

С.В.Люцарев, В.В.Чубаров

МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Изменение концентрации растворенного органического углерода (РОУ) в природных водах определяет не только Глобальный Цикл Углерода, но и оптику гидросферы (цвет, мутность, флуоресценцию вод) и атмосферы (<парниковый эффект>). В статье дается краткий обзор основополагающих методов определения РОУ и отмечается жесткая дискуссия относительно выбора оптимального метода. Предложены методика и прибор оригинальной конструкции – анализатор углерода Люцарева (АУЛ) – для измерения РОУ. Приводятся и обсуждаются результаты, полученные на АУЛ в экспедиции на теплоходе <Илья Репин> летом 1993 года.

Проблема оценки запасов и концентрации органического вещества в гидросфере и, в частности, в поверхностных водах суши и океана существенна для решения таких проблем оптики атмосферы и океана, как парниковый эффект атмосферы, цвет океанской воды, прозрачность воды в различных областях спектра, подводная освещенность и т.п. Особенно важен парниковый эффект, в котором двуокись углерода является одним из главных факторов. Ее накопление в атмосфере вследствие антропогенного загрязнения частично элиминируется растворением в поверхностных природных водах и преобразованием в дальнейшем во взвешенное и растворенное органическое вещество за счет фотосинтеза фитопланктона и высших растений. Кроме того, в воду рек и морей попадает значительная часть гуминовых веществ суши. В результате усиления потока органического вещества в океан существенно изменяется цикл углерода в системе океан–атмосфера, что в ближайшие десятилетия, возможно, приведет к заметному увеличению содержания растворенного органического вещества в поверхностных водах Мирового океана [1]. Отсюда понятно, насколько важна правильная оценка концентрации растворенного органического вещества в природных водах для понимания процессов геохимии и физики океана и атмосферы.

Почти тридцать лет в научных кругах продолжается дискуссия о корректности различных методов химического определения суммы органического вещества в природных, особенно в морских, водах. Так как углерод является главным элементом органических соединений, то наиболее правильным обобщающим показателем содержания органического вещества являются данные о содержании углерода органических веществ. Зная содержание органического углерода, можно оценить общее содержание органического вещества. Для природных вод рассчитано отношение веса органических веществ к весу органического углерода, примерно равное двум.

Однако в последние годы вновь усилились споры вокруг проблемы унификации методов определения концентрации растворенного органического углерода (РОУ) в океанских водах. Это вызвано тем, что получившие распространение за рубежом быстрые аппаратные методы мокрого персульфатного окисления или сухого высокотемпературного окисления (с быстрым впрыскиванием пробы) оказались некорректными, хотя с их помощью накоплено большое количество данных. В 1991г. в США (Сиэтл, 15–19 июля) этой проблеме была посвящена специальная международная конференция <Измерение растворенного органического углерода и азота>, материалы которой опубликованы специальным томом [2].

Еще в начале XX столетия были предприняты попытки разработать химические методы определения содержания углерода органических веществ. Однако ни метод Пюттера, ни метод Рабена не дали удовлетворительных результатов. Основное неудобство этих методов состояло в том, что при окислении хромовой смесью пробы морской воды одновременно с двуокисью углерода образуется большое количество элементарного хлора, который существенно искажает результаты определения содержания углекислого газа.

Первым методом, позволившим получить достоверные результаты, считается метод Крога–Кейса [3]. Особенностью метода является предварительное отделение основной массы хлоридов морской воды в виде труднорастворимого осадка хлорида таллия. Этим облегчается дальнейший анализ пробы. Последовательность операций, предложенная в [3], такова, что прежде всего проба морской воды подкисляется сильной минеральной кислотой для удаления карбонатной двуокиси углерода. Далее прибавляется раствор сульфата таллия. Образующийся при этом осадок хлорида таллия удаляет из раствора практически все хлорионы. Осадок после центрифугирования отделяют, а маточный раствор осторожно выпаривают досуха. Во избежание загрязнений и разбрызгиваний раствора упаривание производят с помощью радиационного нагрева. Сухой остаток переносят в специальную колбу, где сжигают <мокрым способом> в присутствии церий-хроматной смеси.

