном ксантогенате калия (ГОСТ 7927)

4.3.1. Приготовление раствора ксантогената

Около 1 г очищенного ксантогената взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, помещают в мерную колбу на 100 мл и растворяют в дистиллированной воде. Добавляют 10 мл раствора хлористого бария, после чего доводят объем раствора до метки. Дают отстояться, затем фильтруют раствор через бумажный фильтр в сухую колбу. Первую порцию фильтрата (около 20 мл) отбрасывают, остальной фильтрат немедленно используют для анализа.

4.3.2. Определение содержания свободного едкого кали

Отбирают пипеткой 25 мл раствора ксантогената, помещают в коническую колбу на 250 мл, прибавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и титруют раствором соляной кислоты концентрацией 0,05 моль/л до исчезновения розового окрашивания. Хорошо очищенный ксантогенат обычно содержит ничтожно малое количество свободной щелочи, поэтому розовой окраски индикатора может не появиться.

4.3.3. Проведение анализа

Раствор, нейтрализованный соляной кислотой, быстро титруют раствором иода в присутствии крахмала. Затем пипеткой отбирают 25 мл (новую аликвоту ксантогената калия), помещают в коническую колбу вместимостью 250—300 мл, добавляют к этиловому ксантогенату калия 50 мл (а к бутиловому 25 мл) раствора соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/л, закрывают пробкой и выдерживают 15 мин (бутиловый — 30 мин). После этого быстро добавляют около 0,3 г углекислого кальция (на дне колбы должно оставаться его небольшое количество), затем приливают 10 мл раствора иода и титруют раствором тиосульфата натрия до тех пор, пока раствор не примет желтого окрашивания, прибавляют несколько капель раствора крахмала и дотитровывают до исчезновения окрашивания.

4.3.4. Обработка результатов

Содержание основного вещества (C) вычисляют по формуле

$$C = \frac{[V_1 - (V_3 - V_2)]\,K \cdot 100 \cdot 100}{m \cdot 25},$$

где V_1 — объем раствора иода концентрацией 0,025 моль/л, израсходованный на титрование, мл; V_2 — объем раствора тиосульфата натрия концентрацией 0,05 моль/л, израсходованный на обратное титрование иода, мл; V_3 — объем раствора иода концентрацией 0,025 моль/л, взятый для анализа и равный 10 мл; m — масса навески продукта, г; K — количество ксантогената калия, соответствующее 1 мл раствора иода концентрацией 0,025 моль/л (для этилового ксантогената $K = 0{,}008015$; для бутилового — 0,00942).

Допустимые расхождения между результатами двух параллельных определений не должны превышать 0,5 %.

Обычно в очищенном препарате содержится не менее 95 % основного вещества. Для получения более высокого содержания очистку можно повторить.

4.4. Контроль чистоты посуды

Методика определения ксантогенатов требует большой тщательности выполнения. Особое внимание следует уделить склянкам для сбора экстрактов. Необходимо проводить строгий контроль их чистоты. Для этого предварительно вымытую склянку (коническую колбочку со шлифом) ополаскивают 3—5 мл разбавленной азотной или соляной кислотой, после чего промывную кислоту анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Если сигнал абсорбции превышает значение 0,010, то склянку замачивают в разбавленной кислоте на несколько часов, затем ополаскивают несколько раз и снова проверяют на чистоту. При необходимости процедуру очистки повторяют до тех пор, пока значение абсорбции не станет меньше указанного.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

Пробу объемом 500 мл делят пополам. Первую ее часть объемом 250 мл переносят в делительную воронку на 500 мл, добавляют 3 мл раствора хлористой меди и 20 мл ацетатного буфера. После пермешивания раствора добавляют в воронку 10 мл хлороформа и экстрагируют в течение 3 мин. После разделения слоев (через 7—10 мин) нижний органический слой собирают в склянку (колбочку) емкостью 25 мл, фильтруя его через кусочек ваты, предварительно вымытый хлороформом и высушенный. Если после экстракции образовалась устойчивая эмульсия, то ее собирают в центрифужную пробирку и центрифугируют 10 мин при скорости 3000 об/мин. Содержимое пробирки вновь возвращают в делительную воронку и собирают отделившийся экстракт, как указано выше. Необходимо строго следить, чтобы ни одна капля водной фазы не попала в склянку. Склянки должны быть чистыми и сухими. Затем добавляют к экстракту 200 мкл концентрированной азотной или соляной кислоты, закрывают пробкой и встряхи-

вают несколько раз, после чего добавляют еще 2 мл дистиллированной воды и снова встряхивают в течение 1 мин. После разделения слоев верхний водный слой (реэкстракт) подготовлен к измерению.

Вторую часть пробы также переносят в делительную воронку, добавляют 3 мл раствора хлористой меди и для разрушения ксантогенатов добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты. После 20-минутной выдержки раствор нейтрализуют 1 мл раствора гидроксида калия, добавляют 20 мл ацетатного буфера (pH должен быть таким же, как и в первой части пробы). Последующую обработку проводят, как указано выше.

5.2. Холостое определение

Для выполнения холостого определения 250 мл дистиллированной воды проводят через все стадии анализа, предусмотренные для первой части пробы. При соблюдении всех требований, предъявляемых к чистоте посуды и реактивов, значения атомной абсорбции холостых определений не превышают обычно 0,010—0,015. Холостое определение проводят перед построением градуировочного графика и повторяют для каждой новой партии реактивов.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основной стандартный раствор этилксантогената калия готовят, растворяя навеску около 0,5 г (с учетом найденного содержания основного вещества) в дистиллированной воде, затем добавляют пять капель раствора гидроксида калия и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой. Концентрация этилксантогената калия в основном стандартном растворе 5 г/л. Раствор хранят в холодильнике не более двух недель.

Расчет необходимой навески производят по формуле

$$m = \frac{0{,}5 \cdot 100}{C},$$

где C — найденное содержание основного вещества, %.

Например, если содержание основного вещества в этилксантогенате калия составляет 95 %, то масса навески — 0,5263 г.

Для приготовления рабочего стандартного раствора этилксантогената калия 0,25 мл основного раствора помещают в мерную колбу на 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрация этилксантогената калия в рабочем стандартном растворе 2,5 мг/л. Раствор готовят в день построения градуировочного графика.

Для приготовления градуировочных растворов в ряд мерных колб объемом 250 мл вносят 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего стандартного раствора ксантогената и доводят объемы растворов

до метки дистиллированной водой. Полученные концентрации составляют соответственно 1, 5, 10, 15, 20, 30 мкг/л. Обработку каждого градуировочного раствора производят так же, как обработку первой части пробы при проведении анализа. Каждый градуировочный раствор готовят параллельно не менее трех раз.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочный график строят по средним значениям измеренных величин атомной абсорбции в координатах «атомная абсорбция» — концентрация ксантогенатов в пробе», при этом из каждого значения атомной абсорбции градуировочного раствора вычитают значение атомной абсорбции холостой пробы.

6.3. Подготовка атомно-абсорбционного спектрофотометра

Рабочие параметры и температурно-временной режим атомизации проб устанавливают в соответствии с инструкцией прибора.

7. Выполнение измерений

После разделения слоев отбирают из верхнего водного слоя 20 мкл с помощью пипетки Эппендорфа и вводят в камеру атомизации атомно-абсорбционного спектрофотометра. Интенсивность абсорбции меди измеряют при 324,7 нм, используя следующий температурно-временной режим работы:

сушка при 80 °С — 30 с;
обжиг при 900 °С — 20 с;
атомизация при 2500 °С — 10 с.

8. Обработка результатов измерений

8.1. Математическая обработка

Для каждой пробы получают два значения атомной абсорбции. Первое, полученное в результате обработки первой части пробы (A_1), соответствует суммарному содержанию ксантогенатов и дитиофосфатов. Второе, полученное после обработки второй части пробы (A_2), соответствует содержанию только дитиофосфатов. Рассчитывают значение $\Delta A = A_1 - A_2$, которое соответствует содержанию ксантогенатов в пробе. По ΔA с помощью градуировочного графика находят концентрацию ксантогенатов в пробе. Для проб с заведомым отсутствием дитиофосфатов содержание ксантогенатов в пробе находят непосредственно по значению A_1, при этом из каждого значения атомной абсорбции необходимо вычесть значение холостого определения.

