

О МЕТОДИКЕ ГИДРОХИМИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА НАУЧНО-ПРОМЫСЛОВОМ СУДНЕ «АКАДЕМИК КНИПОВИЧ»

С. Г. Орадовский, М. В. Федосов

В современной аналитической химии инструментальные методы почти полностью вытеснили визуальные колориметрические. Лишь в гидрохимическом анализе последние применяются и по сей день для определения биогенных элементов и рН. Совершенно очевидно, что точность этих определений оставляет желать лучшего, хотя иногда она и бывает достаточна для практических целей.

Впервые применение удлиненного фотоэлектроколориметра для определения биогенных элементов в экспедиционных условиях было осуществлено на научно-исследовательском судне «Михаил Ломоносов» (Синюков, 1962; Синюков и Скопинцев, 1963). Однако ныне на судне «Михаил Ломоносов» для определения фосфатов и кремнекислоты применяются также и обычный ФЭК-56, причем из-за недостаточной чувствительности прибора работают методом добавок, что несколько усложняет анализ.

На научно-промысловом судне «Академик Книпович» для определения фосфатов, нитритов и кремнекислоты был применен удлиненный фотоэлектроколориметр, снабженный для устранения влияния качки корабля нуль-инструментом с катодной лампой (рис. 1). Был использован широко распространенный во всех аналитических лабораториях фотоэлектроколориметр ФЭК-М, простой в эксплуатации и надежный в работе. Для повышения чувствительности ФЭК-М был удлинен до размеров, позволяющих работать с кюветами длиной 25 и 30 см. Кюветы представляют собой

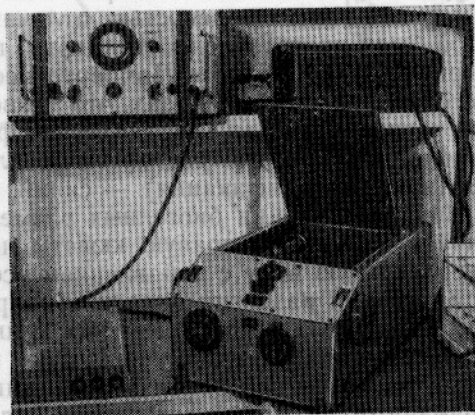


Рис. 1. Удлиненный фотоэлектроколориметр с осциллографическим нуль-инструментом в гидрохимической лаборатории научно-промыслового судна «Академик Книпович»

трубки из толстого стекла, закрытые с торцовых сторон оптическими стеклами. С помощью медных насадок и резиновых прокладок стекла плотно прижимаются к краям трубок. Осциллографический индикатор нуля, заменивший стрелочный гальванометр прибора ФЭК-М, обладает высокой чувствительностью и точностью.

Методика определения биогенных элементов на удлиненном фотокolorиметре была разработана сотрудниками лаборатории промысловой океанографии ВНИРО (Федосов, Ермаченко, 1964); во время 1 рейса судна «Академик Книпович» нами было внесено в ход определения существенные дополнения и изменения.

Перед началом работы производят построение калибровочных кривых. Стандартные растворы готовят на поверхностной морской воде. После прогрева прибора в обе ячейки помещают одинаковые кюветы, наполненные поверхностной морской водой, расцвеченной реактивами, используемыми для соответствующих определений; с помощью фотометрических клиньев устанавливают нуль прибора. Затем, не вынимая из левой ячейки кюветы с расцвеченной поверхностной морской водой, помещают в правую ячейку кювету, последовательно наполняемую различными стандартными растворами, приготовленными на этой же воде и также расцвеченными реактивами, при этом каждый раз с правого барабана прибора отсчитывают оптическую плотность растворов.

В том случае, когда оптическая плотность растворов оказывается выше 0,520, измерения проводят по левому барабану. Для этого при установке нуля прибора в левую ячейку прибора помещают кювету, наполняемую расцвеченной поверхностной морской водой, а в правую — стандартным раствором. Для измерения оптической плотности этого раствора после установки нуля фотометрическими клиньями (шкала левого барабана при этом находится на нуле) в правую ячейку помещают кювету, наполненную также морской поверхностной расцвеченной водой; отсчет оптической плотности производят по левому барабану. На практике в основном приходится при работе с кюветами длиной 25 см измерять оптическую плотность по правому барабану.