При окислении органического вещества пробы выделяется двуокись углерода, которая переносится газом-носителем из колбы сожжения в поглотительные сосуды Реберга. Здесь CO_2 поглощается титрованным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Количество образовавшегося BaCO_3 определяется обратным титрованием избытка $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Важным достоинством метода является применение трубки с катализатором для сжигания в газовой фазе летучих углеродсодержащих веществ, главным образом монооксида углерода. В качестве катализатора использовались последовательные слои платиновой фольги, окиси меди, хромовокислого свинца, нагретые до 400...500 °С.

Точность метода Крога–Кейса составляет $\pm 0,1$ мг С/л, аппаратное оформление метода сравнительно несложно. Однако для достижения указанной точности от аналитика требуется большое искусство, чтобы избежать потерь и загрязнений. Недостатки методики: применение редкого и крайне ядовитого реактива – солей таллия; потеря органических веществ, окклюдируемых осадком хлорида таллия; потеря летучих органических веществ при упаривании пробы досуха; субъективность визуального титрования.

Несмотря на недостатки метода Крога–Кейса, он долгое время оставался единственно пригодным для анализа солоноватых и морских вод. В СССР этот метод впервые был использован Дачко [4,5] и Скопинцевым [6], которые предложили некоторые изменения этой методики.

В 1950 г. был предложен принципиально иной метод сожжения – сожжение в расплаве селитры [7]. Метод основан на том, что при плавлении азотнокислого калия ($T_{\text{пл}}=334$ °С), происходит его разложение с выделением кислорода: $2\text{KNO}_3=2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$.

При выполнении анализа сухой остаток после выпаривания подкисленной пробы морской воды смешивают с калийной селитрой и нагревают до плавления в специальной колбе для сожжения. При этом происходит окисление углерода органических веществ, образуется двуокись и моноокись углерода и небольшое количество окислов азота. Хлориды в этих условиях практически не разлагаются. Выделяющиеся газы вместе с газом-носителем (очищенный воздух) проходят через трубку с катализатором – платиной и окисью меди, нагретыми до 400...450 °С. При контакте с катализатором полностью окисляются летучие продукты неполного сгорания. Окислы азота и серы поглощаются в сернокислотом растворе бихромата и в концентрированной серной кислоте; хлор поглощается в растворе йодида калия с крахмалом.

Очищенный от посторонних примесей газ проходит через сосуды Реберга, наполненные титрованным раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Обратным титрованием этого раствора соляной кислотой определяется количество CO_2 , выделившегося при сожжении пробы, и, следовательно, содержание органического углерода. Окончание метода – визуальное титрование с раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Главное достоинство метода – отсутствие осадка хлоридов серебра и таллия. Недостатки – потеря летучих соединений, визуальное титрование, необходимость введения поправки на холостой опыт. Применительно к высокоминерализованным водам метод был развит другими исследователями.

В 1957 г. Л.П.Крылова предложила для определения органического углерода в природных водах использовать сухое сожжение остатка после выпаривания пробы досуха [8]. Позднее метод был тщательно разработан специально для морских вод [9]. Сущность метода состоит в том, что подкисленная точным количеством минеральной кислоты проба выпаривается в бюксе досуха при температуре не выше 60 °С и сохраняется до окончательного определения в береговой лаборатории.

Перед сожжением сухой остаток возможно полнее переносится в специальный кварцевый стаканчик, который в дальнейшем закладывается в прибор для сожжения. Кварцевый стаканчик помещается в расширенную часть кварцевой трубки и через всю установку продувается кислород или воздух, очищенный от двуокси углерода. По окончании продувки к прибору подсоединяются сосуды Реберга с гидроокисью бария. Вслед за этим производится быстрый пиролиз содержимого кварцевого стаканчика при нагревании соответствующего участка кварцевой трубки пламенем газовой горелки. Пиролиз и полное сожжение заканчиваются в течение 10...15 мин. Продукты сожжения в тонкой части кварцевой трубки проходят над платиновой фольгой, служащей катализатором полного окисления. Эта часть кварцевой трубки нагревается электропечью до 900 °С.

Внутри трубки, перед и после платиновой фольги, помещается металлическое серебро для предварительного улавливания хлоридов и окислов серы. После кварцевой трубки газ-носитель вместе с углекислым газом проходит ряд небольших промывных склянок, где окончательно улавливается хлор, окислы серы и азота. Двуокись углерода поглощается в сосудах Реберга раствором гидроокиси бария. По окончании сожжения и полной продувки прибора чистым газом-носителем раствор гидроокиси титруется 0,02 N соляной кислотой. Таким образом, обратным титрованием определяется количество образовавшегося карбоната бария, а затем содержание углерода органических веществ в пробе.