8.2. Числовые значения показателей погрешности методики

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09.88 по 25.12.88 г. (табл. 48), настоящая методика определения ксантогенатов допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 48

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентрации ксантогенатов в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
1—10	12,3	40,0	42,0
10—30	2,5	7,5	8,2

9. Требования к квалификации аналитика

К выполнению анализа допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, имеющие опыт работы с химическими препаратами и на атомно-абсорбционном спектрофотометре, допущенные к работе с газовыми баллонами.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб требуется 16,8 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
на приготовление растворов реактивов — 1 чел.-ч;
на подготовку посуды — 3 чел.-ч;
на подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе — 1,5 чел.-ч;
на проведение экстракции — 6 чел.-ч;
на выполнение измерений — 5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кириллова З. П., Мерисов Ю. И. Способ определения ксантогенатов в водных растворах. — А. с. 1113721 СССР, Бюллетень изобретений 1984, № 34, МКИ G 21/78.
2. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
3. Определение ксантогенатов в морской воде. Методические указания. РД 52.10.182—89. — М.: Госкомгидромет, 1989. — 19 с.
4. Talegaonkar T., Boparai K. S. Determination of xanthates by reaction with 2,4-dinitrobenzenesulphenyl chloride. — J. Indian. Chem. Soc., 1982, v. 59, N 1, p. 109.

ДИТИОФОСФАТЫ

Дитиофосфаты являются наиболее характерными собирателями сульфидных минералов при обогащении руд цветных металлов. Они устойчивы в водных растворах в течение длительного времени. Эти соединения относятся к числу токсичных веществ, и их предельно допустимая концентрация для вод водоемов составляет 1 мкг/л.

С помощью экстракционно-фотометрических методик, используемых для анализа сточных вод [1] или флотационных растворов [3], можно определять концентрации дитиофосфатов в пробах, превышающие 50 мкг/л. Предлагаемая методика позволяет находить общее содержание дитиофосфатов из пробы объемом 250 мл в диапазоне концентраций 1—30 мкг/л [2].

1. Сущность метода анализа

Определение дитиофосфатов основано на образовании в растворе дитиофосфата меди (I), экстракции его из кислой среды четыреххлористым углеродом и реэкстракции меди (I) азотной кислотой. Содержание дитиофосфатов в пробе находят по значению атомной абсорбции меди в аликвоте реэкстракта. Минимально определяемая концентрация составляет 1 мкг/л. Мешающих влияний на определение дитиофосфатов с медью (I) атомно-абсорбционным методом не обнаружено.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализа применяются:

атомно-абсорбционный спектрофотометр с непламенной атомизацией проб любой марки;

весы лабораторные 2-го класса точности с наибольшим пределом взвешивания 200 г — по ГОСТ 24104;

центрифуга с набором центрифужных пробирок, например, типа ЦЕЛ-1 — по ТУ 5—375—4166;

электроплитка с закрытой спиралью мощностью 800 Вт — по ТУ 92—208;

баллон газовый для азота (гелия) — по ГОСТ 949;

колбы мерные на 100; 250; 500 мл — по ГОСТ 1770;

воронки делительные на 500 мл — по ГОСТ 25336;

пипетки на 2; 5; 10; 20 мл — по ГОСТ 20292;

стаканы на 400 мл — по ГОСТ 25336;

цилиндры мерные на 50 мл — по ГОСТ 1770;

воронки химические типа В диаметром 50—80 мм — по ГОСТ 25336;

бюретки с двухходовым краном и автоматическим нулем на 25 мл — по ГОСТ 20292;
колбы короткогорлые со шлифом на 250 мл — по ГОСТ 25336;
бюксы — по ГОСТ 25336;
батометр пластмассовый или стеклянный, ГР-18 — по ТУ 2504—2507;
фильтры бумажные, тип ФОМ — по ТУ 6—09—1678;
вода дистиллированная — по ГОСТ 6709;
бумага лакмусовая нейтральная — по ТУ 6—09—3405;
дибутилдитиофосфат натрия технический (аэрофлот натриевобутиловый) — по ТУ 6—02—1073;
медь хлористая, ч. — по ГОСТ 4164;
кислота соляная, ч. д. а. — по ГОСТ 3118;
кислота азотная, ч. д. а. — по ГОСТ 4461;
калия гидроксид, ос. ч. — по ОСТ 6—01—301;
эфир диэтиловый технический — по ГОСТ 6265—74;
углерод четыреххлористый, ос. ч. — по ТУ 6—09—3219 или х. ч. по ТУ 6—09—2663;
натрий хлористый, х. ч. — по ГОСТ 4233;
ацетон, ос. ч. — по ТУ 6—09—3513;
бензол, х. ч. — по ТУ 6—09—779;
спирт этиловый ректификат высший сорт — по ГОСТ 18300;
азот особой чистоты — по ГОСТ 9293 или поверочный нулевой газ (ПНГ);
бромкрезоловый пурпурный, ч. — по ТУ 6—09—1386.

3. Отбор проб

3.1. Подготовка оборудования для отбора проб

Пробы морской воды для определения дитиофосфатов отбирают чистым пластмассовым или стеклянным батометром. При отборе следует избегать попадания загрязнения в пробу.

3.2. Хранение проб

Во избежание сорбции дитиофосфатов пробу хранить не рекомендуется. Если окончание анализа (измерение атомной абсорбции) нельзя провести сразу, следует довести первичную обработку пробы до стадии реэкстракции включительно. Устойчивость реэкстрактов сохраняется в течение длительного времени при условии хранения их в чистых склянках с плотными пробками.

4. Подготовка к анализу

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализа

4.1.1. Для приготовления *раствора хлористой меди* концентрацией 0,25 моль/л растворяют 2,55 г хлористой меди в 10 мл кон-

центрированной соляной кислоты и доводят объем раствора дистиллированной водой до 100 мл. Раствор готовят непосредственно перед обработкой проб. Устойчив в течение 6—8 ч при хранении в закрытой склянке. [1]

4.1.2. Для приготовления *спиртового раствора гидроксида калия* концентрацией 0,05 моль/л 0,2800 г гидроксида калия растворяют в этиловом спирте и доводят объем раствора до 250 мл.

4.1.3. *Раствор бромкрезолового пурпурного* 0,1 %-ный готовят растворением 0,05 г бромкрезолового пурпурного в 50 мл этилового спирта.

4.1.4. *Насыщенный раствор хлористого натрия* готовят растворением 36,0 г хлористого натрия в 100 мл дистиллированной воды. Полученный раствор фильтруют.

4.2. Очистка дитиофосфата натрия

Перед построением градуировочного графика необходимо провести очистку технического препарата дибутилдитиофосфата натрия, называемого «аэрофлот бутиловый» и содержащего обычно около 60 % чистого вещества. Для этого 10—15 г дибутилдитиофосфата сначала перекристаллизовывают из этилового спирта, затем растворяют в небольшом количестве горячего ацетона и осаждают из раствора диэтиловым эфиром. Отфильтрованные кристаллы промывают диэтиловым эфиром и сушат на воздухе. Выход очищенного продукта составляет 45—50 %. Хорошо высушенную соль хранят в бюксе с притертой пробкой. Реактив устойчив в течение нескольких месяцев.

4.3. Определение содержания основного вещества в очищенном дитиофосфате натрия

В стакан емкостью 50 мл помещают 0,2 г очищенного реактива, взвешенного с погрешностью не более 0,0001 г, приливают 10 мл раствора хлористого натрия, 5 мл бензола и 0,3 мл концентрированной соляной кислоты. После перемешивания содержимое стакана количественно переносят в делительную воронку на 50 мл № 1, смывая стенки стакана 15 мл бензола. Смесь в воронке встряхивают 20 раз для извлечения в водный слой неорганических примесей. После полного разделения фаз водный слой сливают в делительную воронку на 50 мл № 2. В воронку № 1, содержащую бензольный слой, приливают еще 10 мл раствора хлористого натрия, повторяют встряхивание и разделение слоев, собирая водный слой в воронку № 2. Операцию встряхивания и разделения повторяют в третий раз, собирая водный слой в воронку № 2. Бензольный слой в воронке № 1, содержащий дибутилдитиофосфорную

[1] Кристаллы хлористой меди белого цвета, однако при стоянии на воздухе быстро зеленеют из-за образования основной соли, поэтому для анализа используют реактив зеленого цвета, который дополнительной очистке не подлежит.