Для построения калибровочной кривой необходимо приготовить не менее трех стандартных растворов, причем каждый стандартный раствор надо готовить параллельно 2—3 раза. Калибровочные кривые, построенные для каждого из различных определений, верны при анализе морской воды с соленостью, отличающейся от солености воды, на которой были приготовлены стандарты, не более чем на $\pm 2\%$. Как видно из рис. 2, закон Бугера-Ламберта-Беера для всех определений выполняется в широких пределах, что позволяет производить анализ с высокой точностью. Для определения фосфора и кремния с солью Мора применяется красный светофильтр, для определения нитритов и кремния (желтая модификация) — синий.

При определении биогенных элементов в исследуемых пробах воды сначала в левую и правую кюветы наливают ту же самую морскую поверхностную воду с добавлением всех реактивов, кроме одного, необходимого для развития окраски (например, хлорида олова для фосфора); с помощью фотометрических клиньев устанавливается нуль прибора. Затем в правую ячейку помещают кювету, наполненную исследуемой водой, расцвеченной всеми реактивами, и по правому измерительному барабану отсчитывают оптическую плотность. Входя с этой величиной в калибровочный график, определяют количество биогенного элемента в пробе, несколько завышенное в результате загрязнения реактивов, используемых в анализе. Поправку на реактивы проще всего определить одним из способов, изложенных в известных руководствах (Блинов, 1959;

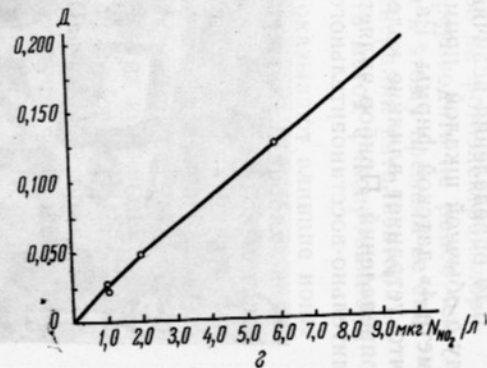
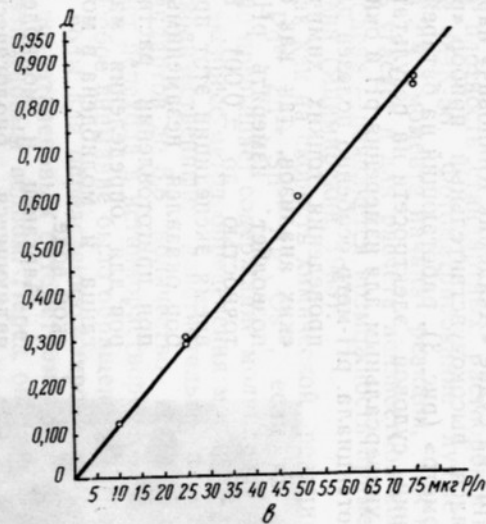
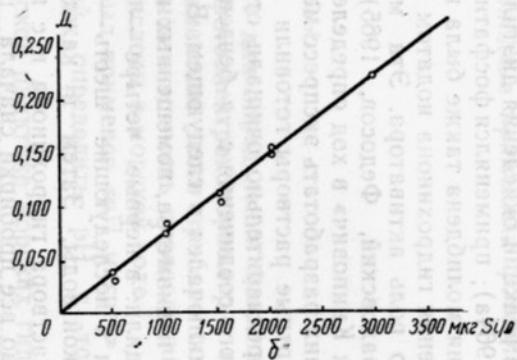
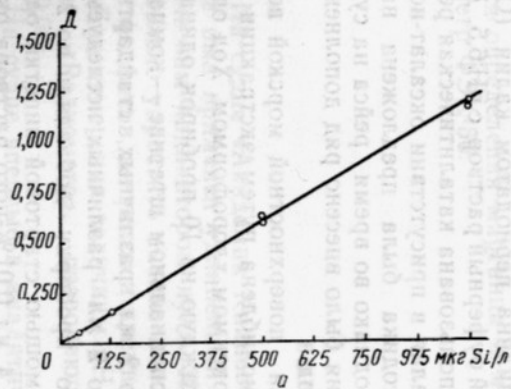


