

УДК 551.46.08 + 551.464

ПОЛУАВТОМАТИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В МОРСКОЙ ВОДЕ  
ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, ДВУОКСИ УГЛЕРОДА,  
ОБЩЕЙ ЩЕЛОЧНОСТИ И pHС.В.Люцарев, С.С.Владимирский,  
В.Ф.Подуяктов

Специфичность морских гидрохимических экспедиционных исследований состоит, в частности, в том, чтобы в сравнительно небольшом помещении судовой лаборатории выполнить максимальное число химических анализов при сохранении высокой точности отдельных определений [4]. Использование современных химико-аналитических приборов позволяет достичь требуемой производительности труда и объективности наблюдений.

В настоящей статье описано выполнение четырех химико-аналитических определений при помощи сравнительно унифицированных комплектов приборов, в которых наиболее сложные электронные блоки однотипны и взаимозаменяемы. Наличие двух-трех экземпляров приборов обеспечивает надежное выполнение всех четырех методик анализа. Основой комплекта является высокочувствительный автоматический pH-метр ЛПМ-60М или эквивалентный ему тип прибора (pH-262, pH-340 и т.п.). Достаточная точность, возможность подключения самописцев и блоков авторегулирования обеспечивает широкое применение pH-метра.

Измерение pH. В первом варианте прибор используется для измерения pH (или окислительно-восстановительного потенциала) морской воды как в отдельных пробах, так и в проточной кювете. Представленный на рис.1 комплект приборов включает датчик с

измерительными электродами, рН-метр ЛПМ-60М и электронный потенциометр-самописец типа ЭПП-09 или ПСИ-02. Измерительными электродами служат стеклянный ЭСЛ-4ПГ-05 и хлорталлиевый ЭВЛ-5М2, укрепленные вместе с термокомпенсатором и контрольным термометром в специальном держателе на штативе магнитной мешалки типа ММ-02. Держатель электродов входит в комплект рН-метра, а мешалка - в комплект блока авторегулирования БАТ-12ЛМ, используемого в описанной ниже методике. Держатель вместе с электродами может передвигаться по штативу сверху вниз. При этом электроды погружаются в широкогорлую стеклянную или пластмассовую банку объемом 50-75 мл, содержащую исследуемую пробу воды.

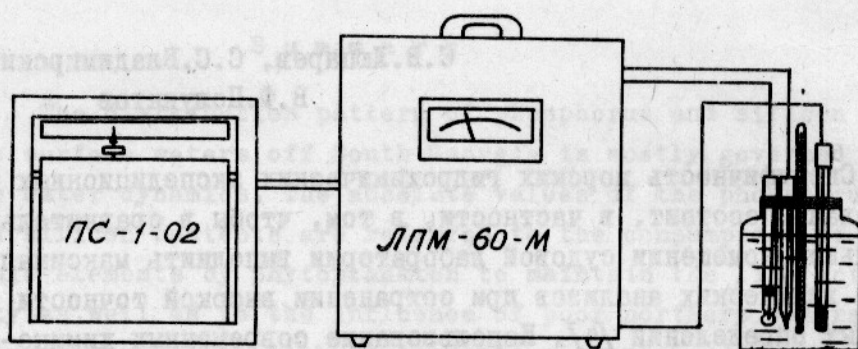


Рис.1. Установка для определения рН

Потенциал электродов с поправкой на температуру автоматически измеряется рН-метром и регистрируется самописцем в координатах потенциал  $\rightarrow$  время или визуально считывается с показывающего стрелочного прибора рН-метра. Перед каждой серией измерений рН-метр проверяется по буферному раствору буры.

Более подробно ход определения можно описать так.

1. Сразу после подъема батометра пробу воды из него заливают в широкогорлую склянку, заполняя ее доверху, и плотно закрывают крышкой. Банку помещают в пенопластовый блок с отверстиями для нескольких банок. В таком блоке проба воды некоторое время сохраняет температуру, близкую к первоначальной. Если рН предполагается измерять позже, чем через 30 мин. по-

сле отбора воды из батометра, пробы следует поместить в холодильник для поддержания температуры, близкой к *in situ*.

