

ГЕОХИМИЯ

В. Г. ДАЦКО и В. Е. ДАЦКО

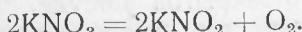
**МЕТОД ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА
В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 11 V 1950)

Определение углерода растворенных и взвешенных в природных водах органических веществ связано со значительными трудностями, особенно при определении органического углерода в морской воде. Предложенный А. Крограм (3) для этой цели метод обладает рядом существенных недостатков. Основным из них является предварительная обработка проб воды для удаления хлоридов, так как сожжение производится хромовой смесью.

В качестве осадителя Крограм применял сульфат таллия. В. Г. Дацко (2) в работах этим методом применял сульфат серебра. Осадок не только увлекает взвешенные в воде органические вещества, но адсорбирует и некоторую часть растворенных, вследствие чего методом Крограма углерод не может быть учтен с достаточной точностью. Сложность метода и не вполне безупречные результаты явились причиной весьма ограниченного его использования. Метод А. Крограма в модификации Б. А. Скопинцева (1) для определения углерода в пресных водах не намного проще.

Предлагаемый нами метод основан на применении калийной селитры для сожжения органического вещества. Селитра плавится при 334°. С повышением температуры она разлагается



Смешанная с солями морской воды селитра плавится при значительно более низкой температуре. Окисление органических веществ в присутствии морских солей протекает энергичнее и полнее, чем без них.

В процессе окисления выделяются небольшие количества двуокиси азота и хлора, которые достаточно хорошо поглощаются при пропускании продуктов сгорания через промывную склянку с раствором иодистого калия и крахмала. Сожжение сопровождается частичным образованием окиси углерода и продуктов возгонки. Для их окисления применяется трубка, заполненная окисью меди и платиновой жестью (около 3 г). Трубка нагревается до температуры 400—450°.

В воздухе лабораторий почти всегда содержатся следы органических веществ в виде паров и газов. Сгорая в окислительной трубке, они повышают поправку на контрольный опыт. Для их окисления ставится еще одна трубка перед склянкой с натронной известью. Схема прибора для сожжения приведена на рис. 1.

Воздух под давлением поступает через окислительную трубку 1 (см. рис. 1) в склянки с натронной известью и концентрированной щелочью. Затем он следует в пробирку для сожжения и, увлекая продукты сгорания, проходит через окислительную трубку 2, промывную пробирку и поглотитель. Углекислый газ поглощается 0,1 N раствором едкого бария и определяется по разности между объемами

соляной кислоты, пошедшей на титрование определенного объема едкого бария до и после сожжения. Титрование производится в присутствии фенолфталеина при перемешивании содержимого поглотителя током воздуха.

Размеры прибора небольшие. Пробирки для сожжения длиною около 15—20 см, внутренним диаметром около 1,5—2,0 см делаются из пирекса, а окислительные трубы длиною около 30 см диаметром 0,8 см — из другого тугоплавкого стекла. Пробирки для сожжения и

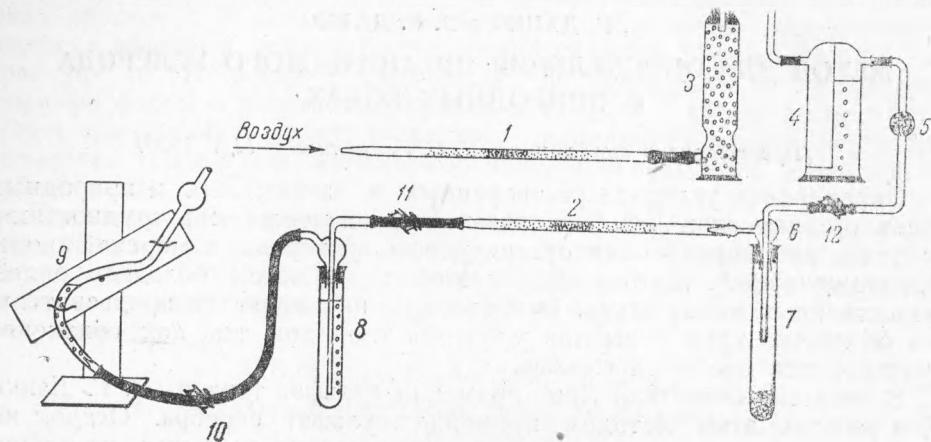


Рис. 1. Схема прибора для сожжения. 1 и 2 — окислительные трубы с натронной известью, 4 — дрексель с концентрированной щелочью, 5 — ватный тампон для улавливания брызг и пыли, 6 — соединительная головка, 7 — пробирка для сожжения, 8 — промывная пробирка, 9 — поглотитель для углекислоты, 10, 11, 12 — винтовые зажимы

окислительная трубка 2 пришлифовываются к отросткам соединительной головки.