Достоинства метода: нет потерь с окклюзией органических веществ осадком труднорастворимых хлоридов, малое выделение хлора, отсутствие поправки на холостой опыт. Недостатки: потери летучих органических веществ в момент упаривания пробы досуха, большая длительность выпаривания в бюксах проб морской и океанской воды, необходимость очень тщательного предупреждения загрязнений посторонним органическим веществом во время длительного выпаривания пробы, кропотливость операции перенесения сухого остатка в кварцевый стаканчик перед сожжением, субъективность визуального титрования. В ряде случаев эти недостатки имеют второстепенное значение, поэтому метод <сухого> сожжения постоянно совершенствуется, что расширяет области его применения. В частности, он находит применение для анализа высокоминерализованных и подземных вод.

В 1955 г. Форсблад описал один из вариантов <мокрого> сожжения сухого остатка после выпаривания пробы [10]. По его прописи выпаривание 200 мл пробы производится в специальной колбе с добавкой фосфорной кислоты в количестве, эквивалентном содержанию Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- . В условиях упаривания при пониженном давлении из пробы улетучиваются все указанные ионы. Далее колба с сухим остатком присоединяется к простейшей установке и в колбу вводится 10 мл окислительной смеси состава: 1,5 г KJO_3 , 15 г CrO_3 , 30 г P_2O_5 , 130 мл H_2SO_4 , 25 мл H_3PO_4 . Окислительные смеси такого типа были предложены и совершенствовались Ван-Слайком [11]. После нагревания смеси окислителя и пробы до кипения в течение 10 мин выделившийся CO_2 поглощается 20 мл раствора Ba(OH)_2 . Раствор титруется соляной кислотой сначала до $\text{pH} = 10$, затем до $\text{pH} = 3,5$. При втором титровании происходит разложение карбоната бария. Хлориды и сульфаты в этом случае не мешают. По сообщению автора, точность метода составляет 1% для пробы, содержащей 2 мг органического углерода. Продолжительность определений равна 75 мин.

Кай [12] использовал <мокрый> способ сожжения натуральной пробы, при котором окислительная смесь $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной H_2SO_4 добавляется в специальном приборе непосредственно к пробе воды в соотношении 1 : 1. В момент смешения жидкостей выпадает осадок серебра, связывающий основную массу Cl^- . Дальнейшее сожжение пробы происходит при 130 °С. Окончание метода – визуальное обратное титрование раствора Ba(OH)_2 . Недостатки метода: большая продолжительность анализа (около 3,5 ч), капризность, сложность, хрупкость предложенной конструкции прибора, несовершенство визуального титрования, необходимость поправки на холостой опыт.

Дальнейшее развитие метод Кая получил в работе Дурсмы [13], который увеличил объем пробы до 50 мл, предложил новый вариант прибора, заменил визуальное титрование ручным кулонометрическим титрованием. В результате упростились некоторые операции, однако основные недостатки сохранились: хрупкость и сложность конструкции прибора, необходимость применения баллона с кислородом, ручное кулонометрическое титрование, возможность про-

скока CO_2 через поглотительный раствор, большая продолжительность анализа, необходимость холостого опыта. Согласно автору, воспроизводимость метода 0,03 мг С/л.

В 1959 г. Бейсова и Крюков [14] проверили возможности кондуктометрического анализа в газе-носителе для определения РОУ в природных водах. Авторы использовали два способа <мокрого> сожжения пробы: персульфатное окисление натуральной или частично упаренной пробы и окисление сухого остатка после упаривания пробы в смеси йодноватой, хромовой, серной и фосфорной кислот. После очистки газ-носитель вместе с продуктами окисления поступает в спиральный абсорбер с платиновыми электродами. Абсорбер наполнен раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$, электропроводность которого меняется при поглощении CO_2 . Измерения проводили вручную с помощью прецизионной кондуктометрической установки. Чувствительность метода 1...3 мкг С и ограничивается нестабильностью холостого опыта. Воспроизводимость в среднем равна 2,5%.

Кондуктометрическое окончание при анализе РОУ в морской воде было использовано в работе Крея и Спекилды [15]. Авторы приняли методику Кая, но упростили аппаратуру сожжения пробы и очистки газа. Катализатором окисления служил Ag MnO_4 . Кондуктометрическую ячейку заполняли раствором NaOH . Автоматическое титрование позволяло контролировать процесс сожжения и своевременно останавливать анализ. За счет этих усовершенствований длительность анализа уменьшилась до 20 мин при воспроизводимости определений эталонных растворов щавелевой кислоты 2 мкг С.

