

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ПРОВЕДЕННЯ НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ
ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ
БЛОК ЗМІСТОВНИХ МОДУЛІВ
«ОСНОВИ ГІДРОХІМІЇ ТА ХІМІЇ ОКЕАНУ»**

Для студентів IV курсу
Напрямок підготовки – 6.040105 «Гідрометеорологія»,
ПДВ ГМ-14,
освітньо-кваліфікаційний рівень – бакалавр

Одеса – 2014

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ПРОВЕДЕННЯ НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ
ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ
БЛОК ЗМІСТОВНИХ МОДУЛІВ
«ОСНОВИ ГІДРОХІМІЇ ТА ХІМІЇ ОКЕАНУ»**

Для студентів IV курсу
Напрямок підготовки – 6.040105 «Гідрометеорологія»,
ПДВ ГМ-14,
освітньо-кваліфікаційний рівень – бакалавр

«Затверджено»
методичною комісією ГМІ
протокол № 1 від «22» вересня 2014р.

Одеса – 2014

Методичні вказівки до проведення навчальної практики з дисципліни за спеціальністю. Блок змістовних модулів «Основи гідрохімії та хімія океану» для студентів IV курсу. Напрямок підготовки – 6.040105 «Гідрометеорологія», ПДВ ГМ-14, освітньо-кваліфікаційний рівень – бакалавр. Одеса: ОДЕКУ, 2014 – 88 с., укр. мова.

Укладачі: Горліченко М.Г., к.п.н., доц., Шевченко С.В., ст. викл.

ЗМІСТ

	с.
Вступ.....	6
Мета і завдання практики.....	6
Зміст практики.....	7
1 Методичні рекомендації щодо виконання завдань з навчальної практики.....	8
Форми і методи контролю.....	9
Вимоги до звіту.....	9
Підведення підсумків навчальної практики.....	9
Рекомендована література.....	10
Завдання до навчальної практики.....	11
2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.....	14
2.1 Фізико-географічна характеристика Чорного моря.....	14
2.2 Характеристика головних компонентів сольового складу води океанів.....	16
2.3 Загальні вимоги техніки безпеки до проведення гідрохімічних досліджень стану Чорного моря.....	17
3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА.....	19
3.1 Методики проведення експериментальних досліджень стану морської води ПЗШЧМ.....	19
3.1.1 Калібрування вимірювального посуду.....	19
3.2 Визначення розчиненого у воді кисню.....	31
3.2.1 Сутність методу.....	32
3.2.2 Обладнання, посуд та реактиви.....	32
3.2.3 Відбір і зберігання проб.....	34
3.2.4 Проведення аналізу.....	35
3.2.5 Обробка результатів аналізу.....	35
3.3 Визначення хлорності і солоності морської води.....	36
3.3.1 Значення визначення і принцип методу.....	36
3.3.2 Обладнання, посуд та реактиви.....	38
3.3.3 Відбір і зберігання проб.....	38
3.3.4 Проведення та обробка результатів аналізу.....	39
3.4 Визначення кислотності та лужності.....	40
3.4.1 Визначення рН морської води.....	40
3.4.1.1 Обладнання, посуд та реактиви.....	41
3.4.1.2 Відбір проб та хід визначення.....	41
3.4.1.3 Проведення аналізу.....	44
3.4.1.4 Електрометричний метод визначення.....	44
3.4.2 Визначення лужності морської води.....	45
3.4.2.1 Обладнання, посуд та реактив.....	46
3.4.2.2 Відбір проб і їх зберігання.....	47
3.4.2.3 Проведення аналізу.....	47

3.5	Визначення твердості морської води.....	48
3.5.1	Визначення карбонатної твердості.....	49
3.5.1.1	Обладнання, посуд та реактиви.....	49
3.5.1.2	Проведення аналізу та обробка результатів.....	49
3.5.2	Комплексонометричне визначення загальної твердості.....	50
3.5.2.1	Обладнання, посуд та реактиви.....	51
3.5.2.2	Проведення аналізу та обробка результатів.....	51
3.6	Визначення окиснюваності морської води (перманганатна окиснюваність в нейтральному середовищі)...	52
3.6.1	Відбір і зберігання проб.....	53
3.6.2	Обладнання, посуд та реактиви.....	53
3.6.3	Проведення аналізу та обробка результатів.....	54
3.7	Визначення вмісту нітритів у морській воді.....	55
3.7.1	Відбір та зберігання проб.....	56
3.7.2	Обладнання, посуд та реактиви.....	56
3.7.3	Проведення аналізу та обробка результатів.....	57
3.8	Визначення вмісту нітратів у морській воді.....	58
3.8.1	Обладнання, посуд та реактиви.....	59
3.8.2	Проведення аналізу та обробка результатів.....	59
3.9	Визначення амонійного нітрогену.....	60
3.9.1	Сутність методу.....	61
3.9.2	Обладнання, посуд та реактиви.....	61
3.9.3	Побудова калібрувального графіку.....	62
3.9.4	Відбір та зберігання проб.....	62
3.9.5	Аналіз проб морської води.....	63
3.10	Визначення загального фосфору.....	63
3.10.1	Сутність методу.....	64
3.10.2	Обладнання, посуд та реактиви.....	64
3.10.3	Відбір та зберігання проб.....	65
3.10.4	Проведення аналізу.....	65
3.11	Визначення Силіцію у морській воді.....	66
3.11.1	Сутність методу.....	67
3.11.2	Обладнання, посуд і реактиви.....	67
3.11.3	Відбір проб та проведення аналізу.....	68
4	РОЗРАХУНКИ ТА АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ.....	69
4.1	Основні тенденції зміни гідрологічних й гідрохімічних показників ПЗШЧМ.....	69
4.2	Характеристика факторів впливу на морське середовище.....	74
4.3	Порівняльний аналіз показників і визначення впливу атмосферних та антропогенних чинників на їх стан.....	76
5	ДОДАТКИ.....	78
5.1	Приклад оформлення змісту звіту з практики.....	78
5.2	Зразок оформлення титульної сторінки звіту.....	79

5.3	Статистичні характеристики температури на всій акваторії північно-західного шельфу Чорного моря (ПЗШЧМ) за 1990-2005 рр.....	80
5.4	Статистичні характеристики значень солоності на всій акваторії ПЗШ (1990-2005рр.).....	82
5.5	Статистичні характеристики вмісту розчиненого кисню на всій акваторії ПЗШ (1990-2005рр.), cm^3/dm^3	84
5.6	Статистичний вміст нітратів на всій акваторії ПЗШ (1990-2005рр.)	86
5.7	Середні сезонні значення температури, солоності, кисню й нітратів у ПЗШЧМ за сезони з 1990-2005 рр.....	88

ВСТУП

Навчальна практика студентів IV-го курсу з дисципліни «Основи гідрохімії та хімія океану» є останньою на бакалаврському рівні та завершує практичну підготовку бакалаврів-гідрометеорологів за спеціальністю «Океанологія». Тривалість практики 1,5 тижня, що складає 81 навчальну годину, з них: 54 години аудиторної роботи та 27 годин СРС. Навчальна практика складається з двох частин: перша частина передбачає ознайомлення та вдосконалення навичок проведення гідрохімічних робіт; друга частина практики – аналіз результатів спеціальних розрахунків.

Навчальна практика проводиться в Одеському державному екологічному університеті на кафедрі хімії навколишнього середовища.

Після проходження навчальної практики студент повинен **знати**: методи визначення гідрологічних та гідрохімічних показників стану морських вод, форми та методи контролю, вивчення адміністративної системи, вивчення єдиних галузевих норм часу на проведення аналізу морської води за гідрохімічними показниками.

На підставі набутих знань студент повинен **вміти** оцінювати якість вод за гідрохімічними показниками, розраховувати індекси забруднення вод, оцінювати гідрохімічні ситуації та ефективність отриманих даних; розраховувати статистичні характеристики і аналізувати результати обробки розподілу температури, вмісту розчиненого у воді кисню, фосфатів, нітритів в окремих регіонах Світового океану і Чорного моря.

Забезпечення інструктажу студентів про правила безпеки здійснюють керівники практики: доцент кафедри хімії навколишнього середовища і викладач, який безпосередньо проводить практичні заняття.

МЕТА І ЗАВДАННЯ ПРАКТИКИ

Під час практики студенти повинні не тільки ознайомитися з методами і принципами морських та берегових гідрохімічних робіт, навчитися виконувати необхідні аналізи стану морської води, обробляти масиви гідрометеорологічних та гідрохімічних спостережень за допомогою різних статистичних методів і програмного забезпечення.

Необхідно також навчитися аналізувати отриману в результаті розрахунків інформацію, підготувати звіт про проведення певного обсягу спостережень з відповідними висновками.

Метою проходження практики є закріплення теоретичних знань і надбання практичних навичок, необхідних для майбутнього спеціаліста.

ЗМІСТ ПРАКТИКИ

В програму практики входять наступні питання та пропонується такий приблизний **календарний графік** проходження практики.

№ п/п	Зміст практики	Кількість годин	
		аудиторні	СРС
1	Методи визначення гідрохімічних показників стану морських вод:		
	1. Визначення основних органолептичних параметрів морської води.	6	3
	2. Визначення вмісту основних біогенних елементів фотометричними методами (нітрити, нітрати)	6	3
	3. Визначення вмісту фосфатів (загальний, органічний фосфор, мінеральний фосфор)	6	3
	4. Визначення солоності морської води титрометричним методом.	6	3
	5. Визначення солоності морської води електрометричними методами.	6	3
	6. Визначення водневого показника (рН) та кислотності морської води.	6	3
2	7. Визначення в морській воді розчиненого кисню; розчиненого кисню в присутності сірководню та у відповідності з розподілом температури, солоності та біогенних речовин.	6	3
	Форми та методи контролю. Оцінка якості вод за гідрохімічними показниками. Розрахунки індексів забруднення морських вод		
	1. Відбір проб для аналізу, потрапляння проб у лабораторію та їх зберігання.	2	1
	2. Підготовка проб до аналізу.	2	1
	3. Розрахунки статистичних характеристик розподілу температури, вмісту розчиненого у воді кисню, фосфатів, нітратів, нітритів в окремих регіонів океану і Чорного моря.	2	1
	4. Вивчення галузевих норм часу на аналіз морської води за гідрохімічними показниками.	3	3
	5. Оцінка гідрохімічних ситуацій та ефективність отриманих даних.		
Захист звіту з практики		3	

1 МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ ЩОДО ВИКОНАННЯ ЗАВДАНЬ З НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ

Виконуючи завдання з навчальної практики, необхідно дотримуватись таких рекомендацій:

1. Підчас аудиторних занять, а також самостійної роботи студентам необхідно ознайомитись з інформаційним забезпеченням гідрохімічних спостережень окремих регіонів Світового океану і Чорного моря.

Особливу увагу слід приділяти методикам проведення аналізів з визначення показників стану морських вод, підготовки даних спостережень і розрахунки параметрів стану морського середовища. Студенти повинні вміти обробляти масиви гідрометеорологічних та гідрохімічних спостережень за допомогою різних статистичних методів та аналізувати отриману інформацію.

Методичне забезпечення щодо виконання цього розділу практики міститься в [2, 4, 5, 6].

2. *Основна мета навчальної практики* – вивчення та ознайомлення з методами і принципами морських та берегових гідрохімічних робіт, навчитися обробляти масиви гідрометеорологічних та гідрохімічних спостережень за допомогою програмного забезпечення, також навчитися аналізувати отриману інформацію в результаті розрахунків, тому для виконання цього розділу відводиться найбільша кількість аудиторних занять.

3. Кожен студент отримує варіант завдання, в якому вказується район дослідження, один з методів визначення гідрологічних та гідрохімічних показників стану морських вод (наприклад, методи визначення біогенних елементів в морській воді, солоності або інші варіанти).

Студенти, кожен для свого регіону, обробляють масиви гідрологічних та гідрохімічних спостережень, будують карти просторового розподілу гідрохімічних параметрів (наприклад, фосфатів). Аналізують по глибині розподіл розчиненого у воді кисню у відповідності з вмістом біогенних речовин, солоності і температурою.

Методичне забезпечення для виконання цього розділу роботи міститься в [1, 2, 3, 5].

4. Також студенти оцінюють якість вод за гідрохімічними показниками, розраховують індекси забруднення вод. Розраховані значення індексу забрудненості вод різних акваторій дозволяють віднести води досліджуваного району до певного класу чистоти.

Методичне забезпечення для виконання цього розділу роботи міститься в [1, 4].

ФОРМИ І МЕТОДИ КОНТРОЛЮ

Під час практики студенти повинні ознайомитися з різними методами визначення гідрохімічних показників стану морських вод, принципами морських та берегових гідрохімічних робіт, а також навчитися підготувати звіт про проведення певного обсягу спостережень з відповідними висновками.

Контроль поточних та залишкових знань здійснюється на основі усного опитування студентів під час навчальної практики. Наприкінці навчальної практики студенти захищають звіти.

Завершується навчальна практика підготовкою звіту, який рекомендується заслухати на останньому занятті всієї групи. Керівник практики оцінює роботу студента з урахуванням відношення студента до роботи, змісту та оформлення звіту, його знань та вмінь. Заохочується робота над тематичними рефератами, самостійними доповідями та інші види ініціативних робіт.

ВИМОГИ ДО ЗВІТУ

Звіт про навчальну практику відображає теоретичну та практичну частини занять. В теоретичній частині повинні відобразитися такі питання: інформаційним забезпеченням гідрохімічних спостережень окремих регіонів Світового океану і Чорного моря, результати обробки гідрологічних та гідрохімічних спостережень.

В практичній частині звіту представляються результати просторового розподілу гідрохімічних показників стану морських вод, розрахунки індексів забруднення вод, оцінка якості вод за гідрохімічними показниками, розрахунки статистичних характеристик розподілу температури, вмісту розчиненого у воді кисню, фосфатів, нітратів, нітритів в окремих регіонів Світового океану і Чорного моря.

ПІДВЕДЕННЯ ПІДСУМКІВ НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ

Підсумки навчальної практики підводяться у процесі захисту звіту в останній день занять. Захист звіту приймається викладачем, який керує практикою. До захисту виконаних робіт допускаються студенти, які відвідували всі дні практики, виконали необхідні розрахунки за пропонованими роботами та оформили звіт.

Оцінювання студентів з навчальної практики включає систему поточного та підсумкового контролю, максимальна сума балів з навчальної практики 100 балів:

- ❖ присутність – 10 балів;
- ❖ виконання робіт – 40 балів;

- ❖ оформлення звіту – 10 балів;
- ❖ захист звіту – 40 балів.

Залік виставляється за дворівневою шкалою відповідності інтегральних оцінок в сумарній атестації.

Критерії оцінки за навчальну практику є такими:

- 91-100 балів (%) – студент повністю виконав поставлену задачу, розрахунки є правильними, оформлення звіту відповідає вимогам, а під час захисту звіту студент повністю і правильно відповів на запитання викладача;
- 76-90 балів (%) – студент виконав поставлену задачу, але в розрахунках є незначні помилки, або під час захисту звіту студент не повністю відповів на запитання викладача;
- 61-75 балів (%) – поставлена задача виконана не повністю, є помилки в розрахунках, або неправильні відповіді на запитання під час захисту звіту;
- менш 60 балів (%) – задача поставлена викладачем не виконана і потребує суттєвого доопрацювання, звіт не відповідає вимогам.

Студенти, які не виконали програму практики – проходять практику повторно в період канікул за власні кошти.

РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. О.А. Алекин, Ю.И. Ляхин. Химия океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 344с.
2. В.И. Михайлов. Поверхностный микрослой Мирового океана. – Санкт-Петербург: Гидрометеиздат, 1992. – 275с.
3. Безбородов А.А., Еремеев В.Н. Физико-химические аспекты взаимодействия океана и атмосферы. – Киев: Наукова думка, 1984. – 190с.
4. В.Д. Корж, Геохимия элементного состава гидросферы. – М.: Наука, 1991. – 242с.
5. Гідрологічні та гідрохімічні показники північно-західного шельфу Чорного моря / Довідковий посібник, Київ: КНТ, 2008. – 616с.
6. Руководство по методам химического анализа морских вод. / Под ред. С.Г. Орадовского. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – 208с.
7. Хорн Р. Морская химия. Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 400с.
8. Руководящий документ РД.52.10.243-92. Руководство по химическому анализу морских вод. / Под ред. С.Г. Орадовского. – Федеральная служба России по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды, 1993. – 128с. (електронна версія).

Завдання до навчальної практики

Варіант № 1

1. Ознайомитися та вивчити методи дослідження гідрохімічних показників стану вод океану.
2. Провести на практиці визначення основних параметрів таких гідрохімічних властивостей морської води:
 - а) органолептичні показники (смак, колір, запах, прозорість, наявність домішок та інші);
 - б) сезонні температурні коливання та їх вплив на основні показники стану морської води;
 - в) визначення солоності морської води титрометричним та іншими методами.
3. Виконати дослідження, обробити результати, порівняти їх із статистичними даними [5] за аналогічний період на глибині горизонту 0-10 метрів.
4. Надати пояснення гідрологічних та гідрохімічних процесів, що відбуваються в Чорному морі під дією кліматичних та антропогенних факторів.
5. Заповнити таблицю запису проб води, яка повинна містити:
 - а) назву об'єкту і його місцезнаходження;
 - б) дата відбору проби;
 - в) візуальні спостереження;
 - г) результати хімічного аналізу з точністю до 0,01 (1%);
 - д) результати порівняння із статистичними даними.
6. Виконати графічне зображення стану морської води для аніонів і катіонів (трикутники Ферре та інші форми).
7. Оформити звіт з навчальної практики та захистити його.

Варіант № 2

1. Ознайомитися та вивчити методи дослідження гідрохімічних показників стану вод океану.
2. Провести на практиці визначення основних параметрів таких гідрохімічних властивостей морської води:
 - а) визначення вмісту нітратів і нітритів, амоніаку фотометричним та іншими методами;
 - б) визначення вмісту фосфатів (загальний і органічний фосфор, мінеральний фосфор);
 - в) сезонні температурні коливання та їх вплив на основні показники стану морської води.
3. Виконати дослідження, обробити результати, порівняти їх із статистичними даними [5] за аналогічний період на глибині горизонту 0-10 метрів.

4. Надати пояснення гідрологічних та гідрохімічних процесів, що відбуваються в Чорному морі під дією кліматичних та антропогенних факторів.
5. Заповнити таблицю запису проб води, яка повинна містити:
 - а) назву об'єкту і його місцезнаходження;
 - б) дата відбору проби;
 - в) візуальні спостереження;
 - г) результати хімічного аналізу з точністю до 0,01 (1%);
 - д) результати порівняння із статистичними даними.
6. Виконати графічне зображення стану морської води для аніонів і катіонів (трикутники Ферре та інші форми).
7. Оформити звіт з навчальної практики та захистити його.

Варіант № 3

1. Ознайомитися та вивчити методи дослідження гідрохімічних показників стану вод океану.
2. Провести на практиці визначення основних параметрів таких гідрохімічних властивостей морської води:
 - а) методи визначення кислотності середовища (рН) – водневого показника розчину і лужності води;
 - б) сезонні температурні коливання та їх вплив на основні показники стану морської води;
 - в) визначення кількості розчиненого у морській воді кисню (O_2) в присутності сірководню та у відповідності з розподілом температури, солоності та біогенних речовин.
3. Виконати дослідження, обробити результати, порівняти їх із статистичними даними [5] за аналогічний період на глибині горизонту 0-10 метрів.
4. Надати пояснення гідрологічних та гідрохімічних процесів, що відбуваються в Чорному морі під дією кліматичних та антропогенних факторів.
5. Заповнити таблицю запису проб води, яка повинна містити:
 - а) назву об'єкту і його місцезнаходження;
 - б) дата відбору проби;
 - в) візуальні спостереження;
 - г) результати хімічного аналізу з точністю до 0,01 (1%);
 - д) результати порівняння із статистичними даними.
6. Виконати графічне зображення стану морської води для аніонів і катіонів (трикутники Ферре та інші форми).
7. Оформити звіт з навчальної практики та захистити його.

Варіант № 4

1. Ознайомитися та вивчити методи дослідження гідрохімічних показників стану вод океану.
2. Провести на практиці визначення основних параметрів таких гідрохімічних властивостей морської води:
 - а) визначення вмісту нітратів і нітритів, амоніаку фотометричним та іншими методами;
 - б) визначення вмісту фосфатів (загальний і органічний фосфор, мінеральний фосфор);
 - в) сезонні зміни солоності та її вплив на основні показники стану морської води.
3. Виконати дослідження, обробити результати, порівняти їх із статистичними даними [5] за аналогічний період на глибині горизонту 0-10 метрів.
4. Надати пояснення гідрологічних та гідрохімічних процесів, що відбуваються в Чорному морі під дією кліматичних та антропогенних факторів.
5. Заповнити таблицю запису проб води, яка повинна містити:
 - а) назву об'єкту і його місцезнаходження;
 - б) дата відбору проби;
 - в) візуальні спостереження;
 - г) результати хімічного аналізу з точністю до 0,01 (1%);
 - д) результати порівняння із статистичними даними.
6. Виконати графічне зображення стану морської води для аніонів і катіонів (трикутники Ферре та інші форми).
7. Оформити звіт з навчальної практики та захистити його.

2 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

2.1 Фізико-географічна характеристика Чорного моря

Чорне море, насамперед його найбільш продуктивна північно-західна частина – північно-західна частина Чорного моря (ПЗШЧМ) до початку 90-х років минулого століття відносилось до числа найбільш вивчених морських водойм. Основний обсяг досліджень з гідрофізики, хімії, біології та геології моря було виконано в період з початок 1950-х до кінця 1980-х рр. минулого сторіччя. За останні два десятиліття цього періоду було проведено цілий ряд комплексних наукових експедицій, які дозволили отримати нові знання про особливості функціонування та динаміки чорноморської екосистеми.

Найбільш тривалі і систематичні ряди спостережень за гідрологічними і гідрохімічними показниками режиму вод Чорного моря в цей час були отримані підрозділами Госкомгидромету СРСР завдяки виконанню океанографічних програм «Вікові розрізи» і ОГСНК.

Надалі спостерігалось погіршення стану морського середовища північно-західного шельфу Чорного моря і виснаження його ресурсів (насамперед біологічних), що призвело до загострення низки екологічних проблем, насамперед, розповсюдження евтрофікації води.

Чорне море розташовується між Європою і Малою Азією. Керченською протокою воно сполучається з Азовським морем, протокою Босфор – з Мармуровим морем, і далі через протоку Дарданелли – з Егейським і Середземним морями. Площа моря становить приблизно 422 тис. км, найбільша глибина – 2210 м. На заході і північному заході моря береги низькі, на сході до моря впритул підступають гори Кавказу, на півдні і півночі – гористі райони Малої Азії і невисокі гори Криму. Річний річковий стік в морі становить в середньому 346 км, об'єм води в морі оцінюється в 55 тис. км³.

Хороший річний прогрів поверхні моря обумовлює високу середню температуру води – 8,9°C. Взимку середня температура води на поверхні у відкритому морі становить 6-8°C, проте на північному заході і на південь від Керченської протоки опускається до 0,5°C. Влітку на всій акваторії моря поверхневі води прогривається до 25°C і більше. Глибше сезонного термоклин температура знижується приблизно до шару 75-100 м, де розташовуються холодні проміжні води з постійною на протязі усього року температурою 7-8°C. Нижче температура з глибиною дуже повільно підвищується через геотермічного притоку тепла від дна і на глибині 2 км досягає 9,2°C.

Середня солоність становить близько 18‰, поблизу гирл річок – менше 9‰. У відкритій частині моря солоність поступово збільшується з глибиною від 17-18‰ на поверхні до 22,5‰ біля самого дна. Важливою

особливістю гідрологічної структури вод моря є існування постійного галокліну між горизонтами 100-150 м солоність в цьому інтервалі глибин збільшується з 18,5 до 21‰.

Зазвичай води моря поділяють на прибережні і відкриті. Останні складаються з поверхневих (до 70 м), проміжних (до 1000 м) і глибинних водних мас. Циркуляція поверхневих вод моря циклонічна. Виділяються два великих центральних кругообігу в східній і західній частинах моря. Швидкість течії збільшується від 10 см/с в центрі до 25 см/с на периферії цих кругообігів. Море майже завжди вільно від льоду. Лише в окремі холодні зими прибережні води в північно-західній мілководній частині моря покриваються льодом. Льодоутворення починається в середині грудня. Товщина льоду досягає 14-15 см, а в суворі зими – 50-55 см. До кінця березня льоди повсюдно зникають.

Добре виражені в море як згінно-нагінні явища (коливання рівня більше 30 см), так і сейши з періодами від кількох хвилин до 2 годин і амплітудою в 40-50 см.

Динаміка вод в прибережній зоні, обмеженій кромкою шельфу, обумовлюється взаємодією центральної циклонічної загальної чорноморської течії (ЗЧТ) і локальними потоками. Останні дуже мінливі, часто носять вихровий характер і багато в чому залежать від орографії дна та інших місцевих умов; ЗЧТ приурочена до материкового схилу шириною 40-80 км і має струменевий характер зі швидкістю на поверхні 0,4-0,5 м/с. Межі між зонами течій умовні, особливо при розвиненій синоптичній мінливості ЗЧТ. Повторюваність таких ситуацій велика навесні і восени при загальному ослабленні циркуляції вод.

Сезонні коливання температури води визначаються геліофізичними факторами і локальними характеристиками акваторії (морфологія дна і берегів, обсяг, циркуляція вод і структура гідрологічних полів). Мінімальна середньомісячна температура поверхневого шару води в прибережній зоні на всіх станціях спостерігається в лютому і становить 6,2-8,6°C. У березні починається прогрів прибережній акваторії, особливо на мілководних ділянках. До квітня поверхнева температура вирівнюється і стає близькою до 10-11°C. У травні-червні триває швидкий прогрів вод.

Максимум температури спостерігається в серпні і становить 23,5-24,9 градуси. У вересні починається повсюдне вихолодження вод з випередженням в мілководних районах, внаслідок чого вже в жовтні-листопаді спостерігається зимовий тип розподілу температури поверхневого шару прибережних вод з мінімумами в мілководних і максимумами у відносно неглибоких областях.

2.2 Характеристика головних компонентів сольового складу води океанів

До головних компонентів, концентрація яких перевищує 1 млн^{-1} за масою, відносяться 11 елементів основного сольового складу Cl, Na, Mg, S, Ca, K, Br, C, Sr, B, F. Морська вода містить ці елементи у формі розчинених елементарних іонів і комплексів, іонів і молекул кисневмісних кислот. У сумі іони й сполуки головних компонентів складають за масою 99,99% маси всіх розчинених в океанській воді мінеральних речовин.

Якщо у водах материкового стоку найчастіше спостерігається співвідношення концентрацій: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ і $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ або $\text{Ca}^{2+} > \text{Na}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$, то для солонуватих і морських вод, починаючи з загальної мінералізації 1 г/кг співвідношення змінюється: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$ та $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Зміна співвідношень між іонами від річкових до морських вод пояснюється послідовним досягненням межі розчинності слабозчинних солей по мірі підвищення мінералізації води.

Між елементами основного сольового складу океанської води, між кожним з них і сумою існує практична сталість співвідношення концентрацій. Остаточо це довів У. Дітмар, який виконав повний хімічний аналіз (хлоридів, сульфатів, кальцію, магнію, натрію) 77 проб води доставлених з усіх океанів з різних глибин експедицією на «Челленджері» і сформулював закон: у воді відкритого океану незалежно від абсолютної концентрації кількісні співвідношення між головними компонентами основного сольового складу завжди сталі (**закон Дітмара**).

Під впливом випаровування, атмосферних опадів, утворення і танення льоду змінюється лише загальна кількість солей, які містяться в морській воді, але їх співвідношення в загальних межах похибок визначення практично не змінюється. Таким чином, якщо відоме точне відношення загальної кількості солей і концентрації якого-небудь одного інгредієнта, то лише по одному визначенню можна обчислити повний сольовий склад океанської води.

В якості такого «реперного» інгредієнта обрано **«хлорність»**, яка представляє собою число грамів іонів хлору еквівалентне сумі галогенів (окрім фторидів, які не осаджуються азотнокислим сріблом) містяться в 1 кг морської води (визначення Серенсена). Хлорність ($\text{Cl}\%$) вимірюється в грамах на кілограм, або проміле ($\%$). Іноді використовується величина аналогічна хлорності, але виражена в грамах на літр при температурі 20°C (**хлорозність**). Хлорозність дорівнює добутку хлорності на густину води при 20°C . Титруванням за методом Мора-Кнудсена хлорність легко визначається з точністю до $0,01\%$.

2.3 Загальні вимоги техніки безпеки до проведення гідрохімічних досліджень стану Чорного моря

1. Роботи в гідрохімічних лабораторіях необхідно проводити із суворим виконанням правил техніки безпеки і правил експлуатації приладів.
2. Роботу необхідно проводити тільки в чистому посуді, для миття якого часто використовують хромову суміш (15 г дихромату калію та 300 см³ концентрованої сульфатної кислоти), яку обережно готують і зберігають у темному місці у спеціальному посуді з притертою пробкою.
3. Перед обробкою хромовою сумішшю посуду його необхідно спочатку добре вимити й промити прісною водою. Неможна перед застосуванням хромової суміші промивати посуд морською водою, тому що хлориди морської води реагують з хромовою сумішшю, при цьому виділяються задушливі гази, що містять хлор і хлороводень, а хромова суміш змінює свій колір з темно-бурого на зелений, що свідчить про її непридатність до застосування.
4. При роботі з реактивами, особливо концентрованими кислотами, лугами і хромовою сумішшю, необхідно поводитися дуже обережно, не допускати потрапляння реактивів на руки, одяг, меблі, журнали. Якщо це відбулося, необхідно швидко змити все сильним струменем води й нейтралізувати кислоти і хромову суміш розчином соди, мила, нашатирного спирту, а луги нейтралізують слабкими розчинами оцтової кислоти або марганцівки.
5. Після роботи з реактивами необхідно добре промити 5-6 разів посуд прісною водою, а потім тричі дистильованою водою, після цього посуд ставиться на полку сушитися. Для проведення аналізів морської води на нітрати і нітроти додатково обробляють посуд водяною парою.
6. Необхідно маркувати всі проби морської води, взятої для аналізу, найчастіше це виконують фторидною кислотою, олійними фарбами або спеціальним олівцем.
7. Для запобігання похибок при гідрохімічних дослідженнях проводять калібрування мірного посуду за спеціальною методикою, це обов'язкова умова отримання достовірних даних аналізу.
8. Досліди необхідно проводити тільки чистими реактивами, які приготовлені за всіма правилами приготування хімічних розчинів у гідрохімічній лабораторії і зберігалися в належних умовах.
9. Користуватися можна тільки справними приладами і апаратурою, яку після застосування необхідно вимкнути. Не залишати увімкненими водопровідні крани, нагрівальні прилади, апаратуру.
10. Не залишати ніяких речовин у посуді без етикеток. Не виконувати ніяких дослідів у нечистому посуді. Посуд мити одразу після досліду.