кислоту, сохраняют. К объединенному в воронке № 2 промывному раствору приливают 10 мл бензола, встряхивают 20 раз для окончательного извлечения в бензольный слой следов дибутилдитиофосфорной кислоты. Нижний водный слой отбрасывают.

Верхний бензольный слой сливают в коническую колбу объемом 100 мл, смывая стенки воронки 5 мл бензола. В эту же колбу количественно переносят бензольный слой из воронки № 1, также промывая ее 5 мл бензола. К объединенному бензольному экстракту добавляют 2 мл спирта, 35—40 мл воды и пять капель индикатора бромкрезолового пурпурного, затем титруют раствором гидроксида калия до появления в водном растворе фиолетовой окраски.

Содержание (%) дибутилдитиофосфата натрия в процентах рассчитывают по формуле

$$C = \frac{V \cdot 0{,}0132 \cdot 100}{m},$$

где V — объем спиртового раствора гидроксида калия концентрацией 0,05 моль/л, израсходованный на титрование, мл; 0,0132 — количество дибутилдитиофосфата натрия, соответствующее 1 мл точно спиртового раствора гидроксида калия концентрацией 0,05 моль/л; m — навеска очищенного реактива, г.

За результат анализа принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемое расхождение между которыми не должно превышать 0,5 %.

Содержание основного вещества в дважды очищенном техническом продукте составляет обычно около 95 %.

4.4. Контроль чистоты посуды

Методика определения дитиофосфатов требует большой тщательности выполнения. Особое внимание следует уделить склянкам для сбора экстрактов. Необходимо проводить строгий контроль их чистоты. Для этого предварительно вымытую склянку (коническую колбочку со шлифом) ополаскивают 3—5 мл разбавленной азотной или соляной кислоты, после чего промывную кислоту анализируют на атомно-абсорбционном спектрофотометре. Если абсорбция превышает значение 0,010, то склянку замачивают в разбавленной кислоте на несколько часов, затем ополаскивают несколько раз и снова проверяют на чистоту. При необходимости процедуру очистки повторяют до тех пор, пока абсорбция не станет меньше указанного значения.

5. Проведение анализа

5.1. Схема проведения анализа

Пробу объемом 250 мл переносят в делительную воронку на 500 мл, добавляют 3 мл раствора хлористой меди и 1 мл концентрированной соляной кислоты (проба должна быть подкислена

до pH = 1... 2). После перемешивания раствора добавляют в воронку 5 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют в течение 3 мин. После разделения слоев (через 7—10 мин) нижний органический слой собирают в склянку емкостью 15—20 мл, фильтруя его через кусочек ваты, предварительно вымытой растворителем и высушенной. Если после экстракции образовалась эмульсия, то ее собирают в центрифужную пробирку и центрифугируют 10 мин при скорости 3000 об/мин. Содержимое пробирки вновь возвращают в делительную воронку и собирают отделившийся экстракт, как указано выше. Необходимо строго следить, чтобы ни одна капля водной фазы не попала в склянку. Склянки должны быть чистыми и сухими. Затем добавляют к экстракту 200 мкл концентрированной азотной кислоты, закрывают пробкой и встряхивают в течение 30 с, после чего добавляют еще 2 мл дистиллированной воды и снова встряхивают. После разделения слоев верхний водный слой (реэкстракт) подготовлен к измерению.

5.2. Холостое определение

Для выполнения холостого определения 250 мл дистиллированной воды проводят через все стадии анализа, предусмотренные для пробы. При соблюдении всех требований, предъявляемых к чистоте посуды и реактивов, значения атомной абсорбции холостых определений не превышают обычно 0,010—0,015. Холостое определение проводят перед построением градуировочного графика и повторяют для каждой новой партии реактивов.

6. Подготовка средств измерений к работе

6.1. Методы приготовления градуировочных растворов

Основной стандартный раствор дибутилдитиофосфата натрия готовят, растворяя навеску около 0,5 г (с учетом найденного содержания основного вещества) в дистиллированной воде и доводя объем раствора до 100 мл дистиллированной водой. Концентрация дибутилдитиофосфата натрия в основном стандартном растворе 5 г/л. Раствор устойчив.

Расчет необходимой навески m(г) проводят по формуле

$$m = \frac{0{,}5 \cdot 100}{C}, \qquad (2)$$

где C — найденное содержание основного вещества, %.

Например, если содержание основного вещества в очищенном препарате — 95 %, то навеска составляет 0,5263 г.

Для приготовления рабочего стандартного раствора дибутилдитиофосфата натрия 0,25 мл основного раствора помещают в мерную колбу на 500 мл и доводят объем до метки дистиллированной водой. Концентрация дибутилдитиофосфата натрия в рабочем

стандартном растворе 2,5 мг/л. Раствор готовят в день построения градуировочного графика.

Для приготовления градуировочных растворов в ряд мерных колб объемом 250 мл вносят 0,1; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 мл рабочего стандартного раствора дитиофосфата и доводят объемы растворов до метки дистиллированной водой. Полученные концентрации составляют соответственно 1; 5; 10; 15; 20; 30 мкг/л. Обработку каждого градуировочного раствора производят так же, как обработку пробы при проведении анализа. Каждый градуировочный раствор готовят параллельно не менее трех раз.

6.2. Установление градуировочных характеристик метода

Градуировочный график строят по средним измеренным значениям атомной абсорбции в координатах «атомная абсорбция — концентрация дитиофосфатов в пробе», при этом из каждого значения атомной абсорбции градуировочного раствора вычитают значение для холостой пробы.

6.3. Подготовка к работе атомно-абсорбционного спектрофотометра

Рабочие параметры и температурно-временной режим атомизации проб устанавливают в соответствии с инструкцией прибора.

7. Проведение измерений

После разделения слоев отбирают из верхнего водного слоя 20 мкл с помощью пипетки Эппендорфа и вводят в камеру атомизации атомно-абсорбционного спектрофотометра. Интенсивность абсорбции меди измеряют при 324,7 нм, используя следующий температурно-временной режим работы:

сушка при 80 °С — 30 с,
обжиг при 900 °С — 20 с,
атомизация при 2500 °С — 10 с.

8. Обработка результатов измерений

8.1. Математическая обработка

По найденному значению атомной абсорбции с помощью градуировочного графика находят концентрацию дитиофосфатов в пробе (мкг/л), при этом из каждого значения атомной абсорбции необходимо вычесть величину холостого определения.

8.2. Числовые значения показателей погрешности методики

На основании метрологической аттестации, проведенной ВНИИАСМ—НПО «Исари» Госстандарта СССР с 01.09 по 20.12.89 (табл. 49), настоящая методика определения дитиофосфатов допущена к применению в организациях Росгидромета.

Таблица 49

Результаты метрологической аттестации

Диапазон концентрации дитиофосфатов в морской воде, мкг/л	Показатель воспроизводимости (ε), %	Показатель правильности (θ), %	Показатель погрешности МВИ, суммарная погрешность (Δ), %
1,0—10,0	12,0	31,1	34,4
10,1—30,0	3,4	8,2	9,1

9. Требования к квалификации аналитика

К выполнению анализа допускаются лица с высшим или средним специальным образованием, имеющие опыт работы с химическими препаратами и на атомно-абсорбционном спектрофотометре, допущенные к работе с газовыми баллонами.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

Для анализа 10 проб требуется 12,3 чел.-ч, в том числе:
на взятие проб из батометра — 0,3 чел.-ч;
на приготовление растворов реактивов — 1 чел.-ч;
на подготовку посуды — 3 чел.-ч;
на подготовку атомно-абсорбционного спектрофотометра к работе — 1,5 чел.-ч;
на проведение экстракции — 4 чел.-ч;
на выполнение измерений — 2,5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.
2. Определение дитиофосфатов в морской воде. Методические указания. РД 52.10.240—90. — М.: Госкомгидромет, 1990. — 15 с.
3. M. Jones, J. Woodcock. Determination of diethyldithiophosphate in flotation liquors by solvent extraction and ultraviolet spectrometry. — Anal. Chem., 1986, v. 58, N 8, p. 1845—1848.

СИСТЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ НЕФТЯНЫХ РАЗЛИВОВ В МОРЕ

Нефтепродукты (НП), попадающие в моря и океаны с эксплуатационными сбросами судов (балластные, льяльные воды, потери при грузовых операциях и т. п.), составляют существенную часть суммарной массы нефтяного загрязнения — около 40 %. Борьба с виновниками эксплуатационных сбросов объективно возможна только с помощью законоположений о санкциях за загрязнение моря. Общепризнанной правовой основой санкций служат специально разработанные и постоянно усовершенствуемые системы идентификации нефтяных разливов (СИ), включающие в себя ряд химико-аналитических методик. Ниже описывается СИ, состоящая из минимального числа (трех) методик и процедуры искусственного выветривания (старения) образцов. Система предусматривает физико-химическое исследование загрязняющих море НП, наряду с анализом НП, взятых от возможных источников этого загрязнения (судов), с целью идентификации этих продуктов. Вероятность установления соответствия составляет около 0,9.

Другие известные СИ [1—3] перегружены методиками, среди которых имеются как очень сложные и поэтому малодоступные, так и простейшие, но малоинформативные; существенным недостатком этих СИ является неучет или же лишь теоретический учет эффектов выветривания НП.

Система предназначена для использования в исследовательских лабораториях Минэкологии, привлекаемых к работе по выявлению виновников нефтяного загрязнения морских акваторий в случаях эксплуатационных разливов, а также по установлению источников разливов НП в аварийных ситуациях. Кроме того, СИ может быть применена для физико-химической идентификации сликов (пятен) НП на морских акваториях при наблюдениях за эволюциями аварийных и искусственных разливов, обусловленными дрейфом, рассеиванием, диспергированием, агрегацией и другими факторами.

1. Сущность метода анализа

В СИ включены три методики исследования НП, основанные на методах спектрофлуорометрии (СФ), жидкостной хроматографии высокого давления (ЖХВД) и капиллярной газовой хроматографии (КГХ), при этом первые две методики служат для скрининга (предварительного анализа типа НП), а третья — для идентификации.

Светлые (не содержащие смол и пигментов) образцы НП анализируют всеми тремя методами непосредственно, тогда как окрашенные образцы — методами СФ и КГХ, а для анализа методом ЖХВД берут образцы НП, осветленные способом адсорбционной хроматографии на оксиде алюминия и силикагеле.

Реперные НП от возможных источников загрязнения, подвижных и стационарных, подвергают искусственному старению (выветриванию) для увеличения корректности сравнительных анализов, воздействуя водой, ультрафиолетовым облучением (УФ), искусственным ветром. Из всех образцов НП перед их исследованием удаляют низкокипящие компоненты отгонкой с *н*-гептаном.

Идентификация сводится к сравнению характеристик НП из разлива (слика, пятна) и реперных НП по соответствующим флуоресцентограммам и хроматограммам с помощью визуальных и математических критериев.

Минимальная необходимая для анализа масса вещества по описываемой СИ составляет 1 г.

2. Средства измерений, оборудование, материалы и реактивы

Для выполнения анализов применяются:

спектрофлуорометр с разверткой длин волн возбуждения и эмиссии в интервале 250—550 нм любой марки;

хроматограф жидкостной высокого давления любой марки с колонкой из нержавеющей стали длиной 60—200 мм с внутренним диаметром 2—6 мм, наполненной силасорбом 600 (прямая фаза) или силасорбом C_{18} (обращенная фаза) зернением 5—7,5 мкм;

хроматограф газовый с программатором температуры и пламенно-ионизационным детектором, предназначенный для работы с капиллярной колонкой, скомплектованный с капиллярной колонкой из плавленого кварца длиной 25—50 м с внутренним диаметром 0,25—0,4 мм с адгезионно или химически связанной пленкой НЖФ (группы полисилоксана);

электроплитка с закрытой спиралью мощностью 250 Вт и более — по ТУ 92—208;

баллоны газовые для азота, водорода, воздуха — по ГОСТ 949;

редукторы кислородный и водородный — по ГОСТ 6268;

вентилятор электрический любой марки, например типа ВО-45 — по ГОСТ 7402;

облучатель ртутно-кварцевый ОРК-21 — по ТУ 64—1—1618;

устройство для отбора НП с поверхности моря — пластина лиофильного материала на держателе, соединенном с линем;

микрошприц вместимостью 10 мкл любой марки, например МШ-10;

пинцет — по ТУ 2—31—32;

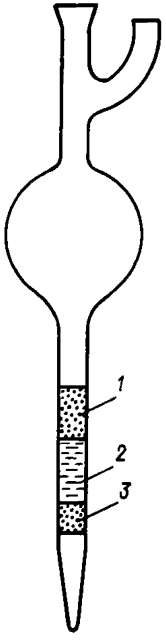
пипетка стеклянная длиной 320 мм, диаметром 6 мм, с резервуаром диаметром 25 мм, с боковым отводом (рис. 27);

аппарат для перегонки на шлифах, включающий в себя колбу типа «0» (куб) вместимостью 25 мл; насадку с одной горловиной типа Н1 14/23; холодильник типа ХПТ-1 14/23; пробирку с конусом

(приемник) типа П4 вместимостью 25 мл — все детали по ГОСТ 25336;

воронка лабораторная типа «В» диаметром 36 мм — по ГОСТ 25336;

пробирки мерные типа ПГКШ вместимостью 5 или 10 мл — по ГОСТ 10515;



склянки с притертыми пробками — по ТУ 6—19—6 или колбы типа Кн-1 — по ГОСТ 25336;

трубка U-образная ТХ 45° — 14/23 — по ГОСТ 25336 с активным углем;

склянка СПЖ — по ГОСТ 25336 (склянка Тищенко);

склянка СПТ — по ГОСТ 25336 («сухая» склянка Тищенко);

стакан стеклянный вместимостью 250 или 500 мл — по ГОСТ 8682;

чашка фарфоровая выпарительная вместимостью 150 мл — по ГОСТ 9147;

вата стеклянная;

эксикатор диаметром 230 мм или более, например, типа II — по ГОСТ 25336;

азот газообразный, ос. ч. — по ГОСТ 9293 или гелий газообразный технический — по МРТУ 51—940;

Рис. 27. Пипетка с отводом.

1 — силикагель; *2* — оксид алюминия; *3* — стекловата

алюминия оксид, ч. для хроматографии — по ТУ 6—09—3916;

силикагель марки АСК — по ГОСТ 3956;

уголь активный, БАУ — по ГОСТ 6217;

пентан, ч. — по ТУ 6—09—3661;

эфир этиловый (серный) для наркоза — по Госфармакопее X, ст. 35;

н-гексан, ч. — по ТУ 6—09—3375;

н-гептан, ч. — по ГОСТ 5395;

натрий сернокислый, безводный — по ГОСТ 4166;

натрий хлористый, х. ч. — по ГОСТ 4233;

стандартные вещества:

н-гексадекан, ч. — по ТУ 6—09—3660;

октадекан, ч. — по ТУ 6—09—3005;

трикозан, ч. — по ТУ 6—09—1842;

эйкозан, ч. — по ТУ 6—09—1842.

3. Отбор проб

Пробы НП из разлива на поверхности моря в зависимости от толщины слоя d отбирают: экранным устройством (сетка из нержавеющей стали с ячейками до 1 мм^2 на раме), например 25 × × 25 см — при $d \leqslant 1$ мм; устройством (см. п. 2) с пластинами из поглощающих или адгезирующих НП материалов: поролона, тефлона и т. п. — при $d = 50...1$ мм; способом черпания — при $d = 0{,}5$ см и более. Все средства отбора должны быть соответствующим образом подготовлены: промыты гексаном и высушены. Хранить их после этой процедуры следует в чистых полиэтиленовых мешках, предварительно завернутыми в бумагу. Трос (линь), к которому прикрепляют устройства, не должен быть загрязнен каким-либо посторонним НП. При использовании сетчатого пробоотборника смывают с него НП окунанием в гептан, налитый в металлическую ванночку или кювету достаточных размеров. НП с пластиночных устройств можно переносить в такую же ванночку без применения растворителя (образец соскабливают шпателем), либо с помощью гептана. В случае простого черпания НП с поверхности моря использовать ванночку необязательно.