2. После контрольной проверки прибора по буферному раствору под электроды устанавливается банка с наиболее холодной водой. Электроды опускаются в пробу, и часть воды переливается через край банки. Поэтому под банку нужно подставить какой-то сосуд (например небольшую пластмассовую кювету для фоторабот) и периодически его опорожнять. Через 15-20 сек. показания прибора стабилизируются. Одновременно следует записать температуру измеряемой пробы, которую учитывают при расчете "pH *in situ*" и "pH<sub>0</sub>". Затем пробу меняют, и процесс повторяется. Длительность каждого измерения - 25-30 сек. Точность -  $\pm 0,02$  pH.

3. При проточном измерении на держателе электродов укрепляется герметичная кювета (рис.2) с патрубками для подключения шлангов и слива воды.

4. При измерении окислительно-восстановительного потенциала в держателе электродов вместо стеклянного следует установить платиновый электрод из комплекта к pH-метру, переключив прибор на измерение потенциала в милливольтках.

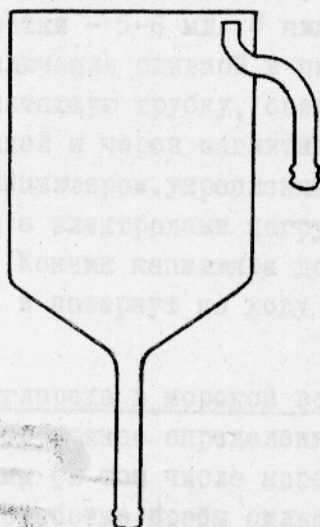


Рис.2. Кювета для непрерывного определения pH в потоке

Измерение общей щелочности. Установка для измерения общей щелочности по методу прямого титрования состоит из pH-метра ЛПМ-60М, блока автоматического титрования БАТ-12ЛМ и дополнительного штатива для бюретки (рис.3). Первые две части установки выпускаются серийно. Изготовление штатива по предлагаемому нами образцу не представляет труда для любой экспериментальной мастерской. По существу это секторный короб из листового алюминия. Передняя полукруглая стенка делается съемной, открывая доступ к титровальной системе во время работы. В остальное время штатив закрыт. Внутри короба находится электромагнитная мешалка, соответствующая бюретке, электромагнитный 31



клапан, титровальный и сливной стаканы, рабочая и запасная пипетки, микрокомпрессор для подачи воздуха, система очистки воздуха и т.д. На верхней стенке штатива есть специальное гнездо для установки бутылки с титрующим реактивом. Штатив такого типа имеет все необходимое для автоматического и ручного титрования. Он удобен при перевозке, легко устанавливается в судовой лаборатории, защищает бюретку и пипетки от случайной поломки. Штатив можно использовать также для титрования кислорода, хлорности и т.п.