Рис. 2. Вид калибровочных кривых для определения биогенных элементов на удлиненном фотоэлектроколориметре с кюветой длиной 25 см:

а — кремний (с солью Мора) — красный светофильтр; б — кремний (желтая модификация) — синий светофильтр; в — фосфор — красный светофильтр; г — нитриты — синий светофильтр (солесность 35‰)

Бруевич, 1933); она определяется однократно для каждого реактива и вычитается из величины, найденной по калибровочному графику.

При определении высоких концентраций биогенных элементов измерения оптической плотности производят по левому барабану.

Для определения величины рН на судне «Академик Книпович» наряду с обычной шкалой применялся высокочувствительный прибор «рН метр 4» датской фирмы «Радиометр» (рис. 3), работающий на батареях, что устраняет влияние колебаний судовой электросети на результаты определений. Прибор является универсальным для измерения рН и окислительно-восстановительного потенциала. рН-метр особенно полезен для



Рис. 3. «рН метр 4» в гидрохимической лаборатории научно-промыслового судна «Академик Книпович»

проведения тонких химических анализов, так как он позволяет измерять рН с точностью до $\pm 0,001$. Во время экспедиции этот прибор оказался незаменимым при приготовлении растворов для определения марганца и молибдена в морской воде.

Марганец и молибден, являющиеся биологически активными микроэлементами, оказывающими существенное влияние на процессы фотосинтеза, питания и дыхания водорослей (Орадовский, 1964б), в судовых условиях определялись, насколько нам известно, впервые

в практике гидрохимического анализа морской воды. Марганец определяли разработанным нами ранее каталитическим методом, основанным на реакции окисления диэтиланилина периодатом калия (Орадовский, 1964а); применялся фосфатный буферный раствор с рН 6,5. Для определения молибдена также была использована каталитическая реакция окисления гидрохинона иодатом калия в присутствии оксалата-иона, играющего роль активатора. Эта методика была предложена нами ранее (Орадовский, Федосов, 1965), однако во время рейса на судне «Академик Книпович» в ход определения было внесено ряд дополнений, позволивших разработать экспресс-метод.

Стандартные растворы готовили на поверхностной морской воде, которую предварительно очищали от молибдена путем экстракции его комплексного соединения с α -бензоиноксимом хлороформом. Ход определения заключался в следующем. В каждую из 10 пробирок одинакового цвета и диаметра, помещенных в специальном штативе — компараторе, вводили: в первые четыре — по 2 мл различных стандартных раствора и в последующие шесть — по 2 мл различных исследуемых проб морской воды. Затем в каждую пробирку добавляли по 2 мл 1%-ного раствора гидрохинона и с помощью стартовой пипетки одновременно во все пробирки сначала по 4 мл 0,01%-ного раствора оксалата калия, после чего — по 2 мл насыщенного раствора иодата калия. Путем добавления нескольких капель 0,02N раствора HClpH всех проб и стандартов доводился до оптимального значения — 5,8 (проверялось капельным способом по универсальному индикатору).

Оценку содержания молибдена в пробах можно произвести методом одновременного компарирования (Vognar, 1963) через 1,5—2 ч с момента начала реакции, сравнивая окраски стандартных растворов и проб визуально. Более точные результаты можно получить, измеряя оптическую плотность стандартных растворов и проб на фотоэлектроколориметре ФЭК-56. Фотометрирование лучше производить не ранее чем через 2 ч с момента начала реакции, так как к этому времени ее скорость угасает и для расчета неизвестной концентрации катализатора — молибдена — появляется возможность применить метод фиксированного времени (Яцимирский, 1963).