Реперные НП от возможных источников отбирают каким-либо из доступных методов, например из числа описанных выше, — как правило, без употребления растворителя.

В среднем, масса НП для анализов должна составлять 1—5 г.

Подлежащие идентификации образцы НП или их гептановые растворы помещают в склянки (колбы) с притертыми пробками, удаляют воду пипеткой Пастера (трубка с оттянутым концом). Хотя в закупоренном виде под слоем инертного газа образцы могут сохраняться в холодильнике около полумесяца в неизменном виде, их исследование рекомендуется проводить как можно быстрее по окончании отбора.

4. Подготовка к анализам

4.1. Методы приготовления реактивов для проведения анализов

4.1.1. *Оксид алюминия* II степени активности готовят дезактивацией добавкой 3 % дистиллированной воды к прокаленному при 350—400 °С в течение 6 ч реактиву.

4.1.2. *Силикагель* измельчают до зернистости 40—100 мкм и нагревают в сушильном шкафу 6 ч при 250 °С.

4.1.3. *Активный уголь* высушивают 2 ч при 100—110 °С.

4.2. Метод термообработки образцов

Гептановые растворы НП (образцы, отобранные без применения растворителей, растворяют в гептане; концентрация раствора должна быть около 10 мг/мл), высушивают безводным сернокис-

лым натрием, переносят в перегонный аппарат. В горловину насадки вставляют трубку с оттянутым в капилляр концом, касающимся дна колбы, подсоединяют трубку через редуктор к баллону с азотом, гелием, аргоном или углекислым газом. Вместо баллона допускается пользоваться резиновой камерой по ТУ 38—10—6179, наполненной одним из указанных газов. Между редуктором (или камерой) и трубкой устанавливают кран, U-образную трубку с активным углем и склянку Тищенко с нелетучей жидкостью, например с глицерином. Под куб подставляют баню с глицерином или силиконовой жидкостью; температуру в бане, нагреваемой электроплиткой, рекомендуется поддерживать посредством электрореле и контактного термометра. Отгонку гептана ведут в токе газа со скоростью около 5 мл/мин при температуре бани 120 °С. Кубовый остаток упаривают в фарфоровой чашке на водяной бане при 80—90 °С в течение 10 мин. В итоге этой процедуры получают термообработанный НП.

4.3. Метод осветления образцов

Сильноокрашенные образцы (нефти, мазуты, гудроны и т. п.) для ЖХВД анализа осветляют сорбцией на оксиде алюминия и силикагеле. Процедуру, цель которой заключается в предохранении колонки хроматографа от загрязнения, производят следующим образом. В стеклянную пипетку (см. рис. 27) насыпают оксид алюминия слоем 10 см (около 2 г), затем — силикагель слоем 2 см (около 0,3 г). Боковой отвод пипетки присоединяют через кран к источнику сжатого воздуха, в качестве которого можно использовать микрокомпрессор или наполненную воздухом резиновую камеру; между источником и пипеткой целесообразно сделать ответвление с краном для регулировки давления воздуха в пипетке.

В пипетку наливают смесь пентан—эфир 9 : 2, закрывают отверстие пробкой, открывают кран и дают растворителю впитаться в сорбент, а избытку стечь. Затем, закрыв кран, вносят в пипетку около 10 мг НП — как такового либо в виде раствора в небольшом количестве гексана. Создают в пипетке давление и дают пробе впитаться в сорбент, после чего хроматографируют сорбат той же смесью пентана и эфира, отбирая 6—8 мл элюата. Упариванием последнего получают «сухой остаток» пробы. Процедуру проводят 2—3 раза, получая таким образом три пробы каждого образца НП.

4.4. Метод выветривания образцов

Реперные НП от возможных источников перед термообработкой дополнительно подвергают искусственному выветриванию. Процедура заключается в следующем. 1—3 г НП помещают на поверхность природной, либо искусственной морской воды (30 г поваренной соли на 1 л дистиллированной воды), налитой доверху в эксикатор, включают направленные на образец источник УФ-из-

лучения (ОРК-21), вентилятор и проводят выветривание в течение 4 ч. По окончании процедуры НП переносят с помощью чистого поролонового тампона, зажатого в пинцете, в склянку (колбу), растворяют в гептане и высушивают безводным сульфатом натрия.

5. Проведение анализа

Спектрофлуорометрическому скринингу подвергают непосредственно любые образцы, подготовленные согласно п. 4.2; скринингу методом ЖХВД — только бесцветные или слабоокрашенные НП (например, топлива), либо осветленные образцы; идентификации по методу КГХ — образцы любого типа.

Сравниваемые образцы НП (из разлива и реперный) анализируют в первую очередь методом СФ. В случае выявленного несоответствия образцов (критерии см. п. 8.1) данный реперный образец исключают из рассмотрения и берут другой возможный реперный НП. В случае соответствия сравниваемых НП или при получении неопределенного результата их подвергают скринингу методом ЖХВД, при этом окрашенные НП предварительно осветляют. Результаты скрининга ЖХВД должны подтверждать данные СФ-скрининга. Однако в силу практической недостижимости адекватного выветривания образцов эти результаты могут и расходиться. Критерии соотносимости (соответствия или несоответствия) образцов НП по данным ЖХВД приведены в п. 8.2. Приоритетным следует считать скрининг методом СФ, так как его результаты менее подвержены влиянию степени выветренности анализируемых образцов. Анализ методом КГХ является обязательным этапом идентификации; это означает, что он производится во всех случаях, когда СФ-скринингом установлено соответствие сравниваемых образцов. Критерии соотнесения НП методом КГХ приведены в п. 8.3.

6. Подготовка средств измерений к работе

Подключение к сети, проверку работоспособности, профилактику приборов следует проводить в соответствии с инструкциями по их эксплуатации.

6.1. Спектрофлуорометр

После того как прибор выйдет на режим, устанавливают рабочие условия: $\lambda_{возб} = 254$ и 310 нм; развертка $\lambda_{эмис} = 250...550$ нм со скоростью 25 нм/мин; чувствительность средняя; постоянная времени 1 с; ширина щелей монохроматоров 5 нм; скорость диаграммной ленты 1—2 см/мин. Для измерений служат прямоугольные кварцевые кюветы $1 \times 1 \times 4{,}5$ см. Концентрация аналитических растворов (АР) около 20 мкг/мл.

Для поверки прибора, которая должна производиться не реже одного раза в год, а при необходимости чаще, рекомендуется использовать 3,4-бензпирен. Снимаются спектры возбуждения при $\lambda_{эмис} = 405$ нм и спектры эмиссии при $\lambda_{возб} = 295$ нм раствора этого ПАУ в циклогексане или бензоле, концентрация 100 нг/мл. Получаемые спектрофлуорограммы должны, в основном, соответствовать прилагаемым к прибору спектрам по высоте и положению пиков при идентичных рабочих условиях.

6.2. Жидкостной хроматограф

По выходе прибора на режим устанавливают рабочие условия: расход элюента (гексана в случае силасорба 600 и этанол—аммиак—вода 8 : 1 : 1 в случае обращенной фазы) 0,1—0,5 мл/мин; чувствительность средняя; $\lambda_{детек}$ — 210 и 254 нм; объем проб — 0,8... 5 мкл; скорость самописца — 1 см/мин. Концентрация АР — около 10 мг/мл.

Работоспособность жидкостного хроматографа проверяют один раз в год или чаще (например, при смене колонки) по контрольным растворам аренов, например, *о*-, *м*- и *п*-нитроанилинов по прилагаемой к прибору инструкции. Параметры контрольных хроматограмм (коэффициент разделения, число теоретических тарелок, высота эквивалентной теоретической тарелки) должны соответствовать паспортным данным прибора в пределах ± 20 %. В противном случае прибор подлежит техническому освидетельствованию.