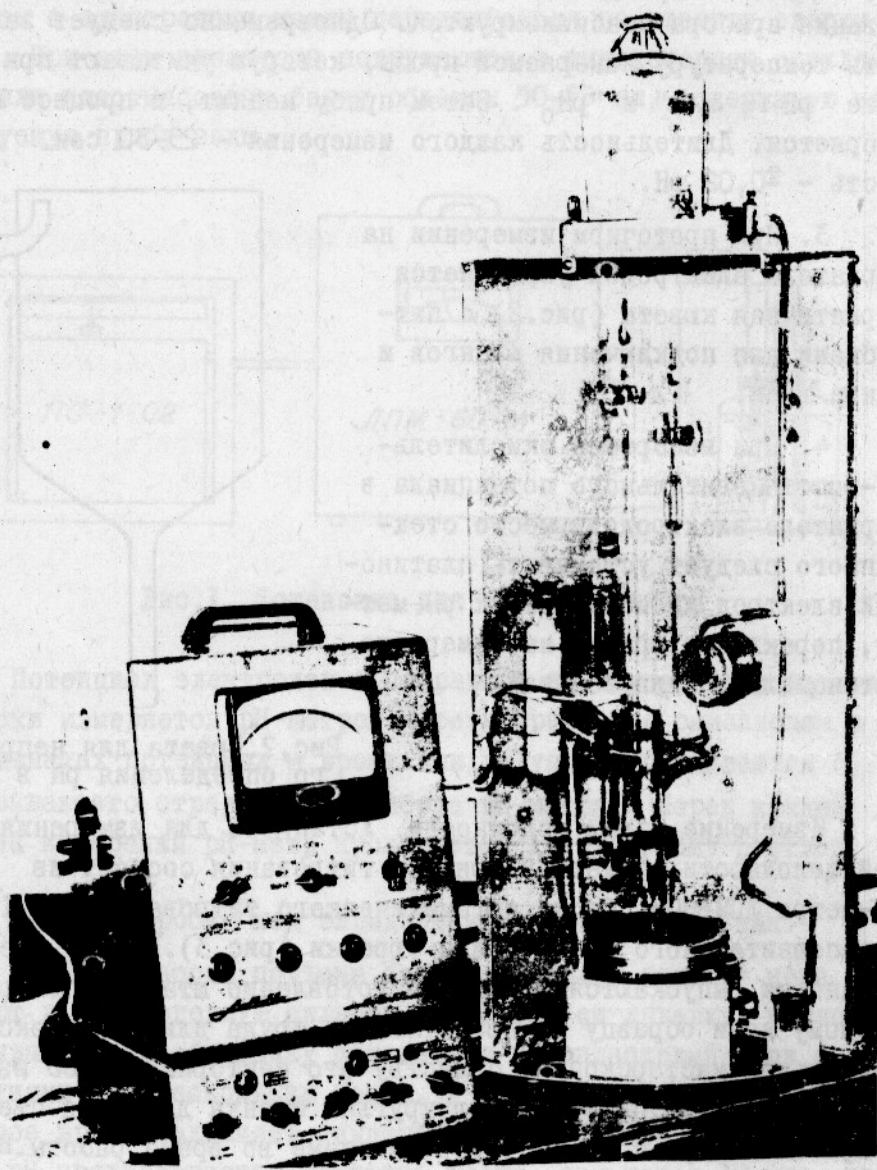


Рис.3. Установка для определения общей щелочности

При определении щелочности индикаторными электродами служат стеклянный и хлорсеребряный электроды (ЭСЛ-41Г-05 и ЭВЛ-1М3), включаемые в соответствующие гнезда рН-метра. Соединение рН-метра с блоком автоматического титрования выполняется по инструкции. На датчике конечной точки титрования устанавливается значение 5,55. Одновременно датчик импульсной подачи должен находиться в положении 1,5-2,0. В этом случае электромагнитный клапан осуществляет импульсную подачу реактива-титранта, начиная с  $\text{pH} = 7$ , что предупреждает погрешности при титровании.

Для определения щелочности можно использовать традиционную микробюретку с верхним шаром. Калиброванный объем шара - 5 мл, объем градуированной трубки бюретки - 5-6 мл. В нижней части бюретки есть отводы для подключения сливной и питающей трубок. Тройник, включенный в питающую трубку, соединяет ее через зажим с реактивной склянкой и через магнитный клапан - со стеклянным толстостенным капилляром, укрепленным в держателе электродов. Капилляр вместе с электродами погружается в стаканчик с исследуемой пробой. Кончик капилляра должен быть оттянут, загнут под углом  $90^\circ$  и повернут по ходу вращения жидкости в стаканчике.

#### Определение содержания двуокиси углерода в морской воде.

В некоторых случаях представляет интерес прямое определение содержания двуокиси углерода в природных (в том числе морских) водах. Принцип определения состоит в обработке пробы сильной кислотой, продувке чистым газом-носителем и учете количества двуокиси углерода в потоке газа-носителя.

Предлагаемая установка для кулонометрического определения двуокиси углерода состоит из рН-метра ЛПМ-60М или эквивалентного прибора, блока автотитрования БАТ-12ДМ, блока питания кулонометрической ячейки, самописца времени и блока кулонометрической ячейки (рис. 4 и 5). Два первых прибора - стандартные, а три последние части установки должны быть сделаны в экспериментальной мастерской. Основой их является стеклянная кулонометрическая ячейка (рис. 6), которая первоначально наполняется раствором  $\text{BaCl}_2$ .

