

М. В. ПИРОГОВА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД

(Представлено академиком Д. С. Белянкиным 4 X 1950)

Прямого способа определения растворенных и взвешенных в природных водах органических веществ до настоящего времени не существует. Предложенный А. Крофом <sup>(5)</sup> метод прямого определения содержания углерода растворенных и взвешенных в морской воде органических веществ, как показал В. Г. Дацко <sup>(1)</sup>, имеет значительные погрешности.

Разработанный и предложенный В. Г. Дацко метод прямого определения органического углерода в природных водах достаточно точен, однако трудоемкость анализа и громоздкость аппаратуры позволяют пользоваться этим методом только в стационарных условиях. Как методом Крофа, так и методом Дацко с большей или меньшей степенью точности учитывается только углерод органического вещества воды, но не само вещество, и для нахождения величины содержания органического вещества в воде по углероду необходимы дополнительные вычисления, основанные на соотношениях углерода в органических веществах с другими биогенными элементами, образующими эти вещества. В связи с этим для суждения о величинах содержания растворенного в воде органического вещества до сего времени в гидрохимической практике пользуются величинами окисляемости воды.

Под окисляемостью воды понимают выраженное в миллиграммах количество кислорода, идущее на окисление растворенных в 1 литре воды органических веществ. Считают, что при одинаковом характере органических веществ в водах разных водоемов величины окисляемости их воды пропорциональны содержанию этих веществ в воде. Для определения окисляемости пресной воды пользуются методом Кубель — Тимана <sup>(4)</sup>, применимость которого для этой цели ограничивается содержанием в воде  $Cl'$ .

Для вод, концентрация  $Cl'$  в которых превышает 50 мг/л, метод Кубеля неприменим, так как величины окисляемости этих вод, определенные по Кубелю, не соответствуют истинным.

В последнее время для определения окисляемости природных вод, особенно в нейтральной среде пользуются методом Б. А. Скопинцева <sup>(3)</sup>, получившим широкое применение в химической океанографии\*.

В 1949—1950 гг. в рейсах судов черноморской научно-промысловой экспедиции в восточную часть Черного моря нами производились регулярные гидрохимические наблюдения, охватившие слой воды от поверхности моря до изобаты 300 м.

В числе гидрохимических определений производилось определение окисляемости воды по методу Б. А. Скопинцева (в нейтральной среде).

\* Ему же принадлежит метод определения окисляемости морской воды в щелочной среде. Согласно наблюдениям Я. К. Гололобова, этим методом учитывается 18—20% растворенных в морской воде органических веществ.

На некоторых гидрологических станциях параллельно с окисляемостью проводилось определение углерода растворенных и взвешенных в воде органических веществ по методу Дацко.

Результаты наблюдений по одной из выполненных станций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Вертикальное распределение углерода растворенных и взвешенных органических веществ и окисляемости воды в восточной части Черного моря 14 X 1949  
(Станция 6/213 42°59',0 сев. шир., 39°34',6 вост. долг.)

Глубина наблюдения в м	Содержание органич. углерода в мг/л воды (по Дацко)			Окисляемость воды в мг О <sub>2</sub> /л (по Скопинцеву)
	растворен. орг. вещ.	взвешен. орг. вещ.	суммарн. углерод	
0	3,40	0,22	3,62	2,10
10	3,22	0,09	3,31	2,08
25	3,24	0,23	3,47	2,00
50	3,75	0,12	3,87	1,84
75	3,54	0,21	3,75	1,55
100	3,27	0,04	3,29	1,36
150	3,42	0,21	3,63	1,38
200	3,36	0,23	3,59	1,43
300	3,36	0,17	3,53	2,78
Средн. в слое 0—300 м	3,40	0,17	3,57	1,84

Согласно указаниям Дацко, его методом учитывается 94 % углерода растворенных и взвешенных органических веществ.

Принимая по Скопинцеву <sup>(2)</sup> кислородный эквивалент для органических веществ отмершего морского планктона равным 1,8 мг О<sub>2</sub>, представляется возможным вычислить по данным окисляемости воды концентрацию органического вещества в воде. Согласно тем же исследованиям Скопинцева, отношение содержания биогенных элементов в органическом веществе отмершего планктона выражается следующим равенством:

$$C : N : P = 42 : 7 : 1.$$

Основываясь на данных табл. 1 и приведенных выше указаниях, нами вычислены содержания органических веществ в морской воде на ст. 6/213. Результаты вычислений приводим в табл. 2.

Сравнивая данные по содержанию органического вещества в воде Черного моря, вычисленные по углероду, с содержанием органического вещества в той же воде, вычисленным по окисляемости, видим, что методом окисляемости в нейтральной среде по Скопинцеву учитывается примерно 18—36 % органического вещества, растворенного в морской воде. Остальные 64—82 % растворенной органики составляют, по-видимому, вещества более стойкие к окислению перманганатом и вследствие этого не могут быть определены этим методом. Для разрушения стойких к окислению органических веществ морской воды и перевода их в легко окисляемое состояние мы подвергали пробы морской воды предварительной обработке щелочью с последующим определением окисляемости по способу Скопинцева в нейтральной среде.