6.3. Газовый хроматограф

Капиллярную колонку с жидкой фазой подсоединяют к испарителю и детектору хроматографа в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора. Об окончании кондиционирования судят по отсутствию или неизменности уровня шумов и дрейфа нулевой линии самописца при рабочей температуре и выбранной чувствительности.

Условия хроматографирования: скорость газа-носителя (гелия, азота) на выходе из колонки — 20... 30 см/с; скорость подачи водорода — 30, воздуха — 300 мл/мин; температура испарителя — 280... 300 °С, детектора — 350 °С, начальная температура термостата — 40... 80 °С; температурная программа: изотерма 1,5—3 мин при начальной температуре, далее — линейное программирование с шагом 4—6 °С до конечной температуры 270—300 °С, после чего — изотермический режим до полного выхода компонентов (около 30 мин); чувствительность средняя; объем пробы, вводимой шприцем, — 0,5... 1,5 мкл; делитель потока 1 : 50; скорость ленты самописца — 1 см/мин.

Один раз в год или при необходимости чаще хроматограф поверяется по контрольным растворам *н*-алканов, например C_{16} — C_{23}. Если при этом коэффициенты разделения, число теоре-

тических тарелок и высота эквивалентной теоретической тарелки воспроизводятся в пределах ±20 %, то прибор пригоден к работе.

7. Выполнение измерений

7.1. Спектрофлуорометрия

Чистую и сухую кювету наполняют АР термообработанного НП с концентрацией около 20 мкг/мл и, убедившись в чистоте внешних поверхностей, устанавливают в кюветодержатель подготовленного к работе спектрофлуорометра. При $\lambda_{возб}$ = = 254 нм сканируют $\lambda_{эмис}$ вручную по всему интервалу 250—500 нм, следя за отклонением пера самописца при выключенной диаграммной ленте. Найдя λ_{max} флуорес-

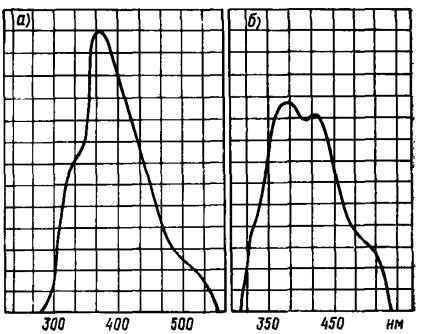


Рис. 28. Спектрофлуорограмма нефти, полученная на спектрофлуорометре FP-550 «Джаско» (Япония).
а) $\lambda_{возб}$ = 254 нм; *б*) $\lambda_{возб}$ = 310 нм.

ценции, устанавливают это значение приблизительно на уровне 80 % ширины ленты, варьируя чувствительность. Закрывают шторку, жидкость в кювете заменяют новой порцией того же АР, монохроматор эмиссии устанавливают на начальное значение 250 нм. Повторно сканируют $\lambda_{эмис}$ в автоматическом режиме, предварительно включив диаграммную ленту. Записывают спектр (типичная спектрофлуорограмма нефти приведена на рис. 28 *а*). Флуорометрирование образцов производят по 3 раза, причем каждый раз с новой порцией АР. Затем устанавливают $\lambda_{возб}$ = 310 нм и повторяют всю вышеописанную работу, получают спектрофлуорограмму (рис. 28 *б*, прибор FP-550 фирмы «Джаско», Япония; чувствительность — ×1/10, постоянная времени — 1 с).

7.2. Жидкостная хроматография высокого давления

Аналитические растворы готовят растворением «сухих остатков», осветленных НП, получаемых согласно п. 4.3, в 0,5—1,0 мл гексана.

Заполняют насос вышедшего на режим жидкостного хроматографа элюентом, устанавливают скорость подачи 0,1—0,5 мл/мин. С помощью устройства ввода проб вводят в колонку заданный объем АР в интервале 0,8—5,0 мкл, затем включают насос, ленту самописца, отметчик объема элюата. Поступая согласно инструкции к прибору, начинают хроматографирование образца, которое ведут до выхода всех компонентов его состава. Хроматографирование каждого «сухого остатка» проводят 2—3 раза. Типичная хроматограмма дизельного топлива представлена на рис. 29 (прибор «Милихром-1», колонка 64 × 2 мм с силасорбом 600 зернением 5 мкм; чувствительность 0,60; постоянная времени 0,15 с; расход элюента гексана 0,1 мл/мин; $\lambda_{детек}$ — 210 нм).

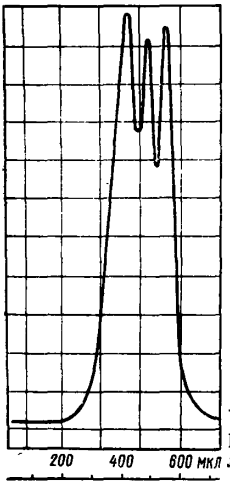


Рис. 29. Жидкостная хроматограмма дизельного топлива, полученная на жидкостном хроматографе «Милихром-1».

7.3. Капиллярная газовая хроматография

Вводят в испаритель готового к работе хроматографа 1 мкл градуировочного раствора *н*-алканов C_{16} — C_{23}, приготовленного растворением 5—15 мг алканов в 5 мл гексана и разбавлением раствора приблизительно в 100 раз. Одновременно с вводом пробы запускают программу анализа, по окончании которого получают хроматограмму. Значения времени удерживания *н*-алканов должны прямо пропорционально зависеть от числа атомов С в углеводородах. Эту градуировочную хроматограмму в дальнейшем используют для соотнесения пиков на хроматограммах исследуемых НП из разлива и от источника.

Анализируют либо термообработанные образцы НП, либо «сухие остатки» осветленных НП в виде растворов, например, в гексане, хлороформе, концентрацией 0,1—5 мг/мл. Вводят в хроматограф около 1 мкл АР и одновременно запускают программу. По окончании программы получают хроматограммы вида, изображенного на рис. 30 (прибор «Vista 6000» фирмы Вариан, США). Хроматографирование каждого образца производят 2—3 раза, а одного из них с наиболее полным набором *н*-алканов (контрольный образец) — 5—8 раз для установления показателя воспроизводимости δ результатов хроматографического анализа.

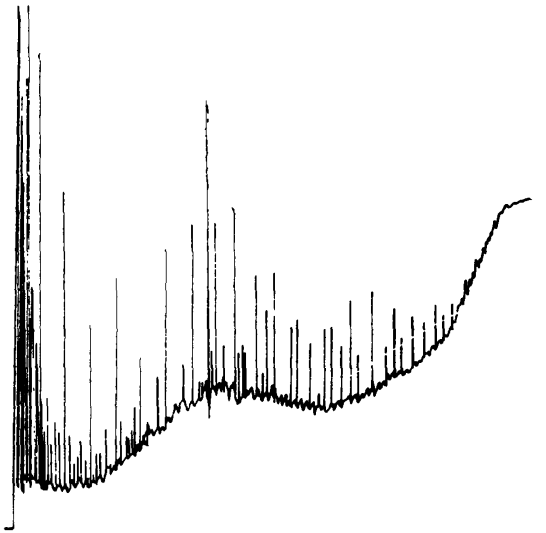


Рис. 30. Капиллярная газовая хроматограмма нефтепродукта из разлива, полученная на хроматографе VISTA 6000 «Вариан» (США).

8. Обработка результатов

8.1. Вычисление результатов измерений

8.1.1. Спектрофлуорограммы НП (см. рис. 28) характеризуют: 1) контуром (общей формой); 2) λ максимумов эмиссии; 3) числом максимумов и плеч; 4) отношением ρ высот при максимумах (средним арифметическим по трем спектрам). Если совпадают первые три параметра сравниваемых спектрограмм и соизмеримы ρ в пределах ±10 %, то НП в первом приближении считают соответствующими друг другу. При несовпадении всех четырех параметров НП считают несоответствующими. В промежуточных случаях результаты полагают неопределенными.

8.1.2. Жидкостные хроматограммы (см. рис. 29) характеризуют: 1) контуром; 2) числом пиков («веществ»); 3) временами выхода (объемами удерживания) «веществ»; 4) отношением высот пиков. При совпадении двух первых характеристик и соизмеримости в пределах ± 10—15 % средних арифметических значений 3-го и 4-го параметров считают, что сравниваемые НП соответствуют

друг другу по типу. При несовпадении параметров НП полагают несоответствующими.