Среди чувствительных физических методов анализа содержания CO_2 в газовой фазе получили применение ИК-метод, пламенноионизационный и термокондуктометрический методы. Интересный метод был предложен в [16]. Авторы использовали серийный газовый хроматограф для определения содержания CO_2 и CO в продуктах окисления проб водной взвеси. Принципиально метод может быть применен для определения РОУ морской воды, однако он не нашел широкого распространения.

Вильсон [17] предложил простой вариант анализа РОУ в морской воде после <мокрого> сожжения пробы с помощью $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ с окончательным определением CO_2 на недиспергирующем ИК-анализаторе. Воспроизводимость метода – около 7%.

Существенное улучшение было внесено авторами [18]. По их рекомендации проба воды объемом 0,02 мл впрыскивается в раскаленную до 950 °С кварцевую трубку с платиновым катализатором. Пары воды и продукты окисления выносятся потоком кислорода. После охлаждения и конденсации воды газ поступает в кювету ИК-газоанализатора. Продолжительность анализа около 2 мин. В дальнейшем этот метод был усовершенствован, и в настоящее время приборы, основанные на этом принципе, выпускаются серийно зарубежными фирмами.

Вариант метода анализа РОУ с использованием метода <мокрого> сожжения пробы и ИК-газоанализатора описан Мензелем и Вакаро [19]. Сожжение пробы объемом 5 мл осуществляется раствором $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в запаянной ампуле из пирекса при 130 °С в течение 30 мин. Окончательное определение выполняется береговой лабораторией, где ампула вскрывается, продувается азотом в специальном приборе и количество CO_2 измеряется ИК-газоанализатором. Для учета поправки на холостой опыт проводят анализ <безуглеродной> воды с добавлением известного количества эталонного органического вещества. По данным авторов, холостой опыт составлял 0,5 мг С/л при концентрациях 4 мг С/л. Воспроизводимость метода – 0,1 мг С/л.

У зарубежных ученых этот метод получил широкое применение при анализе океанских вод. С его помощью был получен большой массив данных по распределению РОУ в Мировом океане. Последние исследования, к сожалению, свидетельствуют о неполноте окисления органического вещества морской воды.

Возвращаясь к проблеме современного положения в области определения РОУ, надо отметить увлечение зарубежными исследователями методами и приборами быстрого анализа с автоматизированными операциями и расчетами, якобы не требующими вдумчивого отношения к процессу анализа. Возможно, что именно это привело исследователей-геохимиков к принятию на веру всех результатов определения концентраций РОУ в морских водах. Возникло представление о гомогенности распределения РОУ в глубинной толще океана и сравнительно низких концентрациях в поверхностных водах.

Недавняя публикация Сугимура и Сузуки [20], применивших самодельный прибор сухого высокотемпературного окисления микроколичеств пробы на платиновом катализаторе, поставила проблему полноты окисления органического вещества морских проб. Эти авторы пред-

положили неэффективность окисления коллоидных форм органического вещества с помощью растворов персульфата, перекиси водорода или при облучении пробы коротковолновым ультрафиолетовым светом. При исследовании проб воды из западной части Тихого океана ими были найдены концентрации РОУ в поверхностных пробах до 3 мг С/л и до 1,5 в глубинных водах. Эти данные почти в два раза выше публиковавшихся ранее данных, полученных зарубежными океанологами. Последовавшие публикации поставили под сомнение все расчеты по потокам углерода в океане [21].

Необходимость существенной переоценки устоявшихся представлений привела к организации в 1991 г. упоминавшейся выше конференции в США. На конференции были рассмотрены, главным образом, проблемы, связанные с методиками высокотемпературного окисления. Были сопоставлены также несколько типов серийно выпускаемых фирменных приборов. Оказалось, что разные приборы и методы дают значительно расходящиеся по значениям результаты анализа одних и тех же проб.

Стало ясно, что требуется существенное улучшение процедур подготовки и анализа РОУ проб природных, в том числе морских, вод. Доклад рабочей группы вместе с докладами подгрупп предложили главные направления будущих исследований по оценке воспроизводимости методик, по проблеме бланковых поправок, по веществам для калибровки, по катализаторам полного окисления, по условиям введения проб в горячую зону печей-испарителей и т.п. [2].