Так как на скорость химической реакции оказывают влияние ионы Fe^{3+} , Pd^{2+} , Zn^{2+} , Sn^{2+} , Ag^+ , Os^{3+} , если их содержание в пробах значительно превышает содержание молибдена, примененный в судовых условиях экспресс-метод определения молибдена следует рассматривать как полуколичественный: действительно, в результате подкисления проб и стандартов до 5,8 количество ионов Fe^{3+} , Zn^{2+} может увеличиться за счет перехода в истиннорастворенное состояние из коллоидного.

Особое внимание было обращено на отбор, фильтрование и хранение проб воды для определения микроэлементов. Пробы воды брали большим полиэтиленовым батометром и в некоторых случаях с поверхности полиэтиленовым ведром. Перед определением микроэлементов, находящихся в так называемой подвижной форме, проводили фильтрование проб. Для этой цели применяли мембранные фильтры № 1, предварительно обработанные обычным способом. Фильтровальная установка состояла из колбы Бунзена и пластмассовой воронки для мембранных фильтров. Все пробы брали в полиэтиленовую посуду. Для хранения проб также применялась полиэтиленовая посуда; возможность сорбции на ее стенках предотвращалась созданием слабокислой среды (Мокиевская, 1962). Все реактивы для определения микроэлементов приготавливали на ионообменной воде особой чистоты, закупленной в институте чистых реактивов (ИРЕА) и доставленной на судно в полиэтиленовых канистрах.

Для определения марганца и молибдена применяли фотоэлектроколориметр ФЭК-56.

ВЫВОДЫ

1. На судне «Академик Книпович» для определения биогенных элементов был применен удлиненный фотоэлектроколориметр с осциллографическим индикатором нуля. Применение этого прибора позволило значительно упростить анализ и повысить точность определений содержания фосфатов, нитритов и кремнекислоты в морской воде.

2. Для измерения величины рН был применен «рН метр 4» датской фирмы «Радиометр», позволяющий определить рН с точностью до $\pm 0,001$.

3. На судне впервые в аналитической практике морских гидрохимических исследований были произведены определения подвижных форм биологически активных микроэлементов — марганца и молибдена, причем для определения молибдена был разработан экспрессный полуколичественный каталитический метод, позволяющий быстро давать оценку его содержания в морской воде.

ЛИТЕРАТУРА

- Блинов Л. К. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям. М., Гидрометиздат, 1959.
- Бруевич С. В. Методика химической океанографии. Изд-во Центрального управления гидрометслужбы, 1933.
- Мокиевская В. В. Методы определения железа в морской и иловой воде. Труды ИОАН СССР. Т. 54, 1962.
- Орадовский С. Г. Определение ультрамикрочастиц марганца в природных водах каталитическим методом с фотометрическим окончанием. Журнал Аналитической химии АН СССР. Т. 19. Вып. 7, 1964а.
- Орадовский С. Г. Физиологическая роль и методы определения некоторых микроэлементов, содержащихся в морской воде в ультрамалых количествах. Труды молодых ученых. М., Пищепромиздат, 1964б.
- Орадовский С. Г., Федосов М. В. Каталитический метод определения ультрамалых количеств молибдена в морской воде. Материалы 19 гидрохимического совещания. Новочеркасск, 1965.
- Синюков В. В. Опыт применения на НИС «Михаил Ломоносов» фотоэлектроколориметра ФЭК-М для определения в морской воде нитритов, силикатов, фосфатов. Труды МГИ АН СССР. Т. 25, 1962.
- Синюков В. В., Скопинцев Б. А. Применение новой модели фотоэлектроколориметра для определения в морской воде биогенных элементов в экспедиционных условиях. Океанология. Т. 3. Вып. 1 (19), 1963.
- Федосов М. В., Ермаченко И. А. Исследование применения электрофотоколориметров в гидрохимическом анализе морских вод. Аннотации научных работ ВНИРО по плану 1963 г. Вып. 1, 1964.
- Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа. М., Госхимиздат, 1963.
- Bognar J. Verfahren zur quantitativen Auswertung katalytischer Reaktionen die Simultankomparations Methode, Mikrochimica et ichnoanalytica Acta, N 5—6, 1963.