8.1.3. На типичных капиллярных газовых хроматограммах (см. рис. 30) видны сигналы (линии) *н*- и изоалканов («забор») на выпуклом фоне совокупности неподеленных компонентов («горбе»). В большинстве случаев контуры «забора» и «горба» специфичны, поэтому при сильном различии контуров можно констатировать несоответствие характеризуемых ими образцов. В отсутствии явно выраженного несходства внешнего вида хроматограммы подвергают детальному исследованию. Последнее заключается в следующем.

На двух-трех хроматограммах одного и того же АР находят идентичные сигналы и определяют их интенсивности (высоты пиков) h с точностью 0,5 мм, отсчитывая от истинной нулевой линии (рис. 30). Вычисляют среднеарифметические значения h. Аналогично определяют средние высоты пиков H реперного НП. Затем находят отношения высот идентичных пиков (с одинаковым временем удерживания) h_1/H_1, h_2/H_2, h_3/H_3... и т. д. НП считают соответствующими друг другу, если не менее 75 % отношений соизмеримы с точностью ± 10 %. Отсутствие единичных пиков или, напротив, их наличие сверх пиков хроматограммы репера не обязательно свидетельствует о несоответствии сравниваемых НП.

Хотя при сравнительном исследовании нет необходимости знать, каким конкретным соединениям (углеводородам) принадлежат те или иные пики, и идентификацию НП можно с успехом проводить «вслепую», т. е. так, как описано выше; иногда рационально оперировать «именными отношениями» (например, при представлении результатов интеркалибраций). Расшифровку пиков осуществляют на основе хроматограмм градуировочных смесей стандартных соединений — *н*-алканов C_{16}—C_{23}. Хроматографирование этих смесей производят строго в условиях, принятых в работе по идентификации разливов (см. п. 7.3). Соотнесения в хроматограммах пиков других алканов, не представленных в искусственной смеси, устанавливают, используя закон неизменности разностей времен удерживания любой пары *н*-алканов C_xH_{2x+2} при линейном программировании температуры.

Зная, каким алканам соответствуют пики на хроматограммах сравниваемых НП, и определив высоты этих пиков, вычисляют отношения ρ: C_{16}/C_{17}, C_{17}/C_{18}, C_{18}/C_{19}, C_{19}/C_{20} и т. д., а также C_{17}/пристан и C_{18}/фитан. Кроме приведенных, можно использовать и другие ρ: например *изо*-C_{18}/пристан, фитан/пристан и т. д.[1]

Далее вычисляют относительное расхождение P:

$$P = \frac{2}{y} \frac{\sum |\rho_H - \rho_h|}{\sum (\rho_H + \rho_h)} \cdot 100, \qquad (1)$$

[1] Соединения *изо*-$C_{18}H_{38}$, пристан (изо-$C_{19}H_{40}$) и фитан (*изо*-$C_{20}H_{42}$) — реликтовые углеводороды нефти изопреноидного строения, которые подлежат обязательному рассмотрению при идентификации НП, выходят после *н*-алканов C_{16}, C_{17} и C_{18} соответственно.

где ρ_h — отношение для НП из разлива; ρ_H — отношение для реперного НП (от возможного источника); y — число отношений.

Если $P \leqslant 15$, то образцы соответствуют; если $P > 15$, то не соответствуют. Это условие выполняется в том случае, когда относительная погрешность расчета ρ (показатель воспроизводимости δ) для контрольного образца с вероятностью 0,95 не превышает 10 %.

8.2. Представление результатов идентификации

Вывод о соотнесении сравниваемых образцов НП из разлива и от возможного источника делается на основе комплексного сопоставления результатов анализов (скрининга и идентификации) в соответствии с табл. 50.

Таблица 50

Варианты соотнесения образцов НП

Тип сравниваемой пары НП	Результаты скрининга		Результат идентификации	Вывод
	СФ	ЖХВД		
I	+	+ или ±	+	+
II	+	— или ±	+	+
III	+	—	—	—
IV	—	0	0	—

Примечание. «+» — образцы пары НП соответствуют; «—» — образцы пары НП не соответствуют; «±» — результат неопределенный; «0» — исследование не проводят.

При проведении работы по идентификации НП согласно настоящей СИ могут быть случаи, когда вполне определенный вывод сделать невозможно. В таких случаях рекомендуется применять иные методы скрининга (например, по содержанию никеля и ванадия) и идентификации (например, хроматомасс-спектрометрию), описанные в других СИ.

9. Требования к квалификации аналитика

Работу по идентификации могут выполнять опытные инженер-химик и техник-химик при консультативной помощи научных сотрудников — специалистов по спектрометрии и хроматографии.

10. Нормы затрат рабочего времени на анализ

На проведение исследования 10 образцов НП требуется 75 чел.-ч, в том числе:

на взятие проб — 0,5 чел.-ч;

на подготовку посуды — 3 чел.-ч;
на сборку установок — 2 чел.-ч;
на термообработку — 20 чел.-ч;
на работу, связанную с выветриванием образцов — 1 чел.-ч;
на осветление образцов — 12 чел.-ч;
на подготовку средств измерений к работе — 4,5 чел.-ч;
на выполнение измерений:
скрининг методом СФ — 4 чел.-ч;
скрининг методом ЖХВД — 4 чел.-ч;
КГХ идентификация — 15 чел.-ч;
на обработку результатов:
метод СФ — 1,5 чел.-ч;
метод ЖХВД — 2,5 чел.-ч;
метод КГХ — 5 чел.-ч.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по идентификации нефтей. — М.: изд-во Минводхоза СССР, 1986. — 56 с.
2. Identification of Oil pollution. Method of DHI, MERC. 211. Inf. 8. 1985. 19 pp.
3. Nordtest method. Oil spills at sea: Identification. NT Chem. 001. — H., Finland, 1983, 34 pp.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Определение параметров колонки и детектора при анализе фенолов, хлорированных углеводородов и гербицидов

Расчет параметров колонки и детектора дан на примере анализа фенолов.

1. Для определения газохроматографических параметров колонок и детекторов несколько раз вводят в испаритель хроматографа по 1 мкл стандартных растворов ацетилпроизводных хлор- и нитрофенолов и алкилфенолов и рассчитывают:

число N теоретических тарелок колонок;

высоту H, эквивалентную теоретической тарелке;

порог чувствительности и линейный диапазон детекторов.

Параметры N и H характеризуют эффективность колонок ($N \geqslant 1000$, $H \leqslant 1$ мм).

2. Число теоретических тарелок N рассчитывается по формуле

$$N = 16\left(\frac{l_R}{W_b}\right)^2,$$

где l_R — расстояние на хроматограмме от стартовой отметки до вершины пика, мм; W_b — ширина пика в основании, мм.

Число теоретических тарелок колонки (см. п. 6.5, 6.7), используемой для анализа хлор- и нитрофенолов:

$$N = 16\left(\frac{61}{5{,}9}\right)^2 = 1710,$$

а для колонки (см. п. 6.6, 6.8), используемой для анализа алкилфенолов:

$$N = 16\left(\frac{52}{5}\right)^2 = 1730.$$

3. Высота, эквивалентная теоретической тарелке, определяется по формуле

$$H = \frac{L}{N},$$

где L — длина колонки, мм;
т. е. в случае анализа хлор- и нитрофенолов $H = 1800/1710 = 1{,}05$ мм, а в случае алкилфенолов $H = 1800/1730 = 1{,}04$ мм.

4. Чувствительность детектора определяется по формуле:

$$A_j = \frac{SC}{lvq},$$

где S — площадь пика, см^2; C — шкала электрометра, на которой велась регистрация сигналов детектора, А; l — длина шкалы самописца, см (как правило, $l = 25$ см); v — скорость движения диаграммной ленты, см/с; q — количество вещества, вводимого в испаритель хроматографа, мг.