Надо отметить, что большинство приборов для определения РОУ, выпускаемых зарубежными фирмами, имеют очень высокие цены, измеряемые десятками тысяч долларов, и поэтому доступны только очень крупным исследовательским институтам и лабораториям. В России их число крайне ограничено.

В свое время один из авторов данной работы, проводя исследования по измерению РОУ в открытом океане, предложил существенно модифицированный прибор для выполнения метода <мокрого> окисления с автоматическим кулонометрическим титрованием [22].

Автоматизация кулонометрического определения CO_2 (конечного звена всего метода определения углерода органических веществ) позволила в значительной степени расширить возможности метода в целом. В подтверждение рассмотрим давно используемые нами оригинальные метод и прибор для определения органического углерода, предварительно изложив, для ясности понимания, основные принципы кулонометрического титрования.

Кулонометрическое титрование представляет собой строго дозированный электролиз, в результате которого в растворе образуется реактив, взаимодействующий с изучаемым веществом. Если количество электрогенерированного реактива эквивалентно количеству электричества, прошедшего через электроды (выход по току близок к 100 %), то реакция может быть применена для кулонометрических определений. Современная техника электрохимических исследований позволяет с высокой точностью измерить количество электричества и тем самым точно измерить количество образовавшегося в исследуемом растворе реактива-титранта. По точности некоторые методики кулонометрического титрования приближаются к объемным и весовым методам химического анализа. Постоянная готовность к работе, простота операций на кулонометрических титрометрах оправдывают некоторую сложность электрохимического оборудования, особенно при массовых стандартных анализах. Очень важным достоинством кулонометрии является возможность ее автоматизации.

Кулонометрия подразделяется обычно на кулонометрию при <постоянном потенциале> и кулонометрию при <постоянном токе>. Первая предполагает электролиз в условиях неизменного напряжения на генераторных электродах. Напряжение задается в зависимости от потенциала анализируемого иона. Такой способ позволяет с хорошей избирательностью анализировать сложные смеси различных веществ. Однако при этом способе необходимы специальные приборы – интеграторы тока, изменяющегося по величине. Второй способ предполагает проведение электролиза при неизменной силе тока через генераторные электроды. В этом случае количество электричества, затраченное в процессе электролиза, оказывается прямо пропорциональным длительности электролиза. Следовательно, при титровании необходимо точно измерять лишь время электролиза. Приборы для измерения времени просты и надежны. Именно этот вариант кулонометрии использован в нашем приборе – анализаторе углерода Люцарева.

Общая схема АУЛ приведена на рис. 1. В приборе использовано кислотнo-щелочное титрование CO_2 , поступающего в поглотительный сосуд 1 вместе с потоком газа-носителя по трубке 2. В этом же сосуде находится катод 3. Анод 4 и анодный раствор находятся в отдель-

ном сосуде, который соединяется с катодным раствором поглотительного сосуда через электролитический мостик, заполненный агаровым гелем. В качестве анолита используется раствор KJ с концентрацией приблизительно 50 г/л. Католит содержит раствор $BaCl_2$ с концентрацией приблизительно 50 г/л. Оба электрода подключены к генератору стабильного тока 5.

При включении тока на аноде происходит окисление иодид-иона до элементарного иода, который связывается избытком йодистого калия. Убыль иодид-иона компенсируется диффузией хлорид-иона через электролитический мостик из католита. Одновременно на катоде происходит электролиз воды с образованием гидроксил-иона и элементарного водорода. В результате раствор в поглотительном сосуде (католит) становится щелочным.