11. Виконання гідрохімічних досліджень проводять в такій послідовності: після взяття проб швидко визначають рН, розчинний кисень і сірководень, потім досліджують вміст нітратів, нітритів, силіцію, лужності, хлорності колориметричними методами.
12. Треба пам'ятати, що роботу зі шкідливими, токсичними та легко летючими речовинами слід проводити у витяжній шафі.
13. Необхідно бути дуже обережними при наповненні піпетки будь-яким розчином та слід користуватися гумовою грушею.
14. Нагрівальні прилади не можна залишати без нагляду, їх необхідно встановлювати на спеціальні ізоляційні підкладки.
15. У приміщенні хімічної лабораторії завжди повинні знаходитися протипожежні засоби: пісок, вогнегасник, кошма. Водою можна гасити тільки такі речовини, що розчиняються у воді або важчі за неї. Масло, бензин, гас неприпустимо гасити водою.
16. При опіках I ступеня (почервоніння шкіри) використовують спеціальні мазі від опіків. При опіках 2-го ступеня (пухирі на шкірі) вражене місце треба обробити розчином марганцевокислого калію або розчином таніну. При опіках 3-го ступеня (руйнування тканин шкіри) треба покрити вражене місце стерильною пов'язкою та викликати лікаря.
17. В хімічній лабораторії краще використовувати електричну плитку із закритою спіраллю; під плитку треба підкласти азбестову ковдру або керамічну підставку.
18. При роботі з електроплиткою, рН-метром, освітлювальними або іншими електричними приладами слід ретельно ізолювати проводи, не допускати потрапляння на них води, іскріння; усі несправності слід усувати при вимкненій електричній мережі.
19. Студентам забороняється усувати несправності самостійно – слід тільки вказати на несправність викладачу або лаборанту.

3 ПРАКТИЧНА ЧАСТИНА

3.1 Методики проведення експериментальних досліджень стану морської води ПЗШЧМ

3.1.1 Калібрування вимірювального посуду

Незначні за своєю величиною зміни і коливання деяких кількісних гідрохімічних показників мають суттєве значення при вивченні режимних характеристик моря. Тому при виконанні аналізів морської води повинні, по можливості, бути зменшені похибки, що виникають з тих чи інших причин.

Основним методом гідрохімічних визначень в морі служить об'ємний метод аналізу, в якому точне вимірювання об'ємів розчинів, які застосовуються є основною вимогою достовірності даних, що одержують при аналізі.

Для виконання об'ємних аналізів служать скляні вимірювальні прилади (вимірювальний і мірний посуд). Для точних вимірювань об'ємів рідин служать мірні колби, бюретки і піпетки. В тому випадку, коли не потрібна висока точність вимірювань, використовують допоміжний мірний посуд: мензурки і мірні циліндри різної ємності.

Вимірювальний посуд, що випускається промисловістю має маркування заводу-виробника. При масовому виготовленні мірного посуду завжди виникають похибки при її заводському калібруванні і об'єм позначений на посуді, не завжди відповідає дійсному об'єму, який вимірюють приладом. Два прилади одного об'єму, вказаного заводською маркою дійсно будуть відрізнятися за своїм істинним об'ємом.

Неточність заводського калібрування вимірювального посуду в аналітичних операціях дають такі значні розбіжності одержаних результатів, що їх подальша обробка втрачає сенс, а висновки одержані за цими даними будуть хибними. Тому вимірювальний посуд, який служить для точних вимірювань об'ємів, – мірні колби, бюретки, піпетки – повинні бути відкаліброваними.

Мірні колби, бюретки, піпетки, мікробюретки після визначення їх істинного об'єму за методом, який описаний далі, повинні мати марку перевірки, а результати калібрування заносять в особливий журнал за певною формою.

Калібрування проводиться шляхом відмірювання і наступного зважування певних об'ємів дистильованої води. Розрізняють два способи калібрування: калібрування на зливання і калібрування на наповнення.

Калібрування на зливання проводиться шляхом зливання певного об'єму води із вимірювального приладу, який калібрують в попередньо зважений бюкс або колбу з наступним зважуванням відміряного об'єму.

Калібрування на наповнення проводиться послідовним зважуванням спочатку порожнього сухого посуду, який калібрують, а потім його ж наповненого водою. Калібрування на наповнення піддають мірні колби та кисневі склянки.

Одночасно із зважуванням води вимірюють її температуру. Так, як коефіцієнт кубічного розширення води точно визначений, то знаючи температуру води, неважко вирахувати істинний об'єм зваженої води.

Для обчислення істинних об'ємів при калібруванні використовують додаткові таблиці (табл. 1). Зважування води при калібруванні проводять на аналітичних терезах з точністю до 0,0001г при об'ємі до 100 см³, а при більших об'ємах з точністю до 0,01г на технічних терезах. При цьому зважування слід проводити двічі на правих та лівих чашках терезів.

Таблиця 1 – Маса дистильованої води (в г), зваженої на повітрі при різних температурах, в скляному посуді, який мав при 20°C об'єм точно 1 дм³

t°	W_{20}	t°	W_{20}	t°	W_{20}	t°	W_{20}	t°	W_{20}
0	998,31	16,0	997,81	20,8	997,02	25,6	996,00	30,4	994,75
1	998,40	16,2	997,78	21,0	996,92	25,8	995,95	30,6	994,69
2	998,46	16,4	997,76	21,2	996,95	26,0	995,90	30,8	994,64
3	998,51	16,6	997,73	21,4	996,91	26,2	995,85	31,0	994,58
4	998,54	16,8	997,70	21,6	996,87	26,4	995,80	31,2	994,52
5	998,56	17,0	997,67	21,8	996,83	26,6	995,75	31,4	994,47
6	998,56	17,2	997,64	22,0	996,79	26,8	995,70	31,6	994,41
7	998,55	17,4	997,61	22,2	996,75	27,0	995,65	31,8	994,35
8	998,52	17,6	997,58	22,4	996,71	27,2	995,60	32,0	994,29
9	998,48	17,8	997,55	22,6	996,66	27,4	995,55	32,2	994,23
10	998,42	18,0	997,51	22,8	996,62	27,6	995,50	32,4	994,17
11	998,35	18,2	997,48	23,0	996,58	27,8	995,45	32,6	994,11
12	998,27	18,4	997,45	23,2	996,54	28,0	995,40	32,8	994,05
13	998,17	18,6	997,42	23,4	996,49	28,2	995,35	33,0	993,99
14	998,06	18,8	997,38	23,6	996,485	28,4	995,29	33,2	993,93
14,2	998,04	19,0	997,35	23,8	996,41	28,6	995,24	33,4	993,87
14,4	998,02	19,2	997,31	24,0	996,36	28,8	995,19	33,6	993,81
14,6	997,99	19,4	997,28	24,2	996,32	29,0	995,14	33,8	993,75
14,8	997,97	19,6	997,24	24,4	996,27	29,2	995,08	34,0	993,68
15,0	997,94	19,8	997,21	24,6	996,23	29,4	995,03	34,2	993,62
15,2	997,92	20,0	997,17	24,8	996,18	29,6	994,97	34,4	993,56
15,4	997,89	20,2	997,14	25,0	996,14	29,8	994,92	34,6	993,50
15,6	997,87	20,4	997,10	25,2	996,09	30,0	994,86	34,8	993,43
15,8	997,84	20,6	997,06	25,4	996,04	30,2	994,81	35,0	993,37

Мірний посуд, що підлягає калібруванню повинен бути помитим прісною водою, потім наливають невелику кількість хромової суміші і

обережно багаторазово обертаючи в нахиленому положенні, рівномірно змочують стінки посуду миючою рідиною.

Потім ставлять посуд і дають хромовій суміші стекти на дно, після цього її зливають в ємність для зберігання. Потім посуд багаторазово (5-6 разів) промивають прісною водою до повного видалення слідів хромової суміші. Помитий посуд тричі споліскують дистильованою водою і ставлять на просушування.

Добре помитий посуд повинен із середини добре змочуватись водою, на стінках не повинні з'являтися краплі, що звисають або утворюються підтікання. В протилежному випадку обробку хромовою сумішшю повторюють.

Обробку скляного посуду водяною парою застосовують в тих випадках, коли треба видалити із поверхонь внутрішніх стінок легко розчинні мінеральні речовини, які вилуговуються із скла морською водою і можуть змінити склад води при її зберіганні. Обробляють водяною парою склянки для відбору проб морської води при визначенні нітратів.

Прилад для пропарювання хімічного посуду складається із колби пароутворювача ємністю 1-2 дм³, наповненої до половини дистильованою водою. Колбу закривають добре підібраною пробкою з отвором в центрі, в який вставляють скляну лійку і зроблене із скляної трубки сопло для викидання гострим струменем пари із колби пароутворювача. Колбу з водою розміщують на нагрівальному приладі. Посуд, який пропарюють, закріплюють в штативі, в середину якого вводять сопло. Лійка служить для стікання конденсату водяних парів. До початку роботи приладу, для рівномірного пароутворення на дно колби кладуть кусочки пемзи або пористої неглазурованої порцеляни. Обробку парою проводять від 30 хвилин до 1 години.

Маркування скляного посуду

При виконанні гідрохімічних робіт одночасно проводять відбір великої кількості проб води. Щоб не переплутати зібрані проби, посуд для відбору проб води повинен мати маркування (нумерацію). Виникає необхідність в маркуванні скляного вимірювального посуду – мірних колб, бюреток і піпеток. Для маркування скляного посуду використовують декілька способів.

Найкращим способом виготовлення надписів, які не стираються на скляних предметах є спосіб травлення плавиковою кислотою (фтороводновою – HF). Для цього поверхню скляного предмету, де повинний бути надпис, знежирюють, протираючи ватою змоченою 96%-им етиловим спиртом, потім на поверхню скла наносять тонкий шар розплавленого воску або парафіну. Після того, як віск чи парафін застигне, гострим предметом вискоблюють надпис, який потрібно. Звільнену від воску поверхню змащують міцною плавиковою кислотою за допомогою

пензлика вставленого у гусяче перо або дерев'яну паличку. Через 5-20 хвилин кислоту змивають струменем води, видаляють віск легким нагріванням на спиртівці і протиранням чистою ганчіркою чи папером. Зроблений на воску надпис буде витравлений на поверхні скла.

Застереження. Плавикова кислота – надзвичайно сильнодіюча речовина, легко руйнує скло, порцеляну та інші силікатні матеріали, метали, кістки. Потрапляючи на шкіру рук, особливо нігті викликає болісні опіки, тому робота з нею потребує великої обережності. При опіках рук плавиковою кислотою необхідно промити обпечене місце струменем води і 10% розчином аміаку або 5% розчином соди.

Надпис на склі можна зробити алмазом для різання скла.

Надписи, які не змиваються можна зробити фарбою наступного складу:

Розчинне скло	12 вагових частин
Дистильована вода	15 вагових частин
Біла глина або порошок сульфату барію	10 вагових частин
Силікатна кислота	1 вагова частина.

Силікатна кислота може бути одержана шляхом обробки розчинного скла хлоридною кислотою (HCl). Осад силікатної кислоти, який випав, добре промивають, висушують і подрібнюють. Надписи зроблені цією фарбою білі, тому щоб одержати кольоровий надпис до складу цієї фарби додають ультрамарин, сажу, сурик або охру.

Фарбу наносять на чисту поверхню скла тонким щетинковим пензликом або паличкою.

При неможливості використати один із вказаних способів для маркування скляного посуду, можна маркувати його за допомогою олійної фарби тонким щетинковим пензликом.

Для надписів на склі, які не потребують довгого зберігання, можна використати воскові олівці, які є в продажу для надписів на склі і порцеляні.

Одиницею ємності при калібруванні мірного посуду є дециметр кубічний (дм³). В метричній системі мір та вагів дециметр кубічний визначається як об'єм, який займає маса води в 1 кг при температурі максимальній до її густини (+4,0°) і нормальному атмосферному тиску (760 мм рт.ст.). Одна тисячна частина кубічного дециметра називається сантиметром кубічним (см³).

Калібрування мірних колб. Колба, ретельно помита та висушена потоком сухого повітря або спирту, зважується порожньою на технічних терезах із точністю до 0,01г зважена колба заповнюється свіжо перегнаною дистильованою водою. Одночасно двічі з точністю до 0,1°С вимірюється температура води до та після зважування.

Наповнення мірної колби водою до мітки досить відповідальна операція, яку потрібно проводити одноманітно. Спочатку колба заповнюється із сифона бутля так, щоб рівень води в шийці колби був

нижче кільцевої риски на 1-1,2см. Потім обережно добавляючи воду по краплям, встановлюють рівень води так, щоб риска на шийці колби збігалася з ввігнутою поверхнею – меніском – рівня води. Калібрування колби проводиться не менше двох разів підряд, причому починається вся операція заново, починаючи із сушки і закінчуючи зважуванням. Якщо проводиться калібрування колби на технічних терезах, то зважується вона на обох чашках терезів і середня маса води береться за істинну.

Обчислення істинного об'єму колби проводиться за формулою:

$$V_{\text{ист}} = \frac{W_1}{W_{20}} \cdot 1000,$$

де $V_{\text{ист}}$ – істинний об'єм колби, яку калібрують при 20°, виражений в см³;

W_1 – одержана маса води в грамах при температурі зважування;

W_{20} – маса одного дм³ води приведеної до 20° і тиску 760 мм рт.ст. (знаходять за табл. 1).

Істинний об'єм колби слід нанести на скло таким способом, як вказувалось раніше.

Калібрування кисневих склянок. Чисто вимиту суху склянку разом з пробкою зважують на технічних терезах з точністю до 0,01г. Потім склянку заповнюють водою до краю дистильованою водою, закривають щільно пробкою так, щоб в склянці не залишилось пухирців повітря, насухо протирають ззовні чистим рушником і знову зважують. Цю операцію проводять два рази. Із склянки після першого зважування виливають воду, склянку висушують і знову зважують спочатку порожню, а потім наповнену водою. Причому перше зважування проводять розміщуючи склянку на правій чашці терезів, а потім – на лівій. Різниця маси склянки наповненої водою і порожньої в грамах дає величину маси води, що відповідає величині об'єму склянки в см³. За кінцеву величину об'єму склянки приймають середню величину, отриману за результатами двох зважувань, причому розходження в двох паралельних зважуваннях не повинне перевищувати 0,05г.

Вода для наповнення склянки повинна попередньо прийняти температуру лабораторії. Температура води вимірюється з точністю до 0,1°. Якщо температура води відрізняється від 20°, то необхідно ввести відповідну поправку і об'єм склянок розрахувати способом вказаним вище при описі калі бровки мірних колб. Величини об'ємів склянок, відповідно номерам з точністю до 0,1 см³, заносять у відповідний журнал а потім враховують при розрахунках величини розчинного кисню. Кисневі склянки не повинні використовуватись для інших цілей, крім взяття проб води на кисень.

Номер і об'єм кисневих склянок повинен бути позначеним на кожній склянці.

Калібрування піпеток. Піпетки – основні прилади, які служать для точного вимірювання певних об'ємів досліджуваної води, розчинів реактивів та інших рідин.

В гідрологічній практиці застосовують піпетки різних типів:

а) Звичайні піпетки постійного об'єму – це скляні циліндри, витягнуті зверху і знизу у вузькі трубки. У верхній частині піпеток знаходиться витравлена кільцева риска, яка показує, до якого місця слід наповнювати знизу піпетку, щоб при випорожненні її в певних умовах з неї вилився той об'єм рідини, який позначений на марці піпетки (рис. 1).