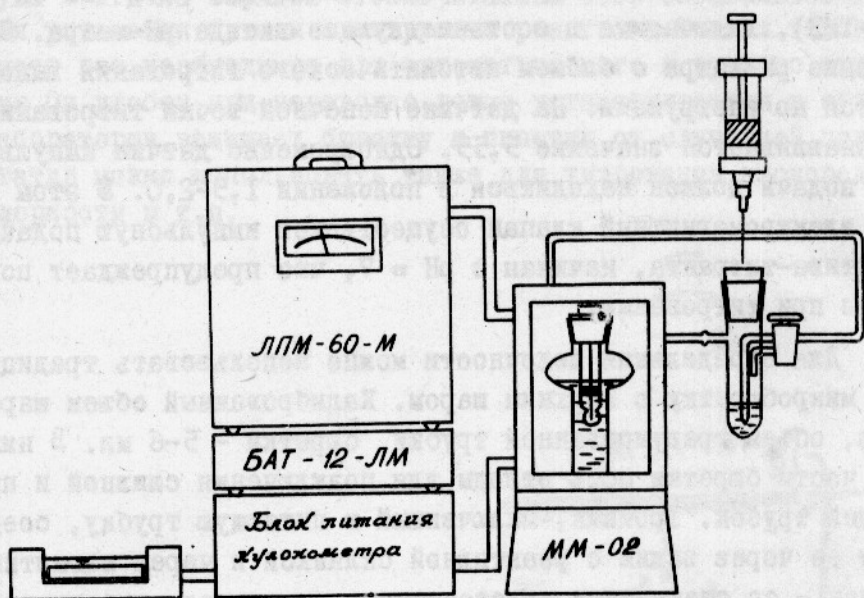


Рис.4. Установка для определения содержания двуокиси углерода в морской воде

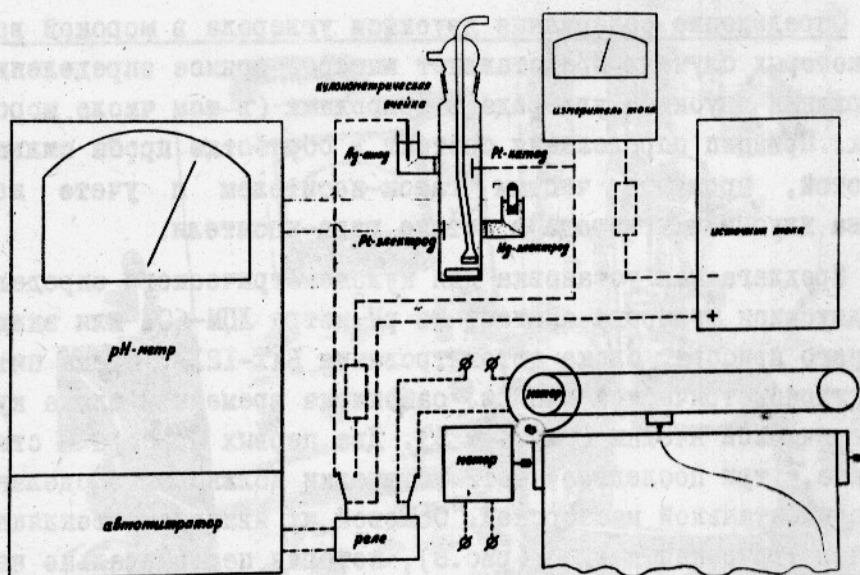


Рис.5. Принципиальная электрическая блок-схема кулонометра



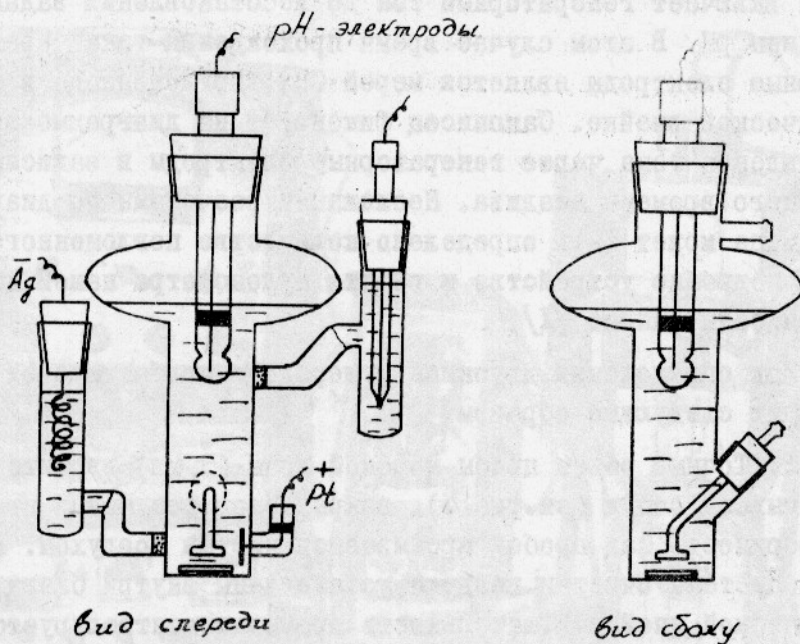


Рис.6. Схема кулонометрической ячейки

Погруженный в раствор стеклянный электрод типа ЭСЛ-41Г-05 в паре с хлорсеребряным электродом типа ЭВЛ-1М3 измеряет величину pH раствора. Через генераторный платиновый катод и серебряный анод периодически пропускается стабилизированный постоянный ток заданной величины. При этом на катоде образуются ионы гидроксила, и раствор в кулонометрической ячейке подщелачивается до заданной величины pH в зависимости от времени пропускания тока через генераторные электроды. При помощи индикаторных электродов pH-метр контролирует pH раствора  $\text{BaCl}_2$  и через блок автотитратора автоматически включает или выключает командное реле генераторного тока внутри блока питания кулонометрической ячейки. В растворе устанавливается заданная величина  $\text{pH} = 9$  и в дальнейшем по мере необходимости автоматически поддерживается дополнительным пропусканием генераторного тока через генераторные электроды. Поток газа-носителя по боковой трубке постоянно продувается через катодный раствор в кулонометрической ячейке. При поступлении в ячейку вместе с газом-носителем двуокиси углерода образуется карбонат бария и соответственно уменьшается величина pH раствора. Для компенсации этого изменения прибор автомати-