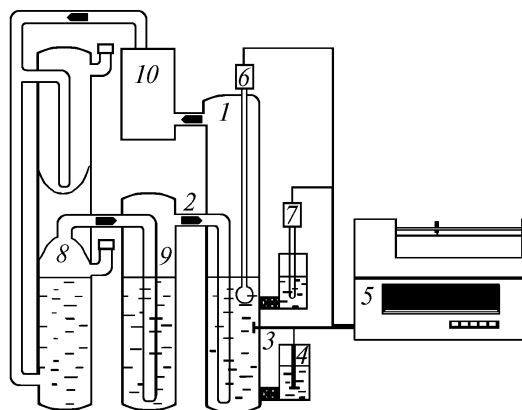


Рис. 1. Схема АУЛ для определения содержания органического углерода в воде

Электролиз продолжается до достижения значения pH , равного 9. При этом значении католит становится способным сорбировать CO_2 из пузырьков газа, выходящего через трубку 2. Величину pH контролируют с помощью pH -метрической системы 5 со стеклянным электродом 6 и электродом сравнения 7. Перед началом анализа необходимое значение $pH=9$ устанавливается с помощью электролиза. При отсутствии CO_2 в потоке газа-носителя, проходящего через поглотительный раствор, значение pH раствора остается неизменным. В момент окисления органического вещества пробы в потоке газа-носителя появляется CO_2 , который реагирует с $Ba(OH)_2$ с образованием труднорастворимого $BaCO_3$. В результате pH поглотительного раствора уменьшается и для компенсации этих изменений проводится дополнительный электролиз до восстановления $pH=9$. Прибор фиксирует время дополнительного электролиза, которое эквивалентно количеству поглощенного CO_2 . Расчет проводится по формуле: $C=0,0623 It$, где C – количество углерода в пробе (мг); I – заданная сила тока, А; t – время прохождения электролиза, с. Описанный процесс компенсации pH повторяется и, пока продолжается окисление пробы, выделение CO_2 синхронно регистрируется на цифровом дисплее и самописце. В отличие от простого периодического титрования – это способ прямого непрерывного кулонометрического титрования.

Окисление пробы проводится в специальном реакторе 8 с помощью смеси $Ag_2Cr_2O_7$, $K_2Cr_2O_7$ и концентрированной H_2SO_4 при $130^\circ C$. Выделившаяся CO_2 вместе с потоком газа-носителя очищается от посторонних примесей в системе газоочистки 9 в растворе $Na(H_2PO_2)_2+KJ$. Этот раствор сорбирует из потока газа-носителя примеси окислов азота и серы. Очищенный газ поступает по трубке 2 в поглотительный сосуд кулонометрической ячейки и возвращается с помощью микронасоса 10 в реактор прибора. Нагрев реактора и стабилизация его температуры осуществляются лампой накаливания с галоидным циклом, управляемой специальной схемой термостабилизации.

Блок-схема электронной части прибора приведена на рис. 2. Вход миниатюрного pH -метра с высоким входным сопротивлением (более 100 ГОм) подсоединен к измерительному электроду. В процессе электролиза, при достижении необходимого потенциала в кулонометрической ячейке, срабатывает коммутатор, включающий генератор стабильного тока. На время прохожде-

ния через ячейку этого компенсирующего тока срабатывает оптоэлектронный коммутатор, запускающий, в свою очередь, кварцевый генератор стабильной частоты.

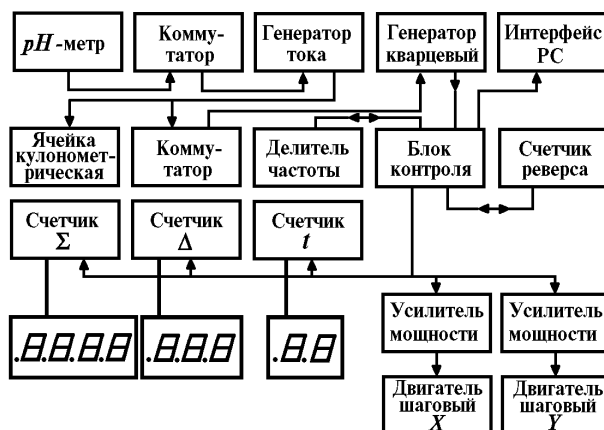


Рис. 2. Блок-схема электронной части АУЛ

Блок контроля с помощью делителя частоты формирует необходимые импульсы на счетчики, управляющие светодиодными индикаторами через схемы дешифраторов. При необходимости блок контроля выдает информацию на внешний разъем в стандарте RS-232 для подключения микроЭВМ. Практически схема прибора представляет собой аналого-цифровой интегральный преобразователь заряд-время, поскольку цифровой отсчет на индикаторах счетчика Σ пропорционален количеству компенсирующего заряда генератора стабильного тока. В свою очередь, компенсирующий заряд соответствует количеству углерода в пробе.

Счетчик t фиксирует калибровано с частотой кварцевого генератора текущее время анализа, необходимое для последующего точного расчета концентраций углерода в пробе. Счетчик Δ через соответствующий индикатор дает информацию о дифференциальном приращении заряда в ячейке, что необходимо для определения момента окончания измерения.