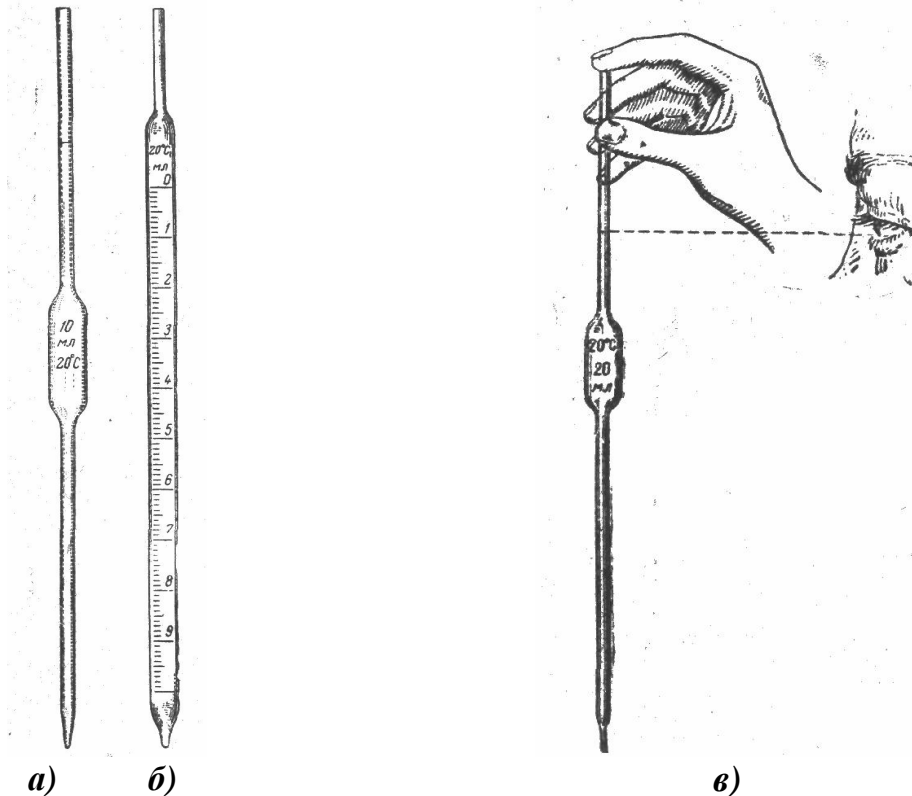


Рис. 1 – Піпетки:
а – звичайна; б – градуйована;
в – положення піпетки при встановленні меніска на рівні риски

б) Піпетки з автоматичною установкою рівня рідини, який вимірюють. В цих піпетках необхідний рівень встановлюється поворотом особливого типу скляних кранів. Автоматичні піпетки значно прискорюють роботу і підвищують її точність.

в) Вимірювальні піпетки – вузькі циліндричні градуйовані трубки, які застосовують для вимірювання різних об'ємів рідин в межах їх градуювання. Цей тип піпеток застосовується тільки в тому випадку, коли не потрібна висока точність вимірювань.

Калібруванню піддаються тільки описані вище піпетки постійного об'єму (а і б). Для цієї мети зазвичай застосовують піпетки ємністю 5, 10, 15, 20, 25, 50 и 100 см³. Випускні отвори піпеток повинні бути такими, щоб рідина витікала не довше однієї хвилини і не швидше ніж в такі строки:

Ємність піпеток (см ³)	5	10-20	25-50	100
Мінімальний час (с).....	15	20	30	40

Піпетка, яку калібрують, повинна бути ретельно вимита та оброблена хромовою сумішшю. При випорожненні піпеток на внутрішніх стінках не повинно утворюватись крапель, що звисають або підтікань.

Вимиту звичайну піпетку наповнюють вище мітки дистильованою водою, повільно всмоктуючи її гумовою грушею, а потім закривають верхній отвір піпетки сухим вказівним пальцем, витирають нижній кінчик піпетки фільтрувальним папером і чистим рушником, щоб зняти краплі води. Потім переносять піпетку в будь-який стакан; доторкаючись внутрішньої стінки стакана, обережно відкривають верхній отвір піпетки і дають воді стекти до тих пір поки меніск не співпаде точно з рисою на піпетці. Встановивши точний рівень води в піпетці, переносять її в посуд, в якому будуть проводитися зважування води. Таким посудом є конічна колба з пришліфованою пробкою або бюкс, що також має пришліфовану пробку. Маса цього посуду повинна бути визначена з точністю до 0,005г відкривши повністю верхній отвір піпетки, дають можливість витікати воді по стінці посуду, тримаючи його вертикально так, щоб кінчик піпетки весь час дотикався до нахиленої стінки посуду. Коли вода вільно витече із піпетки, витримують ще 15 с, не віднімаючи її нижнього кінця від стінки посуду, а потім забирають. Одночасно визначають температуру води, якою була заповнена піпетка. Воду, що залишилася в кінчику піпетки не слід видувати, її видаляють струшуванням.

Визначають масу води, яку вилили із піпетки так, як при калібруванні мірних колб. Зважування води проводять двічі і беруть середнє значення. Причому розходження не повинно перевищувати 0,005г. Дані калібрування записують в журнал і поряд із заводським маркуванням піпетки витравлюють або наносять іншим способом істинний об'єм піпетки.

Калібрування автоматичних піпеток проводиться аналогічним способом. Набирають воду вище крану, його перекривають. Витирають нижній кінець піпетки, переносять її в посуд для зважування, встановлюють кран на виливання, звільнюють піпетку, даючи стекти рідині по стінці посуду; не віднімаючи нижнього кінця піпетки від стінки, чекають 15 с, зважують її.

Калібрування бюреток. В залежності від призначення в морській гідрохімічній практиці застосовують бюретки різних типів (рис. 2).

а) Прості бюретки – довгі градуйовані трубки, які повинні мати однаковий діаметр по всій градуйованій частині, мають знизу пристосування, яке дає можливість випускати з них рідину з певною швидкістю. В звичайних бюретках наноситься шкала з поділками на десяті долі см³, загальний об'єм бюреток – 20-25см³.

Для рівномірного виливання із бюретки рідин в нижній частині є або скляний кран, або пристосування, яке складається з шматочка гумової трубки, який надівають на нижній кінець бюретки. Гумова трубка перекривається пружинним затискачем (затискачем Мора). Нижче затискача в гумову трубку вставляють тонко відтягнутий скляний наконечник.

Бюретки із скляними кранами кращі в роботі, але в деяких випадках можна використовувати бюретки із затискачем Мора.

б) Мікробюретки застосовуються для визначення речовин, які містяться у морській воді в малих концентраціях. Мікробюретки мають загальний об'єм від 1,0 до 10 см³ з поділками градуйованої частини на 0,01 або 0,02 см³.

в) Автоматичні бюретки, як і автоматичні піпетки мають пристрій для швидкого встановлення рівня рідини на нульове ділення.

В морській гідрохімічній практиці застосовують автоматичні бюретки декількох типів:

- бюретки, які мають просте градування, тобто поділки на цілі і десяті частки сантиметра кубічного.
- бюретки, які мають подвійну шкалу, тобто кожна ціла поділка бюретки відповідає 2 см³, і відстань між ними розділена на 20 дрібних поділок.

Бюретки другого типу (бюретки Кнудсена, бюретки ГОІНа) застосовуються при визначенні хлорності (солоності) морської води.

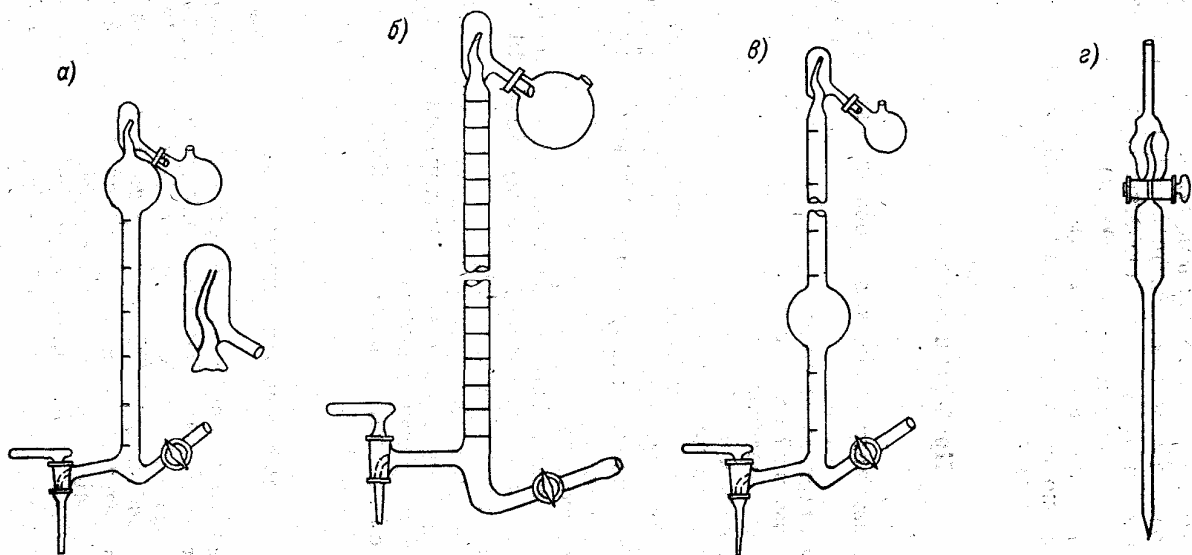


Рис.2 – Автоматичні бюретки і піпетки ГОІНа різних типів:

- а - автоматична бюретка ГОІНа для визначення хлорності морської води високої солоності;*
- б – автоматична бюретка ГОІНа для широкого діапазона солоності;*
- в – автоматична бюретка ГОІНа для низької солоності;*
- г – автоматична бюретка ГОІНа.*

Перед калібруванням бюретки, як і інший вимірювальний посуд, повинні бути ретельно вимиті та оброблені хромовою сумішшю. Для цієї мети краще за все наповнити бюретки хромовою сумішшю вище нульового ділення і залишити на ніч.

Бюретки залиті хромовою сумішшю, закріплюють в лабораторних штативах, під спускові пристрої (кран або затискач) підставляють невеликі порцелянові чашки на випадок витікання хромової суміші із бюретки.

Після обробки бюретки хромовою сумішшю і промивання водою, змащують кран особливим мастилом, а на безкранових бюретках замінюють гуму.

Мастило для скляних кранів необхідне для того, щоб кран легко крутився в гнізді і для того, щоб він більш щільно прилягав до стінок гнізда. Погано змащені крани підтікають і робота з ними дає велику похибку.

Для змащування використовують суміш, яку одержують обережним сплавленням у порцеляновій чашці рівних об'ємів вазеліну та бджолиного воску. Віск можна замінити парафіном в кількості не більше 1/3 частини від маси вазеліну.

Перед калібруванням бюреток їх досліджують на швидкість витікання. Заповнюють бюретку дистильованою водою вище нульового ділення, різким поворотом крану витісняють повітря із кінчика крана бюретки (при роботі необхідно слідкувати, щоб спусковий кінчик бюретки завжди був заповнений рідиною).

Потім встановлюють рідину бюретки на нульову поділку. В автоматичних бюретках установка на нуль здійснюється поворотом двохходового крану (бюретка Кнудсена) або простим заповненням верхнього установчого капіляру.

Установка рідини на нульове ділення в простих бюретках потребує деякої обережності. Нульова риска і поділка на бюретці не захвачує всього кола, тому при установці меніску можуть відбуватися значні помилки від паралаксу.

Параллакс – це видиме зміщення предмету, якщо його розглядати з двох різних точок зору. Щоб уникнути цих помилок при всіх відліках ділень бюреток слід використовувати екранчик (рис. 3), зроблений із щільного паперу, нижня половина якого зафарбована чорною тушшю. Екранчик встановлюють позаду бюретки на рівні меніску так, щоб верхня межа зафарбованої частини паперу сумістилась з діленнями бюретки, а ввігнутий край меніску рідини став різко окресленим (рис. 4).

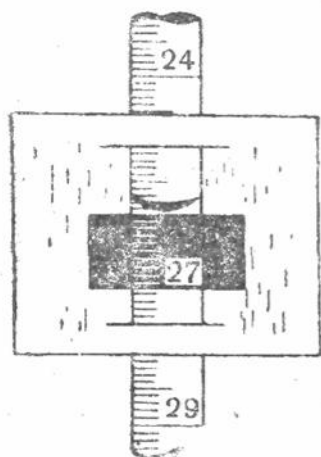


Рис. 3 – Екран для усунення параллакса при відліку поділок бюретки

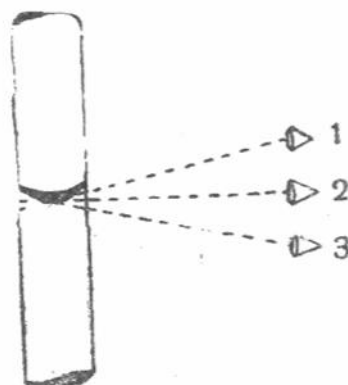


Рис. 4 – Явище параллакса при відліку рівня розчину у вимірювальному посуді: 1 і 3 – неправильне, 2- правильне положення ока при відліку рівня.

Підготувавши бюретку, як описано вище, повністю відкривають кран і відмічають за допомогою секундоміра час витікання всього об'єму бюретки. Швидкість витікання рідини із бюретки при повністю відкритому крані повинна бути не більше двох хвилин і для кожного інтервалу не менше ніж вказано в табл. 2.

Таблиця 2 – Мінімальний час витікання рідини із бюретонок

<i>Довжини градуйованої частини</i>	60	55	50	45	40	35	30	25	20	15	10
<i>Час витікання (в сек.)</i>	120	105	90	80	70	60	50	40	35	30	20

Знову наповнюють бюретку та починають її калібрування. Встановлюють положення меніску в нульовій точці, витирають кінчик бюретки для видалення крапель води, під кран бюретки підставляють попередньо зважену конічну колбу з притертою пробкою ємністю 100 см^3 або бюкс та злегка повертають кран так, щоб вода витікала з неї по краплям (5 см^3 води повинно витікати протягом 30 с). При досягненні меніском положення на 5 см^3 вище риски потрібної поділки, чекають 30 с, а потім обережно встановлюють меніск на рисці, останню краплю знімають на стінку колби чи бюкса. Для цього доторкаються внутрішньою стінкою колби до краплі, що висить. Колбу закривають пробкою і зважують на аналітичних терезах. Потім бюретку знову заповнюють дистильованою водою до поділки нуль і всю операцію повторюють знову. Воду збирають в ту ж саму колбу і зважують. Розходження в двох зважуваннях не повинно перевищувати $0,005 \text{ г}$. Після цього аналогічно знаходять масу води для інтервалів $0-10$, $0-15$, $0-20 \text{ см}^3$ і т.д.

Найбільшої уваги потребує калібрування мікробюреток. Кінчик мікробюретки повинен бути дуже тонко відтягнутий, так щоб при випусканні води із бюретки по краплям на кожний см³ бюретки припадало не менше 50 крапель. Виливання рідини із мікробюретки об'ємом в 5 см³ з градуйованою частиною довжиною 50 см повинно відбуватися біля двох хвилин. Після зливання рідини треба почекати ще одну хвилину, а потім можна приступати до зважування вилитою об'єму води.

Зважування води при калібруванні мікробюреток слід проводити з точністю до 0,1мг. Розходження між паралельними зважуваннями не повинно перевищувати + 0,0005г. Мікробюретки калібруються через 1 см³.

В бюретках з кулею (в мікробюретках для визначення лужності, бюретках типу Кнудсена) спочатку визначають об'єм кулі, а потім градуйованої частини бюретки. Бюретка типу Кнудсена калібрується через 4 см³, тобто через два цілих ділення.