чески включает генераторный ток до восстановления заданной величины pH. В этом случае время прохождения тока через генераторные электроды является мерой  $\text{CO}_2$ , поглощенного в кулонометрической ячейке. Самописец фиксирует на диаграмме время прохождения тока через генераторные электроды в зависимости от общего времени анализа. Несложными расчетами по диаграмме самописца может быть определено количество поглощенного  $\text{CO}_2$ . Более подробно устройство и работа кулонометра нашей конструкции описаны раньше [1].

Ход определения двуокиси углерода в пробе морской воды выглядит следующим образом.

1. Точный объем пробы морской воды (5 мл) вводится в газопромывной сосуд (см. рис. 4), закрывается резиновой пробкой, и поверхность над пробой промывается чистым воздухом. Компрессор и система очистки воздуха установлены внутри блока кулонометрической ячейки. Тщательность промывки контролируется по показаниям самописца.

2. При помощи специального четырехходового крана, установленного после кулонометрической ячейки, поток газа-носителя направляется по замкнутому циклу. Одновременно трехходовым краном на газопромывном сосуде поток газа-носителя направляется через пробу.

3. Через резиновую пробку в газопромывной сосуд вводится с помощью шприца раствор соляной кислоты. Выделившийся  $\text{CO}_2$  автоматически определяется в кулонометрической ячейке. Точность определений -  $\pm 5\%$ , длительность определения - около 45 мин. (при затрате времени оператора около 3 мин.).

#### Определение органического углерода в морской воде.

Описанная выше автоматическая кулонометрическая установка с добавлением блока сжигания пробы может быть использована для полуавтоматического определения общего содержания органических веществ в природных водах по содержанию органического углерода (рис. 7 и 8).