Цифровая информация дублируется на самописце оригинальной конструкции с шаговыми двигателями, управляемыми блоком контроля. Самописец позволяет получать в формате А4 твердые копии результатов измерений в масштабе 1 мкгС/мм, удобном для обработки графической информации. При проведении длительных анализов (до 90 мин) или анализа проб с высокой концентрацией углерода реверсивный счетчик через блок контроля обеспечивает смену направления пера самописца. Таким образом, прибор работает в полуавтоматическом режиме, и присутствие оператора требуется только в начальный период подготовки анализируемой пробы.

Прибор АУЛ предназначен для определения абсолютных суммарных концентраций твердых, истиннорастворенных, коллоидных и эмульгированных органических веществ, в том числе загрязнений антропогенного происхождения (нефтяные, промышленные, бытовые стоки), при проведении экологического мониторинга окружающей среды, арбитражных экспертиз. Малогабаритность и высокая надежность прибора позволяют использовать его не только в стационарных заводских и исследовательских лабораториях, но и в крайне жестких условиях полевых геологических партий и морских экспедиций. Диапазон измерений: для твердых веществ – 3...1500 мкгС в пробе; для растворов – 0,5...300 мгС/л. Погрешность измерений: 3% – при концентрации 10 мгС/л (150 мкгС в пробе); 5% – при концентрации 2 мгС/л (30 мкгС в пробе). Время измерения: менее 90 мин.

С помощью этого прибора непосредственно в море в судовой лаборатории был получен обширный материал по содержанию РОУ в различных акваториях Мирового океана [23]. Было показано, что в поверхностных водах содержится 2...4 мгС/л, в глубинных водах – 1...1,5 мгС/л. Обобщение данных позволило предложить математическую модель вертикального распределения РОУ в зависимости от логарифма глубины исследуемого горизонта [24].

Прибор АУЛ был использован нами во время экспедиции на теплоходе <Илья Репин> по Волге летом 1993 г. Пробы отбирали с глубины 20 см от поверхности воды. Анализ проб выполняли не позднее чем через час. Полученные в экспедиции результаты представлены в таблице.

Средняя концентрация РОУ в воде реки Волги на исследуемом участке составила 14,1 мг С/л при дисперсии измерений 2,1. Наиболее чистыми оказались пробы воды в районе г. Плес от 30 июня (10,4 мг С/л). Наиболее загрязненными были пробы воды от 4-го и 5-го июля в районе Подосеново и Новоокатово (18,3 и 17,1 мг С/л соответственно).

Проба N3 была повторена через сутки после хранения в темноте без добавления консервантов. В результате деятельности бактериальной микрофлоры содержание РОУ уменьшилось на 9%, что доказывает необходимость срочного выполнения анализа непосредственно после отбора проб. Удовлетворительная воспроизводимость результатов измерений на приборе АУЛ подтверждается повторными анализами пробы N 9 от 3-го июля в районе г. Плес.

Результаты измерений РОУ – суммарного органического углерода (мг С/л) в экспедиции на теплоходе <Илья Репин> (июнь–июль 1993 г.)

N п/п	Дата	Время	Расстояние от Москвы, км	Ориентир	C _{орг} (мг С/л)
1	30.06	19.15	555	г. Кострома	13,0
2	30.06	21.40		Плес	10,4
3	01.07	8.00	806	г. Городец	13,7 12,5*
4	01.07	10.40		Балахна	12,1
5	02.07	19.15	861	Нижний Новгород	14,6
6	02.07	23.40		Шлюз	–
7	03.07	17.00	614	Плес	–
8	03.07	21.15	614	Плес	13,4
9	03.07	22.15	–	Плес	13,8 13,7**
10	04.07	18.40	–	Ярославль	14,9
11	04.07	19.50	–	Подосеново	18,3
12	05.07	18.30	190	Новоокатово	17,1
13	06.07	10.30	233	г. Тверь	14,5
14	06.07	18.15	–	г. Тверь	13,9
15	30.06	(проба воды из судового водопровода)			10,6

* Измерение пробы N 3 через 1 день (без консервации).

** Повторение измерения пробы N 9.

При рассмотрении полученных результатов необходимо иметь в виду, что пробы воды мы не отфильтровывали и, следовательно, определяя концентрации РОУ, мы измеряли суммарное содержание органических веществ. Основная масса РОУ представлена гуминоподобными веществами естественного происхождения (фульвовые кислоты), продуктами метаболизма бактерий, фито- и зоопланктона, водорастворимыми и эмульгированными антропогенными загрязнениями (например, нефтепродукты, моющие средства) промышленного и коммунального происхождения, органическим веществом коллоидов и водной взвеси.