Для кожного інтервалу бюретки, яку калібрують (0-5, 0-10, 0-15 см³) або кулі мікробюреток типу Кнудсена обчислюють поправку за формулою:

$$\Delta = \frac{W_t}{W_{20}} \cdot 1000 - V,$$

де Δ – поправка до даного об'єму,

W_t – маса води в грамах при температурі зважування,

W_{20} – маса води взята із табл. 1,

V – відлік за бюреткою, см³.

Не слід забувати, що одержані поправки для бюреток типу Кнудсена слід перевести із см³ в ділення Кнудсена, тобто в проміле, так, як 1 см³ = 0,5 ділення. Отже поправку одержану в см³ слід розділити на два.

Приклад. Маса води, що знаходиться в кулі бюретки Кнудсена, від верхнього крану до поділки 16 дорівнює 32,025г, температура зважування 18,2°. Треба знайти поправку до об'єму кулі відносно 20°. Величину W_{20} при температурі 18,2° знаходимо по таблиці, вона дорівнює 997,48; $W_t = 32,025$; $V = 32\text{см}^3$

$$\Delta = \frac{32,025}{997,48} \cdot 1000 - 32 = +0,11\text{см}^3$$

або в діленнях Кнудсена $\frac{0,11}{2} = +0,05$

Знайдені поправки будуть правильними тільки тоді, коли об'єм рідини відраховують для кожного інтервалу від нульової точки бюретки.

Відкалібрована бюретка повинна обов'язково мати свій номер, який витравлюють на стінках плавикувою кислотою, а її поправки записують у відповідний журнал калібрування (табл. 3) під відповідним номером.

Таблиця 3 – Форма журналу для запису результатів калібрування вимірювального посуду

№ і назва вимірювального посуду	Дата калібрації	об'єм вказаний на марці посуду (в см ³)	температура води при калібрації	Маса (в г) при вказаній температурі			Істинний об'єм посуду	Поправка до об'єму
				порожнього посуду	посуду з водою	маса води		
Колба мірна №23	30.01.14	250	16,2	50,25	299,30	249,05	249,60	-0,40

Для зручності використання знайдених поправок за експериментальними поправками на міліметровому папері викреслюють тарировочні криві, які дозволяють знайти поправку, яка відповідає тому чи іншому відліку бюретки (рис. 5).

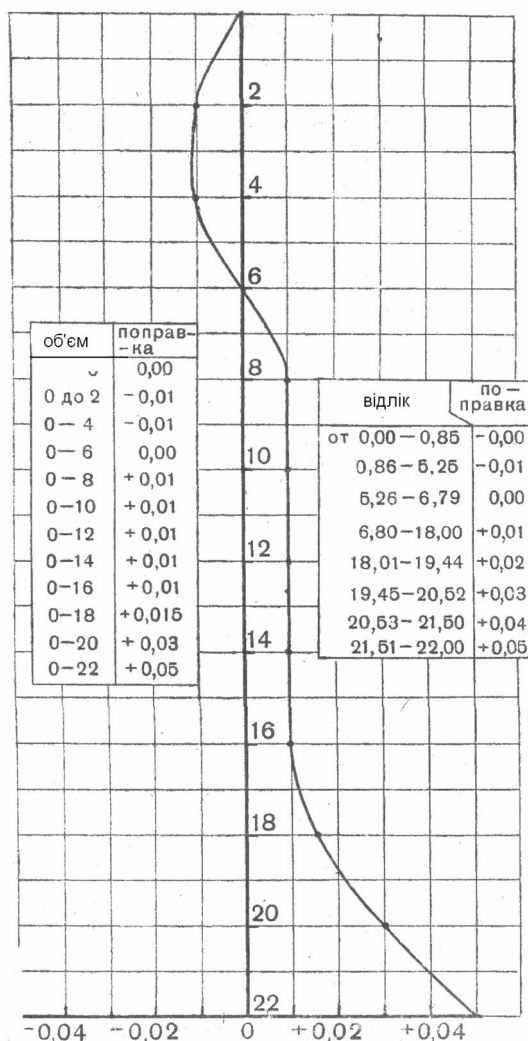


Рис. 5 – Калібрувальна крива для введення інструментальних поправок на відлік бюретки

3.2 Визначення розчиненого у воді кисню

Розчинений у морській воді кисень є одним з найважливіших біогідрохімічних показників стану середовища, він забезпечує існування водних організмів і визначає інтенсивність окисних процесів в морях і океанах. Незважаючи на великі витрати, його вміст у поверхневому шарі майже завжди близько до 100% насичення за даних температур, солоності і тиску. Це пов'язано з тим, що його втрати постійно поповнюються як в результаті фотосинтетичної діяльності водоростей, головним чином фітопланктону, так і з атмосфери. Останній процес протікає внаслідок наближення концентрацій кисню в атмосфері і поверхневому шарі води до динамічної рівноваги, при порушенні якого кисень поглинається поверхневим шаром океану.

У зоні інтенсивного фотосинтезу (у фотосинтетичному шарі) часто спостерігається значне пересичення морської води киснем (іноді до 120-125% і вище). Із збільшенням глибини його концентрація падає внаслідок ослаблення фотосинтезу і споживання його на окиснення органічних речовин і дихання водних організмів. На деяких глибинах у верхньому шарі його утворення і витрати приблизно однакові, тому ці глибини називають шарами компенсації, що переміщуються по вертикалі залежно від фізико-хімічних, гідробіологічних умов та підводної освітленості; наприклад, взимку вони лежать ближче до поверхні. Загалом з глибиною дефіцит кисню збільшується. Розчинений кисень проникає в глибинні шари виключно за рахунок вертикальних циркуляції і течій. У деяких випадках, наприклад при порушенні вертикальної циркуляції або при наявності великої кількості органічних речовин, які легко окиснюються, концентрація розчиненого кисню може знизитися до нуля. У таких умовах починають протікати відновні процеси з утворенням сірководню, це, наприклад, має місце в Чорному морі на глибинах нижче 200 м.

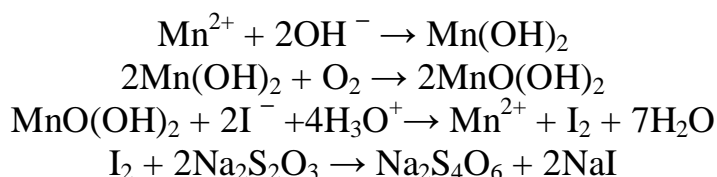
У прибережних водах значний дефіцит кисню часто пов'язаний з їхнім забрудненням органічними речовинами (нафтопродуктами, детергентами та ін.). З вищесказаного ясно, що визначення концентрації кисню в морській воді має величезне значення при вивченні гідрологічного та гідрохімічного режимів морів і океанів.

У океанографії розчинений у морській воді кисень визначають зазвичай по одній з модифікацій об'ємного методу Вінклера. Застосовують також фізико-хімічні методи: електрохімічні, газохроматографічні, мас-спектрометричний і газометричні. Широку популярність здобув також полярографічний метод, що дозволяє визначати будь які концентрації кисню – від повного насичення до 10^{-6} г/дм³. Він дає можливість безперервно, автоматично і практично миттєво реєструвати найменші зміни концентрації розчиненого кисню. Однак фізико-хімічні методи

майже не застосовуються при масових аналізах зважаючи на свою складність і використовуються зазвичай тільки в спеціальних наукових дослідженнях.

3.2.1 Сутність методу

Метод засновано на окисненні киснем двовалентного марганцю до нерозчинного у воді бурого гідрата чотирьохвалентного марганцю, який взаємодіючи у кислому середовищі з йонами йода, окиснює їх до вільного йода, який кількісно визначається титрованим розчином тіосульфата натрія:



З наведених рівнянь видно, що кількість йоду, який виділився, еквівалентна кількості молекулярного кисню. Мінімальна концентрація кисню, що визначається цим методом – $0,06 \text{ см}^3/\text{дм}^3$.

Даний метод застосовується тільки до морських вод, які не містять окисників (наприклад, солей трьохвалентного заліза) та відновників (наприклад, сірководню). Перші завишають, а другі занижують фактичну кількість розчиненого кисню.

3.2.2 Обладнання, посуд та реактиви

Посуд:

- бюретка на 25 см^3 ;
- піпетки градуйовані на $1, 2, 5 \text{ см}^3$;
- автоматична калібрована піпетка на 15 см^3 ;
- колби конічні на 250 см^3 ;
- циліндри мірні на 100 см^3 ;
- кисневі склянки з притертою пробкою.

Посуд, який використовується повинен бути відкаліброваним.

Реактиви:

- Розчин хлориду (або сульфату) марганцю готують розчиненням 250 г солі в дистильованій воді в мірній колбі на $0,5 \text{ дм}^3$.
- Для приготування лужного розчину йодиду калію (або натрію) йодиди попередньо необхідно очистити від вільного йоду, для чого їх промивають охолодженим приблизно до 5°C спиртом-ректифікатом на фільтрувальній воронці при перемішуванні скляною паличкою до появи майже безбарвної порції промивного спирту. Промиту сіль сушать у темряві між листами фільтрувального паперу протягом доби і зберігають у добре закритих банках (склянках) з темного скла.

Потім готують:

а) водний розчин йодиду калію (або йодиду натрію) розчиненням в дистильованій воді 350г KI (або 392г NaI·2H₂O) до об'єму розчину 300 см³;

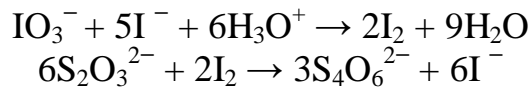
б) водний розчин гідроксиду калію (або гідроксиду натрію) розчиненням 490г КОН (або 350г NaOH) відповідно в 360 і 340 см³ дистильованій воді. Зважувати луги слід у фарфоровому стакані, куди при помішуванні доливають воду.

Отримані розчини йодиду і луку з будь-яким катіоном змішують і доводять їх об'єм дистильованою водою до 1 дм³ в мірній колбі. Отриманий розчин зберігають у склянці з гумовою пробкою;

- Розчини йодату калію (KIO₃) або дійодату калію (KH(IO₃)₂) готують розчиненням висушених при 40°C до постійної маси і витриманих у вакуум-ексикаторі протягом трьох діб відповідно 0,7134 і 0,6500 г солей в дистильованій воді в мірній колбі на 1 дм³ приблизно при 20°C. Якщо температура приміщення відрізняється від вказаного значення на декілька градусів, то мірну колбу з недоведеним до мітки розчином витримують годину в термостаті або в посудині з водою при 20°C і потім розчин доводять до мітки дистильованою водою;
- Розчин сульфатної кислоти 1:4 готують додаванням невеликими порціями одного об'єму концентрованої сульфатної кислоти густиною 1,84 г/см³ до чотирьох об'ємів дистильованій воді у фарфоровому стакані при перемішуванні;
- Розчин крохмалю 0,5%: 0,5 г препарату «крохмалю розчинного» струшують у 15-20 см³ дистильованій воді. Отриману суспензію поступово вливають в 85-90 см³ киплячої води і кип'ятять 1-3 хв до прояснення розчину, його консервують додаванням 1-2 крапель хлороформу;
- розчин тіосульфату натрію (Na₂S₂O₃) концентрацією 0,02 моль/см³ готують розчиненням 5,0 г солі у вільній від CO₂ дистильованій воді в мірній колбі на 1 дм³ з доведенням розчину до мітки. Його обов'язково консервують додаванням 3 см³ хлороформу і зберігають у ємності з темного скла з пробкою, забезпеченою поглинальною трубкою з гранульованим лугом КОН або NaOH. Одночасно готують 3-5 дм³ розчину.

Визначення поправочного коефіцієнта до нормальності розчину тіосульфата натрія: у зв'язку з нестійкістю 0,02 моль/см³ розчину тіосульфата натрія необхідно періодично визначати поправочний коефіцієнт до його нормальності. Це слід виконувати щоденно перед початком титрування при безперервній роботі та перед титруванням кожної серії проб при довгих перервах.

Поправочний коефіцієнт знаходять при титруванні йонів йодата (чи дійодата) у кислому середовищі:



Відповідно, 1 моль йодада еквівалентен 6 моль тіосульфата.

В конічну колбу після розчинення 1г KI в 40-50 см³ дистильованої води вносять 2 см³ сульфатної кислоти. Потім автоматичною каліброваною піпеткою приливають 15 см³ розчину йодата калія концентрацією 0,0033 моль/см³ (або діодата калія концентрацією 0,0017 моль/см³), колбу закривають, обережно перемішують (краще всього за допомогою магнітної мішалки) і після витримування протягом 1 хвилини приступають до титрування.

До появи світло-жовтого забарвлення розчину титрування проводять без індикатора, після чого додають 1 см³ розчину крохмалю та 50 см³ дистильованої води та продовжують титрування до повного обезбарвлення титруємої рідини. Дослід повторюють 2-3 рази і, якщо розбіжність у відліку за бюреткою не перевищує 0,01 см³, беруть середнє арифметичне в якості кінцевого результату.

Поправочний коефіцієнт до нормальності розчину тіосульфата натрія розраховують за формулою:

$$K = \frac{a}{b}$$

де a – істинний об'єм каліброваної піпетки;

b – істинний відлік каліброваної бюретки.

3.2.3 Відбір і зберігання проб

Проба для визначення кисню повинна бути першою, взятої з батометра. Для цього після ополіскування водою з батометра кисневої склянки разом з притертою пробкою у склянку вставляють гумовий шланг із батометра до дна склянки. Воду наливають з помірною швидкістю, щоб уникнути утворення повітряних бульбашок і виймають шланг обережно, заповнюючи водою до верху. Не закриваючи крана батометра, обережно виймають трубку з склянки і тільки тоді закривають кран. Склянка повинна бути заповнена до країв і не мати бульбашок повітря на стінках.

Відразу ж після заповнення фіксують розчинений кисень, для чого в склянку вносять послідовно 1 см³ хлориду (або сульфату) марганцю і 1 см³ лужного розчину калій йодиду (або натрій йодиду). Піпетки з реактивами необхідно опускати до половини висоти склянки.

Після введення реактивів склянку ретельно закривають пробкою, уникаючи попадання бульбашок повітря, і енергійно перемішують осад, що утворився 15-20-кратним перевертанням склянки до рівномірного розподілу його у воді. Потім склянки з зафіксованими пробами переносять

у темне місце для відстоювання. У такому стані їх можна зберігати максимум добу якщо $t < 10^{\circ}\text{C}$, а при вищій температурі не більше 4 годин.

3.2.4 Проведення аналізу

Титрування проб із зафіксованим киснем можна починати тільки після того, як відстоявся осад і буде займати менше половини висоти кисневої склянки. Склянку відкривають, вводять піпеткою 2 см^3 сульфатної кислоти, не торкаючись осаду, і знову закривають. Вміст склянки перемішують до повного розчинення осаду. У такому вигляді пробу можна зберігати в темному місці не більше 1 години.

Вміст склянки кількісно переносять у конічну колбу (обов'язково сполоснути склянку невеликою кількістю профільтрованої морської або дистильованої води і долити її до проби) і титрують стандартним розчином тіосульфату натрію так само, як і при визначенні поправочного коефіцієнта до його нормальності.

3.2.5 Обробка результатів аналізу

Концентрацію кисню обчислюють у $\text{см}^3/\text{дм}^3$ за формулою:

$$[\text{O}_2] = \frac{111,96 \cdot n \cdot K}{V - 2};$$

де n – дійсний відлік бюретки, см^3 ;

K – поправочний коефіцієнт до нормальності розчину тіосульфату натрію;

$V - 2$ – об'єм склянки (дм^3) за вирахуванням 2 см^3 доданих реактивів.

Об'єм кисню необхідно приводити до температури 0°C і тиску 760 мм рт.ст. В «Океанографічних таблицях» наведено значення множника M для кисневих склянок різних об'ємів.