В результате такой обработки проб воды величины окисляемости ее получались в 2,5—4,5 раза больше (в зависимости от глубины взятия проб) по сравнению с величинами окисляемости, определенными без предварительной обработки щелочью. Определение окисляемости воды с

предварительной обработкой щелочью производится следующим образом: в колбу Эрлемейера емкостью на 250—300 мл вносят пипеткой

Таблица 2

Вертикальное распределение растворенных и взвешенных в морской воде органических веществ в восточной части Черного моря 14 XI 1949 г. на станции 6/213 (содержание органических веществ вычислено по данным табл. 1)

Глубина наблюд. в м	Содержание органич. веществ в мг/л морской воды. Вычислено по содержанию углерода			Содержание органич. веществ в мг/л воды. Вычислено по величинам окисляемости	% определенного раствор. органич. веш., вычисл. по величинам окисляемости	% определенного суммарн. орг. веш., вычисл. по величинам окисляемости
	растворен.	взвешен.	суммарное			
0	4,29	0,29	4,58	1,17	27	25
10	4,07	0,12	4,19	1,15	28	27
25	4,10	0,28	4,38	1,11	27	25
50	4,76	0,12	4,88	1,02	20	19
75	4,48	0,27	4,75	0,86	19	18
100	4,14	0,04	4,18	0,75	18	18
150	4,33	0,26	4,59	0,77	18	17
200	4,25	0,30	4,55	0,80	19	18
300	4,27	0,19	4,46	1,51	36	34
Средн. в слое 0—300 м	4,30	0,21	4,51	1,02	27	22

100 мл испытуемой воды, затем прибавляют 2 мл 50% или 5 мл 20% раствора химически чистого NaOH (при введении щелочи выпадает осадок гидрата окиси магния; раствор щелочи лучше готовить из металлического натрия) и кипятят пробу в течение 10 минут; отсчет времени кипячения ведут от появления первых пузырьков. После кипячения нейтрализуют введенную в пробу щелочь химически чистой соляной кислотой.

Количество соляной кислоты, потребное для нейтрализации введенной в пробу щелочи, определяют отдельно титрованием соляной кислотой такого же количества щелочи в 100 мл дистиллированной воды в присутствии 4 капель 0,05% спиртового раствора метилоранжа.

После нейтрализации пробы вносят в пробу 10 мл 1/100 раствора  $KMnO_4$  и в дальнейшем анализ ведут, как обычно при определении окисляемости морской воды, в нейтральной среде по Скопинцеву. В случае загрязненности реактивов (NaOH и HCl) органическим веществом ставят «слепой опыт» и в результаты по окисляемости вводят соответственно поправку на загрязнение. Дозировка раствора щелочи для обработки пробы, продолжительность времени кипячения устанавливались нами опытным путем. Для проверки нашего способа на полноту окисления отдельных групп органических веществ были приготовлены известной концентрации водные растворы — глюкозы, сахарозы, пептона, пальмитиновой кислоты, теоретическая окисляемость которой вычислялась нами по химическому составу указанных веществ. Величины окисляемости этих растворов, определенные нами с предварительной обработкой проб воды щелочью, близки к величинам теоретической окисляемости. По углеводам они были меньше теоретических на 15—10%, по белкам составляли 80—86% от теоретической и по жирным кислотам 65—70%.

Окисляемость этих растворов определялась и без предварительной обработки щелочью (по Скопинцеву в нейтральной среде); величины окисляемости получились значительно меньшие и составляли 15—29% от величины теоретической окисляемости.

На гидрологической станции 6/213 параллельно с определениями органического углерода и окисляемости воды в нейтральной среде нами произведены определения окисляемости воды с предварительной обработкой щелочью. Результаты анализов приводим в табл. 3.

Таблица 3

Вертикальное распределение окисляемости воды и органического вещества в восточной части Черного моря 14 X 1949 г. на станции № 6/213 (окисляемость воды определялась с предварительной обработкой проб морской воды щелочью; содержание органического вещества вычислялось по данным окисляемости путем деления величины окисляемости на 1,8)

Глубина наблюдения в м	Окисляемость воды в мг $O_2$ /л с предварит. обработкой проб воды 2 мл раств. 50% NaOH	Содержание органич. вещества в мг/л воды, вычисл. по окисляемости	% раствор. органич. вещества, определены окисляемостью, вычисл. по раствор. органич. углероду	% суммарного органич. вещества, определен окисляемостью. Вычисл. по суммарн. орг. углероду
0	5,24	2,91	68	63
10	5,40	3,00	74	71
25	5,60	3,11	76	71
50	5,84	3,24	70	66
75	5,90	3,28	73	69
100	5,92	3,29	39	79
150	6,05	3,36	77	73
200	6,34	3,52	83	77
300	6,98	3,88	91	87
Средн. в слое 0—300 м	5,62	3,28	77	73

Из табл. 3 видно, что окисляемостью воды с предварительной обработкой проб щелочью учитывается (в слое 0—300 м) в среднем 77% растворенных органических веществ или 73% растворенных и взвешенных органических веществ, в то время как без обработки проб воды щелочью количества учитываемого органического вещества выражаются величинами порядка 27—22% (табл. 2). Исходя из этого, можно заключить, что величины окисляемости морской воды, определенные методом Скопинцева в нейтральной среде, не отображают как истинного содержания в воде органического вещества, так и истинного характера вертикального его распределения. Последнее, повидимому, связано с разным характером органических веществ в различных слоях водной толщи моря.

Величины окисляемости морской воды, определенные методом Скопинцева с предварительной обработкой проб морской воды щелочью по нашему способу, согласуются с величинами содержания в воде органического углерода и с характером его вертикального распределения в водной толще моря, что дает основание рекомендовать этот способ определения окисляемости морской воды.

Поступило  
17 IX 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Г. Дацко, ДАН, 73, 2 (1950). <sup>2</sup> Б. А. Скопинцев, ДАН, 58, 9 (1947).  
<sup>3</sup> Б. А. Скопинцев, ЖПХ, 7, 1294 (1934). <sup>4</sup> Кратк. руководство по хим. анализу воды в экспедиционных условиях, под ред. В. А. Кашиńskiego, изд. АН СССР, 1946, стр. 25. <sup>5</sup> A. Krogh and A. Keys, Biol. Bull., 67, 132 (1934).