Пример 1. Для пентахлорфенола: $S = 9{,}48$ см^2; $C = 50 \times 10^{-12}$ А; $v = 6{,}67 \cdot 10^{-3}$ см/с; $l = 25$ см; $q = 4{,}8 \cdot 10^{-5}$ мг. Отсюда

$$A_j = \frac{9{,}48 \cdot 50 \cdot 10^{-12}}{25 \cdot 6{,}67 \cdot 10^{-3} \cdot 4{,}8 \cdot 10^{-6}} = 0{,}59 \cdot 10^{-3}\left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{мг}}\right).$$

Пример 2. Для 3,4-диметилфенола: $S = 0{,}98$ см^2; $C = 8 \times 10^{-12}$ А; $v = 5 \cdot 10^{-3}$ см/с; $l = 25$ см; $q = 43{,}2 \cdot 10^{-6}$ мг. Отсюда

$$A_j = \frac{0{,}98 \cdot 8 \cdot 10^{-12}}{25 \cdot 5 \cdot 10^{-3} \cdot 43{,}2 \cdot 10^{-6}} = 1{,}4 \cdot 10^{-6}\left(\frac{\text{А} \cdot \text{с}}{\text{мг}}\right).$$

5. Порог чувствительности C_{min} определяют по формуле

$$C_{min} = 2\sigma/A,$$

где σ — допустимое отклонение, составляющее 5 % самой чувствительной рабочей шкалы электрометра и равное $2{,}5 \cdot 10^{-13}$ А.

При работе с детектором ДЭЗ (пентахлорфенол)

$$C_{min} = \frac{2 \cdot 2{,}5 \cdot 10^{-13}}{0{,}59 \cdot 10^{-3}} = 8{,}47 \cdot 10^{-10} \text{ (мг/с)},$$

а с детектором ПИД (3,4-диметилфенол)

$$C_{min} = \frac{2 \cdot 10^{-14}}{1{,}4 \cdot 10^{-6}} = 1{,}42 \cdot 10^{-8} \text{ (мг/с)}.$$

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Методика измерения содержания хлорированных углеводородов на газовом хроматографе с капиллярной колонкой

Капиллярные колонки обладают значительно большей эффективностью по сравнению с набивными колонкам при прочих равных условиях и, следовательно, на них можно добиваться повышения качества разделения. В частном случае измерения содержания хлорированных углеводородов в морской воде отмеченное преимущество капиллярных колонок позволяет исключить продолжительную стадию химической обработки — дегидрохлорирования (см. гл. «Хлорированные углеводороды», пп. 4.5, 6, 7) и упростить обработку результатов (см. п. 8).

Измерение можно проводить на хроматографе любой марки с детектором электронного захвата, снабженном капиллярной колонкой из стекла длиной 25—30 м и диаметром 0,2—0,3 мм. Особенно рекомендуются готовые колонки с сорбентами класса полиорганосилоксанов зарубежного или отечественного производства (например, колонки из плавленого кварца с химически связанными НЖФ); их применение избавляет от необходимости проводить исключительно трудоемкую и скрупулезную работу подготовки хроматографической колонки достаточной эффективности.

Идентификацию ХОП и ПХБ, а также обработку хроматограмм ввиду значительной мультиплетности последних (например, стандартная смесь ПХБ хлофен А-50 разделяется на капиллярной колонке с DB-1 приблизительно на 50 компонентов (рис. 31)) целесообразно проводить с помощью ЭВМ, систем автоматического анализа, либо, по меньшей мере, простейшего интегратора.

Отбор проб воды, подготовку к анализу, подготовку посуды, экстракцию, концентрирование и очистку экстрактов, холостые определения, приготовление стандартных растворов хлорированных углеводородов и установление градуировочных характеристик метода, определение характеристик линейности диапазонов детектирования производят согласно гл. «Хлорированные углеводороды», с исключением любых, связанных с дегидрохлорированием работ. Вследствие того, что применение настоящей методики позволяет вводить в детектор хроматографа существенно меньший объем аналитического раствора, чем в методике с применением набивной колонки, при экологических исследованиях приходится обрабатывать значительные массы морской воды (до 100 л и более). Извлекать анализируемые вещества из таких объемов воды экстракционным способом практически невозможно, поэтому рекомендуется использовать обработанные по специальным методикам сорбенты, такие как флоризил или ХАД-2.

Анализ хлорированных углеводородов на газовом хроматографе с капиллярной колонкой проводится по той же схеме, что и на

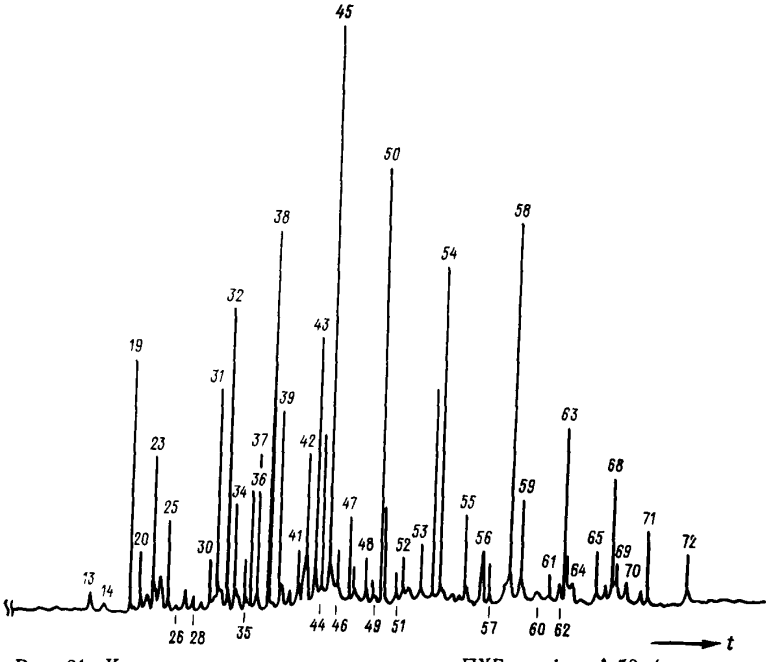


Рис. 31. Капиллярная хроматограмма смеси ПХБ хлофен А-50 (номера пиков ПХБ соответствуют классификации ИЮПАК). По J. Duinker et. al., Analyt. Chem., 1988, v. 60, p. 478.

приборе с набивной колонкой (за исключением дегидрохлорирования). При этом в случаях, когда необходимо количественно определять индивидуальные ПХБ, применяют предварительное фракционирование аналитических растворов методом адсорбционной колоночной хроматографии, для чего чаще всего используют активный силикагель (зернением 0,04—0,10 мм) и *н*-гексан и бензол в качестве подвижной фазы; в гексановую фракцию переходят, в основном, ПХБ, а в бензольную — ХОП группы дифенилэтана.

Измерение содержания хлорированных углеводородов на хроматографе с капиллярной колонкой рекомендуется проводить с программированием температуры в следующем оптимальном режиме: начальная температура термостата колонки 120 °С (изотерма около 1 мин), далее нагрев со скоростью 5(...°)/мин до 250 °С (изотерма около 10 мин); шкала электрометра — 10^{-12}; расход газа-носителя (азота), соответствующий давлению 1,5 кг/см^2.

Обработку результатов анализа вручную проводят согласно гл. «Хлорированные углеводороды», пп. 8.1—8.2.

Затраты рабочего времени на анализ одной пробы морской воды по настоящей методике составляют около 20 чел.-ч.

СОДЕРЖАНИЕ

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

Руководящий документ

РУКОВОДСТВО ПО ХИМИЧЕСКОМУ АНАЛИЗУ МОРСКИХ ВОД

Редактор Н. Л. Гашина. Художник Б. А. Бураков. Художественный редактор Б. А. Бураков. Технический редактор Н. Ф. Грачева. Корректор О. В. Андреева.

Н/К

Сдано в набор 22.01.93. Подписано в печать 01.06.93. Формат 60 × 90¹/₁₆. Бумага тип. № 1. Литературная гарнитура. Печать высокая. Печ. л. 16,5. Кр.-отт. 16,5. Уч.-изд. л. 18,8. Тираж 1000 экз. Индекс ОЛ-42. Заказ № 22. Заказное.

Гидрометеоиздат. 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, д. 38.

Ордена Трудового Красного Знамени ГП «Техническая книга» типография № 8 Мининформпечати РФ. 190000, г. Санкт-Петербург, Прачечный пер., д. 6.

gost.e-ecolog.ru