Реактивы: 1) Продажная калийная селитра перекристаллизовывается и прокаливается при температуре 450° около 30 минут. После измельчения хранится в хорошо закрытой посуде. 1 г такой селитры при холостом опыте дает количество углерода порядка 0,01 мг. Прибавление прокаленных морских солей не изменяет величину поправки. 2) 0,1 N раствор едкого бария и 0,07 N раствор соляной кислоты. 3) 10% раствор иодистого калия и 0,5% раствор крахмала. Растворы смешиваются в равных объемах и служат для заполнения промывной пробирки. После каждого сожжения раствор меняется. 4) 0,05% раствор фенолфталеина. Подготовка проб и сожжение производятся следующим образом. В две выпаривательные чашки наливается по 20 мл испытуемой воды, куда добавляется 0,1 N HCl в количестве, эквивалентом щелочности воды, и производится выпаривание и высушивание в термостате при 70°.

В чашку с солями вносится 0,5—1,0 г селитры, в зависимости от количества солей и органического вещества. Селитра тщательно растворяется с солями. С помощью шпателя соли пересыпаются в чистую сухую пробирку для сожжения. Остатки солей сметаются кисточкой из металлической проволоки.

Окислительные трубы прибора нагреваются до 400—450°. Пробирка с солями надевается на шлиф и закрепляется. В систему пропускается ток воздуха под давлением при закрытом у поглотителя зажиме. После проверки герметичности система продувается воздухом 10 минут со скоростью 2,5—3 л/час. Затем ток воздуха уменьшается и в поглотитель из микропипетки вводится точный объем едкого бария (1,800—2,000 мл). Ток воздуха регулируется со скоростью около 2,5 л/час

и производится нагревание пробирки с солями. Пробирка вставляется на половину своей длины в отверстие металлического патрона, выложенного внутри асбестом и нагретого до температуры 415—425°. Патрон удобно нагревать при помощи плиточной спирали, намотанной на асбест, окутывающий патрон. Патрон закрепляется на подвижном железном штативе.

Пробирка нагревается 20 минут, затем вынимается, слегка встряхивается и закрепляется. Продувание системы продолжается еще 5 минут. К едкому барнию добавляется 0,1 мл фенолфталеина, конец микробюretки с соляной кислотой вводится в поглотитель и производится титрование.

Контрольные опыты с селитрой производятся аналогично. Селитры берется примерно вдвое больше, чем содержится солей в испытуемых образцах воды. Установка титра едкого бария производится при нагретой окислительной трубке I (см. рис. 1). Следует избегать продувания через систему воздуха без нагретой до 400—450° первой окислительной трубки.

1 мл 0,1 N раствора соляной кислоты соответствует 0,6 мг углерода в углекислом газе. В получаемые результаты вносятся поправки на контрольный опыт и на углерод, содержащийся в растворе соляной кислоты, употребляемой для разрушения карбонатов в пробе.

Контрольные сожжения сахарозы, яичного альбумина и крахмала, примешанных к навескам прокаленной морской соли, показали средний выход углерода 93%. Сожжение тех же веществ, прибавляемых в различных количествах к пробам морской воды с известным содержанием углерода, дало средний выход 94%.

При определении углерода в пресных водах к 20 мл испытуемой воды в выпаривательные чашки добавляется по 0,3 г прокаленной морской соли.

Углерод органических веществ, осевших при стоянии проб на дно сосуда, определяется следующим образом. Вода пробы осторожно сифоном сливается в мерный цилиндр так, чтобы остался небольшой ее слой над осадком. Осадок взбалтывается и переносится в мелко градуированный цилиндр. Сосуд ополаскивается дважды небольшими порциями воды (той же пробы), которая переносится в цилиндр. Объем воды с осадком фиксируется. Из цилиндра вода выливается в выпаривательную чашку. Цилиндр ополаскивается определенным объемом воды, которая также выливается в чашку. Соляная кислота к пробе добавляется с учетом объема взятой воды с осадком. В остальной операции производятся, как указано выше. В полученный результат, кроме обычных поправок, вводится поправка на углерод воды, пошедшей на смывание осадка. Зная, из какого объема был получен осадок, возможно пересчитать количество углерода на литр воды.

Изложенный метод имеет следующие преимущества по сравнению с методом А. Крода. Углерод определяется в натуральной воде, без предварительной обработки. Этим методом возможно учесть углерод растворенных и взвешенных веществ раздельно. Он значительно проще и производительнее метода Крода и в отличие от него не требует редких, дорогих реактивов.

Институт геохимии и аналитической химии
Академии наук СССР им. В. И. Вернадского
и Азовско-Черноморский научно-исследовательский
институт морского рыбного хозяйства
и океанографии

Поступило
24 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Б. А. Скопинцев, Журн. анал. хим., 4, в. 3 (1949). ² В. Г. Дацко, ДАН, 24, 3 (1939). ³ A. Krogh and A. Keays, Biol. Bull., 67, 132 (1934).