При роботі з однією і тією ж кисневою склянкою доцільно для неї обчислити множник $M = \frac{111,96}{V - 2}$ і результати обчислень звести в таблицю.

Тоді формула ще більше скоротиться:

$$[\text{O}_2] = M \cdot n \cdot k.$$

Для розрахунку у відсотках стану насичення, тобто процентному відношенні знайденої концентрації кисню при певній солоності і температурі *in situ* до максимальної концентрації при тій солоності, температурі і 760 мм рт.ст. :

$$\text{O}_2\% = \frac{\text{O}_2 \cdot 100\%}{\text{O}_2'}$$

де O_2 – знайдена концентрація кисню, $\text{см}^3/\text{дм}^3$;

O_2' – концентрація кисню, розчиненого в морській воді при температурі води *in situ* і солоності $S\text{‰}$.

Маса 1 см^3 кисню дорівнює 1,429 г, тоді $1 \text{ см}^3 O_2$ буде розраховано як відношення $\frac{1,429}{0,016}$, при цьому $[O_2] = 89,3 \text{ мкг-ат/см}^3$. Всі результати обчислень записують в журнал.

3.3 Визначення хлорності і солоності морської води

3.3.1 Значення визначення і принцип методу

Солоність морської води, тобто величина, яка визначає вміст в ній твердих розчинених речовин (солей), поряд з температурою служить в океанографії головною величиною для характеристики водних мас, обчислення елементів морських течій, розподілу морських організмів. Тому точне визначення солоності є важливою задачею при океанографічних дослідженнях.

Найбільш простим і в той же час точним методом визначення солоності морської води є аргентометричний метод (або метод визначення солоності за хлором), прийнятий ще 1902 році Міжнародною радою по вивченню морів і одержав широке поширення при океанографічних дослідженнях.

Принцип методу. На основі численних досліджень сольового складу морської води встановлено, що речовини, які входять до складу солей морської води, знаходяться в строго постійних співвідношеннях. Не дивлячись на те, що сумарний вміст розчинених речовин може змінюватись в морській воді досить в значних межах, співвідношення окремих компонентів його сольового складу залишається практично постійним, за виключенням сильно опріснених вод.

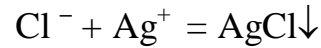
Таким чином, для визначення солоності достатньо точно визначити вміст одного будь якого компонента, щоб шляхом нескладних обчислень знайти величину солоності. Таким компонентом був вибраний хлор ($Cl\text{‰}$), визначення якого можна провести швидко і точно.

Для океанічної води і води морів, які мають добрий водообмін з океаном, співвідношення між хлорністю та солоністю ($S\text{‰}$) визначається наступним співвідношенням:

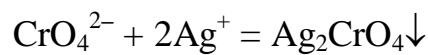
$$S\text{‰} = 0,03 + 1,805 Cl\text{‰}$$

Так як хлорність морської води є вихідною величиною для визначення солоності морської води, то при визначенні хлорності потрібна строга стандартизація з метою одержання точних даних.

Суть методу визначення хлорності полягає в тому, що точно відмірюють пробу морської води (зазвичай 15 см³) і титрують її розчином нітрату аргентуму певної концентрації до припинення утворення білого хлористого осаду аргентуму (AgCl).



Для точного визначення кінця утворення осаду використовують індикатор – розчин хромату калію, який в кількості декількох краплин добавляють до проби, яку титрують. Хромат калію дає з розчином нітрату аргентуму червоно-помаранчевий осад, причому утворення цього осаду відбувається тільки після повного осадження хлору і в момент закінчення осадження хлору рідина, яку титрують, змінює свій колір:



Концентрація розчину нітрату аргентуму для визначення хлорності морської води береться такою, щоб об'єм бюретки, яку використовують для титрування відповідав приблизно хлорності води. Наприклад, якщо титруємо 15 см³ морської води з хлорністю 19,39‰, то відлік бюретки повинен відповідати цій величині, тобто бути близьким до 19,38 ділень бюретки.

Для перевірки титру розчину нітрату аргентуму титрують пробу морської води з точно відомою хлорністю (пробу стандартної морської води). Стандартна або «нормальна» морська вода – це профільтована морська вода, із вмістом хлору 19,38‰, допускається розходження $\pm 0,150$. Вода з такою хлорністю має солоність 35,00‰. Однією із необхідних умов аналізу є ретельне перемішування розчину, який титрують. Для цього використовують електромагнітні мішалки. Принцип дії мішалок заснований на взаємодії двох постійних магнітів, один з яких ведучий – закріплений на валу електромотору, а другий – невеликий циліндричний магніт, який розміщують в розчин, який титрують.

Після перевірки титру розчину нітрату аргентуму приступають до титрування морської води в тих же умовах, що і при титруванні нормальної води. І по кількості розчину нітрату аргентуму, який пішов на титрування нормальної води і титрування проби морської води, хлорністю розраховують за рівнянням:

$$\frac{Cl}{N} = \frac{a \cdot S'}{A \cdot S}$$

Cl – величина хлорності, яку шукають;

N – хлорність нормальної води;

a – відлік бюретки після титрування проби морської води;

S' – питома вага досліджуваної морської води;

A – відлік бюретки після титрування нормальної води;

S – питома вага стандартної води.

Із всіх величин невідомими є **Cl** і **S**. Складені відповідні таблиці для простого обчислення величини хлорності за даними титрування.

3.3.2 *Обладнання, посуд та реактиви*

Посуд та обладнання:

- мішалка магнітна;
- бюретки типу Кнудсена або ГОІНа;
- автоматичні піпетки на 15см³;
- стакан для титрування на 100-150 см³;
- крапельниця для розчину $K_2Cr_2O_7$;
- склянка з притертою пробкою для нормальної води;
- склянка для зливання відпрацьованих проб, які містять іони срібла, ємністю 1дм³.

Посуд, який використовується повинен бути відкаліброваним.

Реактиви:

- *Розчин нітрату срібла:* готують розчиненням 37,1г х.ч. $AgNO_3$ в дистильованій воді в мірній колбі на 1 дм³. Зберігають в темному посуді.
- *Розчин індикатора $K_2Cr_2O_7$ 10%:* готують розчиненням 10г х.ч. хромату калію в 90 см³ дистильованої води.
- *Нормальна морська вода* є основним стандартним розчином для цього методу. Вона представляє собою фільтровану океанічну воду, хлорність якої близька до 19,38 ‰, що відповідає солоності 35,00 ‰. Випускається в запаяних балонах ємністю 250 см³. Перед роботою трубочки балону надрізають напилком та обламують, а нормальну воду переливають в чисту склянку з пришліфованою пробкою.

3.3.3 *Відбір і зберігання проб*

Проби води для хімічного дослідження, як правило, беруть з глибинних горизонтів за допомогою батометра. З поверхні води допускається забір її чистим відром або іншим посудом.

Відбір проб води для визначення хлорності проводиться після того, як будуть взяті проби для визначення рН та розчиненого кисню. Для відбору проб для визначення хлорності використовують склянки з добре підігнаними гумовими пробками. При цьому не слід заповнювати склянку водою до пробки.

3.3.4 Проведення та обробка результатів аналізу

Визначення поправки до титру нітрату срібла. Для цього необхідно встановити тумблер мішалки на «0». В чистий стакан для титрування відміряти автоматичною піпеткою 15 см³ нормальної води. Помістити в стакан для титрування циліндричний магнітик та додати 5 крапель індикатора (10% розчин K₂CrO₄). Перевести тумблер мішалки на ділення 1, 2, 3 та по краплям проводити титрування нітратом срібла до появи червоно-помаранчевого забарвлення. Повторити титрування двічі. Середнє значення із двох вимірів записати та визначити різницю між істинною хлорністю нормальної води (N) і одержаним результатом (A):

$$N - A = \alpha$$

Титрування проби морської води провести аналогічно титруванню нормальної води.

Одержані вимірювання за бюреткою α виправити поправкою k взятою із «Океанологічної таблиці», таблиця № 146:

$$Cl \% = \alpha + k$$

Розрахувати S‰ за відповідною для Чорного моря формулою:

$$S\% = 0,184 + 1,795 Cl \%$$

Заповнити таблиці та зробити висновки:

Дата титрування _____

Таблиця 4 – Результати титрування при визначенні хлорності

Дата і час визначення поправки	Вимірювання			Середнє значення	Поправка бюретки	Виправлений відлік вимірювання	$\alpha = N - A$
	1	2	3				

Таблиця 5 – Результати визначення солоності

№ проби	№ станції	Дата	Горизонт, м	№ склянки	Вимірювання за бюреткою	Поправка за бюреткою	Виправлене вимірювання	Поправка титрування	Cl‰	S‰	t° води	$\rho_{17,5}$	δ_t

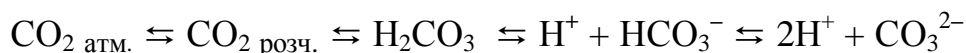
3.4 Визначення кислотності та лужності

3.4.1 Визначення рН морської води

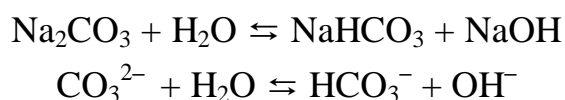
Величина активної реакції іонів водню морської води відноситься до ряду гідрохімічних характеристик, які мають велике та різностороннє значення, тому що визначає практично важливі її властивості. Такими є, наприклад, дія води на бетон, кородуючі властивості, здатність розчиняти донні відкладення та ціла низка інших властивостей. рН є важливою величиною для біологічного життя моря.

Зміни в морях, які спостерігаються при зміні водневого показника викликаються процесами продукування і витрати CO₂, газовим обміном між морем та атмосферою та іншими явищами.

Чиста без домішок вода дисоціює на рівну кількість іонів водню та гідроксид іонів. В природі хімічно чистої води не буває. В залежності від природи розчиненої речовини виникає або кисле, або лужне середовище в природному водному розчині. Якщо вода поглинає вуглекислий газ із атмосфери, утворюється слабка карбонатна кислота і розчин набуває кислую реакцію:



Якщо ж в розчині присутня будь-яка сіль карбонатної кислоти, наприклад, Na₂CO₃, або сіль іншої слабкої кислоти, то цьому випадку буде проходити гідроліз:



В результаті такого процесу розчин буде мати лужну реакцію середовища. Аналогічно слабкій карбонатній кислоті та її солям будуть поводити себе і інші слабкі кислоти і їх солі, що знаходяться в природній воді: силікатна, борна, фосфатна та інші. Але найбільш поширеною у природних водах є карбонатна кислота та її солі. Співвідношення цих речовин в природних водах можуть змінюватися в широких межах. Відповідно з цим будуть змінюватися і інші властивості природних вод.

В практиці морських гідрохімічних досліджень застосовують два методи визначення рН: потенціометричний і колориметричний.

Потенціометричний метод більш об'єктивний і точний.

Колориметричний метод простий і дає точність при виконанні необхідних правил цього методу, не потребує складної апаратури.

Для практичного визначення рН морської води застосовується шкала стандартних буферних розчинів, точна величина рН яких встановлена потенціометричним методом.

Стандартні буферні розчини розливають в пробірки, до них додають індикатор, який викликає різне забарвлення в залежності від величини рН, пробірки запаюють і складають у відповідну скриньку.

Шкали випускають двох видів: шкала для визначення рН морських вод, які готують з додаванням хлориду натрію для створення умов, близьких до морських та для прісних вод.

3.4.1.1 Обладнання, посуд та реактиви

Посуд та обладнання:

- рН-метр з набором вимірювальних електродів;
- колба мірна на 1 дм³;
- склянки з притертими пробками гумовими для відбору проб;
- склянки для стандартних буферних розчинів;
- стакан хімічний на 50см³ для вимірювальних електродів.

Розчини:

- *стандартні буферні розчини* з рН 1,68; 3,56; 4,01; 6,86; 9,18; 12,45 для калібрування скляного електрода готують із фіксаналів на дистильованій воді;
- *розчин хлориду калію (KCl)* насичений при 25°C готують розчиненням солі в дистильованій воді до появи надлишку кількості осаду;
- *розчин хлоридної кислоти (HCl) 0,1н* готують із фіксаналу в мірній колбі на 1 дм³.

3.4.1.2 Відбір проб та хід визначення

Досліджувану воду після підняття батометра та відбору проб на кисень, наливають до мітки в спеціальні пробірки, які додаються до стандартної шкали. Потім в пробірку додають вказану в паспорті кількість індикатора, пробірку закривають пробкою і перемішують шляхом перевертання, але **не можна збовтувати**. Всі операції слід проводити як можна скоріше, щоб зміна температури не вплинула на визначення.

Виймають дві пробірки, що підходять за кольором і порівнюють із забарвленням проби та підбирають відповідне їй значення рН. Знайдене значення рН записують в журнал. Одночасно записують в журнал температуру шкали за термометром, що знаходиться в пробірці з водою в одному із гнізд шкали, температуру проби води в момент визначення рН і температуру проби в момент відбору. Для повної обробки досліджуваного значення рН потрібно знати і солоність досліджуваної проби води. Для обробки значень рН вводять температурні і сольові поправки.

В міжнародній океанографічній практиці прийнято виправлення на температуру і солоність та рН виражають двома способами:

рН_Б – значення рН, приведені до температури буферного розчину (18°) і температури води, приведеної до температури в момент відбору, з

введенням сольових поправок. Ця форма вираження прийнята міжнародною радою по вивченню морів і запропонована К.Бухом.

pH_C – значення рН, приведенне до температури 0° з поправкою на солоність:

$$pH_B = pH_{\text{спост}} + \Delta pH_S + \Delta pH_t + \alpha (t_B - t_w^1) + \gamma(t_w^1 - t_w) \quad (1)$$

$$pH_C = pH_B + \gamma t_w \quad (2)$$

де $pH_{\text{спост}}$ – безпосереднє значення, яке спостерігають за шкалою;

ΔpH_t – поправка для приведення значень шкали рН до 18°С;

ΔpH_S – сольова поправка;

$\alpha (t_B - t_w^1)$ – поправка на різницю температури буферних розчинів і проби в момент визначення рН;

α – температурний коефіцієнт зміни рН морської води відповідно зміні константи дисоціації індикатора (для крезолового червоного $\alpha = + 0,009$, для тимолового синього $\alpha = + 0,008$);

$\gamma(t_w^1 - t_w)$ – поправка на різницю температур в момент визначення рН і в момент взяття проби;

γ – температурний коефіцієнт зміни рН відповідно зміні дисоціації води та карбонатної кислоти.