Для сопоставления можно привести результаты измерений на приборе АУЛ: вод рек Невы в районе Ленинграда (Стрелка Васильевского острова) – 12,1 мг С/л, Дона в районе Ростова-на-Дону – 14,2 мг С/л, речных вод в районе Норильска – 2...4 мг С/л, талых вод ледника Эльбрус – 0,9...1,2 мг С/л.

Проведенный анализ результатов, полученных в данной экспедиции, показывает, что наиболее чистые воды на исследованном участке реки Волги находятся в районе г. Плес. Однако для более уверенной оценки степени загрязнения различных участков реки необходимы многократные сезонные измерения на репрезентативных точках каждой отдельной акватории.

1. Горшков В. Г. // Океанология. 1984. Т. 24 N 3. С. 453–459.
2. Measurement of dissolved organic carbon and nitrogen in natural waters. Proceedings of NSF/NOAA/DOE Workshop, Seattle, WA, USA. P.15–19. July 1991. // Marine chemistry. 1993. V. 41. P. 1–290.
3. Krogh A., Keys A. // Biological Bulletin Woods Hole. 1934. V. 67. P. 132.
4. Дацко В. Г. // ДАН СССР. 1939. Т. 24. N 3. С. 156.
5. Дацко В. Г., Дацко В. Е. // ДАН СССР. 1950. Т. 73. N 2. С. 337.
6. Скопинцев Б. А. // Труды ГОИН. 1950. Вып. 17. С. 29.
7. Семенов А. Д. и др. // Гидрохимические материалы. 1959. Т. 29. С. 112.
8. Крылова Л. П. // Гидрохимические материалы. 1957. Т. 26. С. 237–242.

9. Скопинцев Б. А. и др. // Гидрохимические материалы. 1961. Т. 32. С. 153.
10. Forsblad J. // Mikrochimica acta. 1955. V. 1. P. 176–186.
11. Van Slyke D.D. // Analyt. Chem. 1954. V. 26. N 11. P. 1706.
12. Kay H. // Kieler Meeresforschungen. 1954. B. 10. N 1. P. 26–36.
13. Duursma E.K. // Netherlands journal of Sea Research. 1961. V. 1. N 1/2. P. 1–147.
14. Бейсова М. П. и др. // Гидрохимические материалы. 1961. Т. 32. С. 171–183.
15. Крей J. et al. // Fresenius Zeitschrift fur analytische Chemie. 1965. B. 207. N. 5. P. 338.
16. Oppenheimer et al. // Limnology and oceanography. 1963. V. 8. N 4. P. 487.
17. Wilson R.F. // Limnology and oceanography. 1961. V. 6. N 3. P. 259–261.
18. Van Hall et al. // Analyt. Chem. 1963. V. 53. N 3. P. 315–319.
19. Menzel, D.W. et al. // Limnology and Oceanography. 1964. V. 9. N 1. P. 138–142.
20. Sugimura, Y., Suzuki, Y. // Marine Chemistry. 1988. V. 24. P. 105–131.
21. Williams P.M., Duffel E.R.M. // Oceanographic magazin. 1988. V. 1. P. 14–17.
22. Люцарев С. В. // Современные методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований. М.: Пищевая промышленность, 1973. С. 114–125.
23. Романкевич Е. А., Лжусарев С. В. // Marine Chemistry. 1990. V. 30. P. 161–178.
24. Люцарев С. В. // ДАН СССР. 1989. Т. 307. N 6. С. 1478–1482.

Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН,
Москва

Поступила в редакцию
17 января 1994 г.

S. V. Lyutsarev, V. V. Chubarov. Techniques for Measuring the Content of Dissolved Organic Carbon in Natural Waters

Variation of concentration of the dissolved organic carbon (DOC) in natural waters is important not only for studies of the Global Carbon Cycle but also in the optics of hydrosphere (color, turbidity, and fluorescence properties) and atmosphere (greenhouse effect). In this paper we present a short overview of basic techniques for the determination of the DOC and pay special attention to the lively discussion that takes place in the literature about the choice of an optimal measurement technique. Finally, we propose an original technique of measuring DOC and a facility to perform it (AUL). Some results obtained with AUL during the expedition on board of ship <И'я Репин> on Volga river in summer of 1993 are discussed.