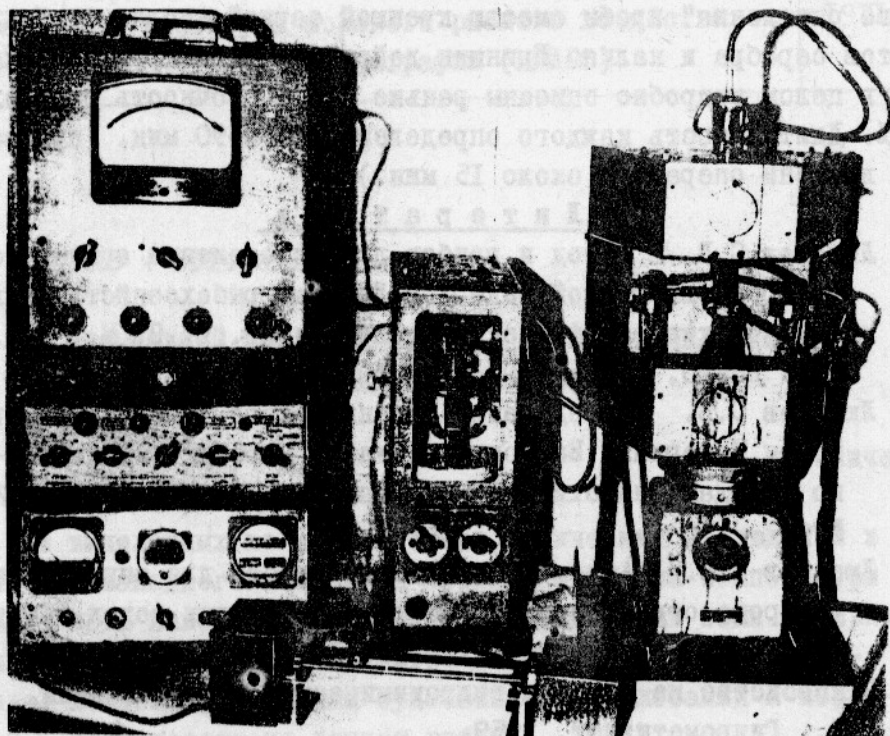


Рис.7. Установка для определения содержания органического углерода в морской воде

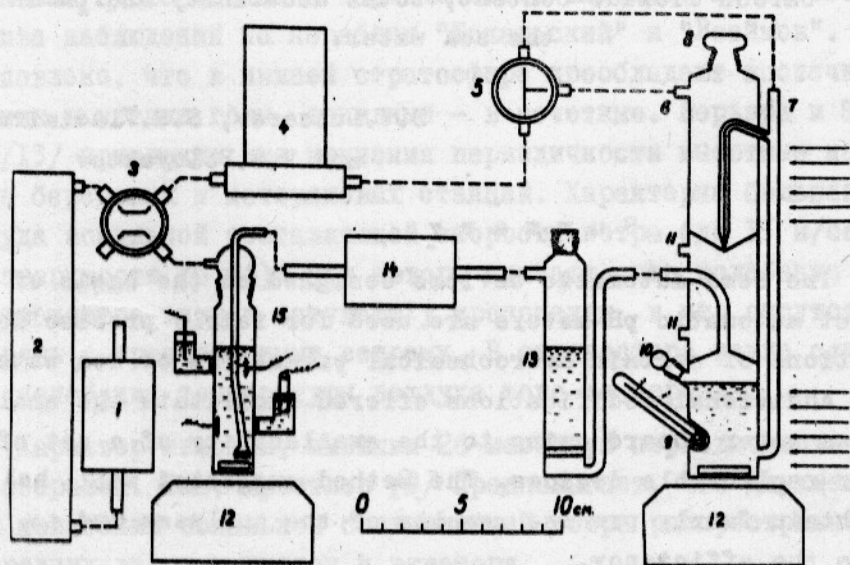


Рис.8. Схема движения газа-носителя в установке для определения содержания органического углерода в морской воде

Для морской воды нами использован специальный блок "мокрого окисления" пробы смеси крепкой серной кислоты и бихроматов серебра и калия. Принцип действия и конструкция установки в целом подробно описаны раньше [1-3]. Точность определений  $\pm 5\%$ . Длительность каждого определения - 70-90 мин. (при затрате времени оператора около 15 мин.).

#### Л и т е р а т у р а

1. Люцарев С.В. Метод и прибор для определения органического углерода в морской воде. Сб. "Методы рыбохозяйственных химико-океанографических исследований. Ч. П. М., изд. ОНТИ ВНИРО, 1968.
2. Люцарев С.В. Определение органического углерода в морской воде. Материалы Всесоюз. семинара морских рыбохоз. ин-тов по методам гидрохимического анализа. М., изд. ОНТИ ВНИРО, 1969.
3. Люцарев С.В. Автоматизированный прибор для определения углерода органических веществ в природных водах. "Гидрохимические материалы". Т. XLIX. 1969.
4. Руководство по морским гидрохимическим исследованиям. М., Гидрометиздат, 1959.

The semi-automatic determination of organic carbon, carbon dioxide content, total alkalinity and pH in the sea water.

S.V.Lutsarev, S.S.Vladimirovsky  
and V.F.Poluyakov

#### S u m m a r y

The semi-automatic devices designed on the basis of Soviet automatic pH-meters are used for fairly precise determinations of certain hydrochemical parameters of sea water. Some additional modifications offered facilitate the analysis of sea water aboard owing to the availability of a set of inter-replaceable devices. The method suggested will help to obtain fairly precise results of the analyses and to raise the efficiency.