Таблиця 6 – Поправка для приведення значень рН шкали до 18°С (ΔpH_t)

0°С буфера	рН спостережень									
	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6
0	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,10	0,11	0,18	0,15	0,16
2	0,04	0,04	0,05	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11	0,13	0,14
4	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,09	0,09	0,10	0,11	0,12
6	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,07	0,08	0,09	0,10
8	0,03	0,03	0,03	0,04	0,05	0,06	0,06	0,07	0,08	0,08
10	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,06
12	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,04	0,04	0,04	0,05
14	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
16	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02
18	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
20	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
22	-0,01	-0,01	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03
24	-0,02	-0,02	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04
26	-0,03	-0,03	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,05
28	-0,03	-0,04	-0,04	-0,04	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,06	-0,06
30	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,06	-0,06	-0,07	-0,07	-0,07	-0,08

Таблиця 7 – Поправка на різницю температур буферних розчинів і проби морської води в момент визначення рН α ($t_b - t_w^1$) для крезолового червоного та для тимолового синього

$t_b - t_w^1$	<i>Крезоловий червоний</i>	<i>Тимоловий синій</i>	$t_b - t_w^1$	<i>Крезоловий червоний</i>	<i>Тимоловий синій</i>
1	0,01	0,01	14	0,13	0,11
2	0,02	0,02	15	0,14	0,12
3	0,03	0,02	16	0,14	0,13
4	0,04	0,03	17	0,15	0,14
5	0,04	0,04	18	0,16	0,14
6	0,05	0,05	19	0,17	0,15
7	0,06	0,06	20	0,18	0,16
8	0,07	0,06	21	0,19	0,17
9	0,08	0,07	22	0,20	0,18
10	0,09	0,08	23	0,21	0,18
11	0,10	0,09	24	0,22	0,19
12	0,11	0,10	25	0,22	0,20
13	0,12	0,10			

Таблиця 8 – Поправка на різницю температур морської води в момент визначення рН і в момент взяття проби γ ($t_w^1 - t_w$)

$t_w^1 - t_w$	рН										
	7,6	7,7	7,8	7,9	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6
1	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
2	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
3	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
4	0,03	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04	0,05	0,05
5	0,04	0,04	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06
6	0,05	0,05	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07
7	0,06	0,06	0,07	0,07	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08
8	0,07	0,07	0,07	0,08	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10
9	0,08	0,08	0,08	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,10	0,11
10	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12
11	0,09	0,10	0,10	0,11	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13
12	0,10	0,11	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,13	0,14	0,14	0,14
13	0,11	0,12	0,12	0,12	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16
14	0,12	0,13	0,13	0,13	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17
15	0,13	0,14	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,17	0,18
16	0,14	0,14	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19
17	0,15	0,15	0,16	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20
18	0,15	0,16	0,17	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22
19	0,16	0,17	0,18	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23
20	0,17	0,18	0,19	0,19	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,23	0,24
21	0,18	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25
22	0,19	0,20	0,20	0,21	0,22	0,23	0,23	0,24	0,25	0,26	0,26
23	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23	0,24	0,24	0,25	0,26	0,27	0,28
24	0,21	0,22	0,22	0,23	0,24	0,25	0,25	0,26	0,27	0,28	0,29
25	0,22	0,22	0,23	0,24	0,25	0,26	0,26	0,28	0,28	0,29	0,30

Таблиця 9 – Величина γ для різних значень рН

рН	γ	рН	γ
7,6	0,0086	8,2	0,0106
7,7	0,0090	8,3	0,0110
7,8	0,0093	8,4	0,0113
7,9	0,0096	8,5	0,0116
8,0	0,0100	8,6	0,0120
8,1	0,0103		

3.4.1.3 Проведення аналізу

1. Підготувати шкалу до роботи, перевірити її комплектність.
2. Сполоснути пробірку два – три рази досліджуваною водою і заповнити до мітки.
3. Долити до проби води кількість індикатора, яка зазначена в паспорті шкали.
4. Перемішати обережно вміст в пробірці двократним перевертанням її.
5. Вибрати дві пробірки із шкали, що підходять за кольором до досліджуваної проби в компараторі або білому листку паперу, провести визначення $\text{pH}_{\text{досл.}}$.
6. Записати в журнал $\text{pH}_{\text{досл.}}$, $t_{\text{в}}$, t_{w} , t_{w}^1 , провести обробку результатів за формулами 1 і 2.

3.4.1.4 Електрометричний метод визначення

Стандартизація приладу: перед початком роботи рН-метр налаштовують за стандартними буферними розчинами у відповідності до інструкції приладу. В подальшому перед початком кожної серії визначення рН прилад перевіряють за стандартними буферними розчинами з $\text{pH} = 6,86$ та $\text{pH} = 9,1$. Обов'язковою умовою є необхідність приведення стандартизації приладу при температурі, яка рівна або близька до температури визначення проби. Різниця температур не повинна перевищувати 1°C .

Вимірювання рН слід проводити при постійній температурі. Для цього в стакан з досліджуваною пробєю води поміщають термометр і слідкують за показником до досягнення температури в приміщенні. Електроди перед роботою промивають дистильованою водою і насухо протирають фільтрувальним папером, ополіскують пробєю води. Вставляють електроди і вичікують до встановлення постійного значення на табло приладу. Після вимірювання рН, дійсне значення розраховують за вказаною формулою при колориметричному визначенні рН.

3.4.2 Визначення лужності морської води

Під *лужністю* в морській гідрохімії розуміють надлишок сильних основ (в еквівалентному вираженні) над сильними кислотами, які містяться в морській воді. Цей надлишок сильних основ еквівалентний концентрації іонів слабких кислот, що знаходяться в морській воді: карбонатної, борної, фосфатної. Так, як вміст іонів останніх двох кислот незначний, то лужність морської води відносять за рахунок солей карбонатної кислоти.

Формою вираження величини лужності є вираження в міліграм-еквівалентах на 1дм^3 води. Крім абсолютної величини лужності (Alk), в океанографічній практиці часто користуються лужними коефіцієнтами $(\text{Alk}/\text{S}\%) \cdot 10^4$ – лужно-солоним і $(\text{Alk}/\text{Cl}\%) \cdot 10^4$ – лужно-хлорним, де величина лужності виражається в мг-екв, а солоність і хлорність в промілях.

Величина лужності змінюється тільки із зміною солоності, тобто лужний коефіцієнт $(\text{Alk}/\text{S}\%) \cdot 10^4$ залишається постійним.

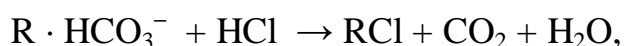
В морських водах концентрації важливих аніонів підкоряються наступній кількісній характеристиці: $\text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HCO}_3^-$, причому вміст карбонатних іонів для води океану і спряжених з ним морями становить тільки 0,20% від загального сольового складу. Для вод материкового стоку існують інші кількісні характеристики: $\text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$, і середнє значення карбонатних іонів в материковому стоці (для всіх великих річок земної кулі) складає 35,12% від загального солемісту.

Вторгнення в море прісних вод стоку, багатих карбонатами, буде з однієї сторони викликати пониження солоності, а з іншої, змінювати абсолютне і відносне значення величини лужності, характерних для відкритого моря. Ці зміни будуть тим більші, чим інтенсивніша дія материкового стоку.

Так, наприклад для Балтійського моря, яке має хороший водообмін з океаном, Alk складає 2,38 мг-екв і $\text{Alk}/\text{Cl}\% \cdot 10^4 = 1230$, то для сильно опрісненого Азовського моря величина лужності коливається від 2,629 до 3,018 мг-екв і лужно-хлорний коефіцієнт $\text{Alk}/\text{Cl}\% \cdot 10^4$ – від 3808 до 4717.

Ці зміни лужних коефіцієнтів дозволяють відрізнити опріснення моря, яке викликане атмосферними опадами або таненням льоду; опади і танення льоду понижують солоність, але не змінюють величин лужних коефіцієнтів. Величини лужності з величинами активної реакції (pH) слугують для розрахунків форм карбонатної кислоти, яка міститься в морі, і для розрахунків балансу карбонатної кислоти в морі.

Принцип методу заснований на прямому титруванні проби морської води розчином хлоридної кислоти (ацидометричний метод).



де R – катіон металу, HCO_3^- – іон гідрокарбонату.

Для видалення вуглекислого газу, що виділяється, титрування ведуть при пропусканні крізь воду, яку титрують, потоку повітря. Кінець реакції визначають за допомогою кольорового індикатора (метилового червоного і метилового блакитного), забарвлення якого змінюється при значенні рН біля 5,4.

3.4.2.1 Обладнання, посуд та реактив

Обладнання та посуд:

- Мікробюретка на 10см³ з поділками через 0,01см³;
- Піпетки на 20, 25, 100 см³;
- Крапельниця для індикатора;
- Колби мірні калібровані на 0,25; 0,5 та 1,0 дм³;
- Бюкс для зберігання тетраборату натрію;
- Пробірки скляні;
- Колби конічні на 250 см³.

Реактиви:

- *Тетраборат натрію (кристалогідрат) Na₂B₄O₇·10H₂O.* Двічі перекристалізують сіль із розчину, для цього 25г солі розчиняють у воді не вище 50°C об'ємом 100см³, фільтрують та охолоджують і зливають розчин з кристалів. Кристали сушать між листами фільтрувального паперу, потім їх розтирають у порошок у ступці. Зберігають сіль у бюксі з добре притертою пробкою. Для розчину беруть 0,9536г подрібненої солі і розчиняють в колбі на 250см³ в дистильованій воді.
- *Розчин хлоридної кислоти 0,1н* готують із фіксанала в мірній колбі на 1дм³;
- *Розчин хлоридної кислоти 0,02н* готують розчиненням 100 см³ 0,1н хлоридної кислоти в мірній колбі на 0,5 дм³ і доведенням до мітки дистильованою водою.
- *Змішаний індикатор:* 0,160г індикатора метилового червоного (метилрот) розтирають з 5,9 см³ 0,1н розчину NaOH. Додають етанолу до об'єму 100см³. до отриманого розчину додають 24 см³ 0,1% спиртового розчину метиленового синього, який готують розчиненням 0,1г сухої метиленової сині в 100 см³ етанолу (96%). Правильно виготовлений індикатор повинен мати зелено-буре забарвлення.
- *Розчин метилоранжу 1%* готують розчиненням 1г індикатора в 100 см³ дистильованої води.
- *Розчин фенолфталеїну 0,5%* готують розчиненням 0,5г індикатора в 100 см³ 60-90% етилового спирту.

3.4.2.2 Відбір проб і їх зберігання

Для відбору проб на лужність рекомендуються склянки із темного скла, що були у використанні, тому що нове скло може дещо збільшити вміст лугів в пробі. Ретельно вимиті і оброблені гарячою парою склянки зберігають до використання заповненими морською водою. Безпосередньо перед відбором проб води для визначення лужності воду, що знаходиться в склянці виливають, склянку ополіскують водою з батометра і заповнюють водою. Лужність визначають, по можливості, відразу після взяття проб. Якщо неможливо це виконати, то склянки із темного скла закривають корками, які парафінують або обгортають поліетиленовою плівкою.

3.4.2.3 Проведення аналізу

1. Підготувати посуд:

- а) мікробюретки на 10 см³,
- б) крапельниці для індикатора,
- в) піпетки ємністю 20, 10, 1 см³ – бажано автоматичні,
- г) посуд для титрування,
- д) трубка з натронним вапном з грушею –пультверизатором.

2. Встановити титр розчину хлоридної кислоти HCl:

- а) в посуд для титрування відміряють 10 см³ 0,01н розчину тетраборату натрію Na₂B₄O₇·10H₂O
- б) додати 8 крапель змішаного індикатора, при цьому проба забарвлюється в зелений колір,
- в) продути пробу на протязі 5 хвилин повітрям, яке пропущене крізь натронне вапно, потім титрувати 0,01н HCl при постійному продуванні до появи слабо рожевого кольору,
- г) протягом 3 хвилин, продуваючи повітря, слідкувати за забарвленням, якщо розчин знову став зеленим, до титрувати рідину до появи стійкого рожевого забарвлення,
- д) відтитрувати паралельну пробу,
- е) за середнім результатом титрування визначити поправочний коефіцієнт кислоти K_к:

$$K_k = \frac{V_T}{V_k}$$

де V_т – об'єм тетраборату,

V_к – об'єм хлоридної кислоти, яку витратили на титрування.

3. Відтитрувати пробу морської води:

- а) налити в склянку для титрування 20 см³ морської води,
- б) додати 8 крапель індикатора,

- в) титрування проводити так як і при визначенні поправочного коефіцієнту хлоридної кислоти,
 г) зробити обчислення лужності (мг-екв/дм³):

$$\text{Alk} = \frac{a \cdot N_{\text{к}} \cdot K_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}}, \quad \text{або} \quad \text{Alk} = \frac{a \cdot 0,02K_{\text{к}} \cdot 1000}{V_{\text{пр}}},$$

де **a** – виправлений відлік за бюреткою;

V_{пр} – об'єм проби, см³;

N_к і **K_к** нормальність і коефіцієнт розчину хлоридної кислоти:

$$K_1 = \frac{\text{Alk} \cdot 10^4}{S\%}$$

$$K_2 = \frac{\text{Alk} \cdot 10^4}{\text{Cl}\%}$$

де **K₁** і **K₂** – лужно-солоносний і лужно-хлорний коефіцієнти,
S%, **Cl%** – солоність і хлорність.

4. Заповнити таблицю результатів визначення

Таблиця 10 – Результати визначення лужності води

№ п/п	№ станції	дата	горизонт	№ проби	об'єм піпетки	поправка	істинний об'єм піпетки	витрата HCl			K(HCl)	лужність, мг-екв	Cl%	S%	$\frac{\text{Alk} \cdot 10^4}{\text{Cl}\%}$	$\frac{\text{Alk} \cdot 10^4}{\text{Cl}\%}$
								відлік за бюреткою.	поправка	істинний об'єм						

3.5 Визначення твердості морської води

Під **твердістю** розуміють властивості природних вод, обумовленої наявністю в ній розчинених солей двовалентних металів, в основному Ca²⁺ і Mg²⁺.

Води річок і підземних джерел, омивають на своєму шляху поверхні гірські породи і виносять з собою в моря і океани різні солі. Іони кальцію і магнію є важливими компонентами сольового складу природних вод, особливо прісних. В залежності від того, який аніон зв'язаний з Ca²⁺ і Mg²⁺

розрізняють два види твердості води: **карбонатна** (тимчасова) і **некарбонатна** (постійна).

Загальна твердість характеризується загальним вмістом солей кальцію та магнію. Карбонатна твердість (T_K) характеризується кількістю іонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , еквівалентним HCO_3^- та CO_3^{2-} .

Некарбонатна твердість (T_H) визначається кількістю Ca^{2+} і Mg^{2+} еквівалентним всім іншим аніонам. Цю твердість ще називають кінцевою твердістю.

$$T_3 = T_K + T_H, \text{ мг-екв/дм}^3$$

3.5.1 Визначення карбонатної твердості

Метод заснований на витісненні сильною кислотою слабкої карбонатної кислоти з наступним виділенням вуглекислого газу (CO_2):



3.5.1.1 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- Бюретка для розчину хлоридної кислоти на 25 см^3 ;
- Піпетки на 100 см^3 ;
- Крапельниця для індикатора;
- Конічні колби для титрування на 250 або 500 см^3 .

Реактиви:

- Розчин хлоридної кислоти $0,1N$ готують із фіксанала в мірній колбі на 1 дм^3 ;
- Розчин метилоранжу $0,05\%$ готують розчиненням $0,05 \text{ г}$ індикатора в 100 см^3 гарячої дистильованої води. Після охолодження розчин фільтрують.

3.5.1.2 Проведення аналізу та обробка результатів

- 1) Підготувати необхідний посуд для роботи.
- 2) Провести обробку проби:
 - a) в колбу для титрування відміряти піпеткою 100 см^3 досліджуваної води,
 - b) додати 2-3 краплі індикатора метилоранжу,
 - c) титрувати розчином хлоридної кислоти до переходу жовтого забарвлення в рожеве.
- 3) Провести розрахунки:

$$T_K = \frac{V_K \cdot N_K \cdot 1000}{V_{np}}$$

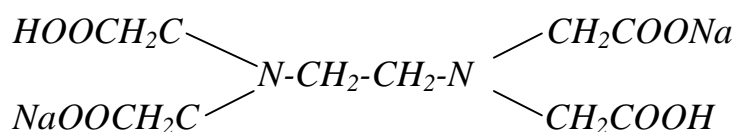
де T_K – карбонатна твердість в мг-екв/дм³;

V_k і N_k – об'єм (см^3) і нормальність (моль/ дм^3) розчину хлоридної кислоти, які пішли на титрування;

$V_{\text{пр}}$ – об'єм досліджуваної води, (см^3).

3.5.2 Комплексометричне визначення загальної твердості

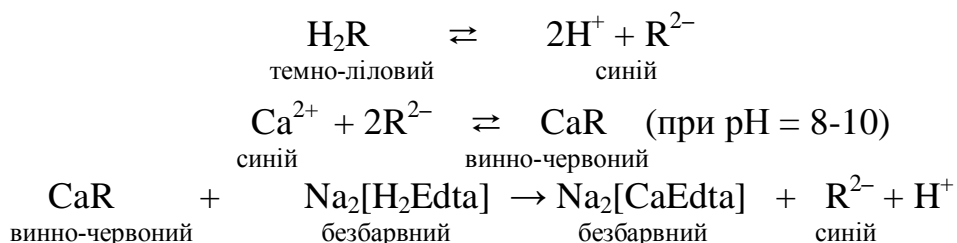
Комплексонометрія одержала досить широке застосування в аналітичній практиці. Комплексонами є, наприклад, амінополікарбоніві кислоти та їх солі. Трилон Б – це двозаміщена натрієва сіль етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА):



Як і інші комплексонометричні речовини, трилон Б утворює досить міцні розчинні комплексні солі з багатьма металами. При цьому метал заміщує атоми водню карбоксильних груп і зв'язується координаційним зв'язком з атомами нітрогену. Ці реакції йдуть в лужному середовищі, найбільш сприятливим є слабо лужне середовище з $\text{pH} = 8$, яке створюється амонійною буферною сумішшю NH_4OH і NH_4Cl .

Для визначення твердості води цим методом пробу води підлюговують амонійною буферною сумішшю і титрують розчином трилону Б.

В якості індикатора застосовують зазвичай «еріохром чорний Т», який дає з іонами Ca^{2+} і Mg^{2+} розчинні комплекси винно-червоного кольору. Ці комплекси менш стійкі, ніж комплекси тих же металів з трилоном Б. Тому комплекс з еріохромом чорним руйнується і утворюється більш стійкий комплекс з трилоном Б, при цьому винно-червоний колір змінюється на синій, в результаті накопичення в розчині аніонів індикатора.



При твердості води вище 20 мг-екв/дм^3 можна проводити титрування проби води розчином $0,1\text{н}$ трилоном Б, від 20 до $0,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ – $0,05\text{н}$ розчином трилону Б і при твердості нижче $0,5 \text{ мг-екв/дм}^3$ застосовують $0,01\text{н}$ розчин.

3.5.2.1 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- Бюретка для розчину трилона Б на 25 або 50 см³;
- Піпетки ємністю 5 та 20 см³;
- Мірний циліндр ємністю 100 або 250 см³;
- Крапельниця для індикатора;
- Колби конічні для титрування на 250 або 500 см³.

Реактиви:

- *Розчин трилону Б* 0,1н готують із фіксанала в мірній колбі на 1дм³. Розчини концентрацією 0,05н та 0,01н готують розведенням основного розчину 0,1н.
- *Буферний розчин*: 20г хімічно чистого NH_4Cl розчиняють у дистильованій воді, додають 100 см³ концентрованого розчину NH_4OH і доводять дистильованою водою об'єм до 1 дм³.
- *Розчин індикатора хромоген чорного Е1=00*: 0,5г хімічно чистого препарату розчиняють в 10 см³ буферного розчину і доводять до 100 см³ етиловим спиртом або 0,5 г хромогену чорного ретельно розтирають в фарфоровій ступці з 50 г хлориду натрію.

Окрім хромоген чорного Е1=00 можна застосовувати і інші оксинітрофарбники, наприклад, кислотний хром синій-чорний. Дуже добрий індикатор, що має майже такі ж кольори переходу, є еріохром чорний.

3.5.2.2 Проведення аналізу та обробка результатів

1. Підготувати посуд необхідний для роботи.
2. Провести титрування:
 - а) до 20 см³ досліджуваної води в колбу для титрування додати 80 см³ дистильованої води, 5 см³ буферного розчину, 5-6 крапель індикатора;
 - б) повільно титрують розчином трилону Б, добре перемішуючи до зміни забарвлення розчину від винно-червоного до синього.
3. Провести розрахунки:

$$T_3 = \frac{V_{тр} \cdot N_{тр} \cdot 1000}{V_{пр}},$$

де $V_{тр}$ – об'єм трилону Б, який пішов на титрування, см³;
 $N_{тр}$ – нормальність трилону, моль/дм³;
 $V_{пр}$ – об'єм досліджуваної води, см³.

3.6 Визначення окиснюваності морської води (перманганатна окиснюваність в нейтральному середовищі)

В морях та інших водоймах спостерігається повне зникнення розчиненого у воді кисню. Гострий дефіцит кисню веде до масової загибелі організмів, що заселяють водойму, до заморів, появи сірководню, розвитку хвороботворних бактерій та інших небажаних явищ, причиною яких є наявність у водоймах легко окиснюваних речовин, головним чином органічного походження.

Походження органічних речовин має різний характер. Головним джерелом утворення легко окиснюваних речовин є поступовий розклад органічних залишків водних тварин та рослин: екскрементів, відмерлих організмів. Дуже важливим джерелом появи органічних речовин в морських водах є береговий стік. Річкові води, гірські породи, дренажні ґрунти вимивають мінеральні і органічні речовини, що містяться в них, проступають в гирла річок, а потім в море і розповсюджуються на великі відстані. І третім джерелом надходження легко окиснюваних речовин є скид в прибережні ділянки морів побутових і промислових стічних вод. Підприємства рибопереробної, паперової, нафтової та інших галузей господарства скидають в прибережні райони моря промислові води, які містять значні кількості легко окиснюваних органічних речовин. Забруднення вод скидом побутових і промислових стічних вод обумовлюють антисанітарний стан бухт, пляжів, замори риб та іншої фауни в прибережній зоні.

Присутність в морських водах різних за складом і по здатності окислення органічних речовин приводить до того, що задача експериментального їх визначення дуже складна. Практично про присутність у воді органічних речовин і споживання ними розчиненого кисню на окислення можна судити за перманганатною окиснюваністю.

Під **окиснюваністю** розуміють кількість мг кисню, який затрачений на окислення органічних речовин, що містяться в літрі природної води.

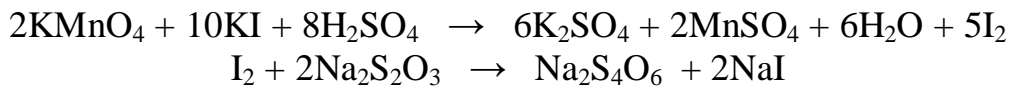
В якості окисника в даному методі застосовують розчин KMnO_4 . Окислювальна здатність цього розчину залежить від умов протікання реакції і відновлені форми можуть бути різними:



Оптимальні умови для окиснення перманганатом створюються в кислому середовищі. Але в кислому середовищі в присутності великої кількості хлоридів створюються умови для окиснення іонів хлориду до елементарного хлору, це може внести значну помилку до результатів аналізу. Тому в водах, що містять більше 0,3 г/кг хлоридів, визначення окиснюваності проводять в нейтральному середовищі. Наприклад:



В результаті цієї реакції відбувається знебарвлення перманганату внаслідок відновлення його і появи бурого помутніння за рахунок утворення нерозчинного оксиду марганцю. Проба морської води обробляється при кипінні з надлишком розчину KMnO_4 в нейтральному середовищі. Після 10-хвилинного кипіння залишок перманганату руйнують йодидом калію в кислому середовищі, потім йод, який виділився титрують розчином тіосульфату натрію:



Титрування проводять в присутності крохмалю. Йод забарвлює розчин в жовтий колір, зникнення жовтого забарвлення вловити досить важко, тому кінець реакції визначають за крохмалем, який утворює з йодом адсорбційну сполуку синього кольору. Додавати крохмаль треба тільки тоді, коли забарвлення йоду буде зовсім слабким.

Таким чином, методика визначення окиснюваності морської води включає до себе перманганатний і йодометричний методи. Кількість перманганату, витрачена на окислення органічних речовин в пробі води еквівалентна різниці об'єму тіосульфату, який пішов на титрування йоду, виділеного перманганатом в пробі, що не містить органічних речовин і об'єму тіосульфату, витраченого на обробку цієї проби, що містить органічні речовини.

3.6.1 Відбір і зберігання проб

Для відбору проб на окиснюваність готують склянки, добре вилужені з гумовими пробками. Перед відбором склянки двічі ополіскують досліджуваною водою. Аналіз необхідно проводити протягом доби, щоб уникнути похибки за рахунок окиснення і розкладу органічних речовин в пробі.

3.6.2 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- мірна колба на 200см^3 для приготування розчину KMnO_4 ;
- бюретка для розчину тіосульфату;
- піпетки ємністю – 100, 50, 10, 1 см^3 ;
- колби конічні для титрування;
- насадка-холодильник для закривання проб при кипінні, за відсутності їх можна використати невеликі лійки;
- електроплитка.

Реактиви:

- Розчин перманганату калію 0,02н: розчиняють у 1 дм^3 0,64г марганцевокислого калія. Розчин перед вживанням відстоюють у

темному місці протягом 10 днів, обережно зливають сифоном з випавшого темного осаду в посуд, який призначено для його зберігання. Розчин зберігають в темному посуді.

- *Розчин сірчаної кислоти (1:3)*: готують змішуванням 25 см³ хімічно чистої сірчаної кислоти ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) та 75 см³ дистильованої води (**не навпаки!**).
- *Розчин крохмалю 0,5%* готують як на розчинений кисень.
- *Кристалічний калій йодид*: перевірений на чистоту препарат зважують на технохімічних терезах наважками 0,5г.
- *Розчин тіосульфата натрія 0,02н* готують як на розчинений кисень. Титр визначається так само.

3.6.3 Проведення аналізу та обробка результатів

1. Підготувати посуд необхідний для роботи.
2. Приготувати 200 см³ 0,02н розчину перманганату калію, виходячи з того, що реакція буде йти в кислому середовищі за формулою:

$$P = M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) \cdot N \cdot V,$$

де P – необхідна наважка, г;

$M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4)$ – молярна маса еквівалента KMnO_4 ,

$$M_{\text{екв}}(\text{KMnO}_4) = \frac{M(\text{KMnO}_4)}{5}$$

N – нормальність розчину, моль/дм³;

V – об'єм розчину в дм³.

3. Визначити відповідність розчинів тіосульфату і перманганату:

В конічну колбу для титрування внести 0,5г кристалічного KI, 100см³ дистильованої води і 2см³ розчину H_2SO_4 (1:3). Потім додати 10 см³ 0,02н розчину перманганату калію. Йод, що виділився титрують 0,02н розчином $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до світло жовтого забарвлення, потім вносять крохмаль і продовжують титрувати до зникнення синього забарвлення. Кількість витраченого розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ записати.

4. Обробити пробу:

а) в конічну колбу відміряти 100см³ досліджуваної води і 10 см³ 0,02н розчину KMnO_4 ;

б) кип'ятити пробу 10 хвилин від початку кипіння, закривши її насадкою або лійкою (після кипіння проба повинна залишитися фіолетовою);

в) охолодити пробу до кімнатної температури;

г) в охолоджену пробу внести 0,5 г KI, 5 см³ H_2SO_4 (1:3), перемішати вміст колби круговими рухами,

д) негайно відтитрувати йод, який виділився тіосульфатом натрію до світло-жовтого забарвлення, додати 1 см³ розчину 0,5% розчину

крохмалю і дотитрувати до зникнення темно-синього забарвлення. Об'єм витраченого розчину тіосульфату записати. Якщо при кипінні або після охолодження проба набуває бурого кольору, це свідчить про повний розклад перманганату калію, всю роботу треба почати знову. Але досліджувана вода береться в меншій кількості (50 см³) і до 100 см³ доводиться дистильованою водою.

5. Обчислити результати:

$$\text{мгО/дм}^3 = \frac{8 \cdot (V_T - V_T^1) \cdot N_T \cdot K_T \cdot 1000}{V_{пр}}$$

де 8 – еквівалент кисню,

V_T – кількість тіосульфату натрію, витраченого на титрування проби, що не містить органічних речовин, см³;

V_T^1 – кількість тіосульфату, витраченого на титрування досліджуваної проби морської води, см³;

N_T – нормальність тіосульфату, моль/дм³;

K_T – поправка нормальності тіосульфату,

$V_{пр}$ – об'єм досліджуваної проби води, см³.

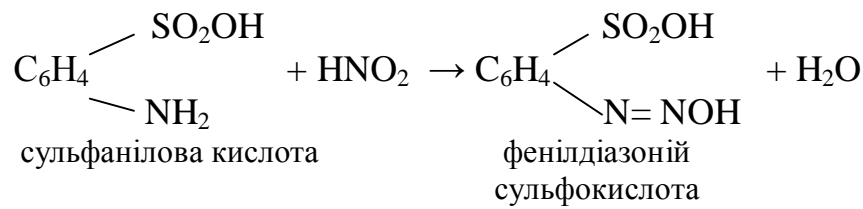
6. Заповнити таблицю:

Таблиця 11 – Результати дослідження окиснюваності морської води

дата	№ станції	горизонт	дата і час визначення	№ проби	№ колби	об'єм проби	час кипіння	час охолодження	кількість KMnO_4 , в пробі	витрага $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на титрування	відлік $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ за бюреткою	поправка	виправлений відлік	різниця	окиснюваність

3.7 Визначення вмісту нітритів у морській воді

При визначенні нітритів-іонів NO_2^- в більшості випадків користуються методом Грісса із змінами внесеними до нього Ілосваєм доповнень (метод Грісса-Ілосвая). Принцип методу заснований на властивості діазотованої у присутності нітритів сульфанілової кислоти утворювати з α -нафтиламіном в оцтовокислому середовищі забарвлену в червоний колір азофарбу, з дуже високою кольоровістю. Реакція утворення азофарби протікає у дві фази. Спочатку при дії азотистої кислоти на сульфанілову кислоту утворюється діазосполука – фенілдіазонійсульфо-кислота:



Ця реакція є однією з найбільш чутливих колориметричних реакцій; вона дає можливість визначити мінімальну кількість нітритів до часток міліграма на 1 дм³ води. Метод досить простий і зручний для застосування його на судні в експедиційних умовах.

Так як нітрити присутні в морській воді не завжди, рекомендується перед кількісним визначенням нітритів провести якісну пробу на їх присутність. Для цього в чисту і полоснуту кілька разів досліджуваної водою пробірку вливають 10 см³ проби і 1 см³ реактиву приготованого для визначення нітритів і нагрівають до 70-80°C. Забарвлення, яке з'явилося, через 10 хв порівнюють на білому фоні з такою ж кількістю досліджуваної води в іншій пробірці без реактиву.

При наявності нітритів у пробірці з реактивом з'являється рожеве забарвлення, інтенсивність якого вказує на кількість нітритів, що містяться у воді. Якщо досліджувана вода має природне забарвлення, то її рекомендується компенсувати світлофільтрами, які розміщують під дном циліндра із стандартом в проведенні колориметрування проб.

3.7.1 Відбір та зберігання проб

Проби морської води на визначення нітритів беруть з батометра в склянки або безпосередньо в циліндри Несслера на 100 см³ або мірні колби. Якщо немає циліндрів Несслера, проби води наливають у колбочки на 100 см³. Колбочки вибирають з низько нанесеною міткою, щоб зверху взятої води можна було вмістити ще 5 см³ рідини і перемішати. Номери склянок записують у журнал. Проби води залишають стояти деякий час до прийняття ними температури лабораторії. При зберіганні і при подальшому визначенні нітритів проби води, а також стандартні розчини повинні бути прикриті притертими або каучуковими пробками, щоб уникнути окиснення нітритів киснем повітря або внесення оксидів азоту ззовні. Визначення нітритів на увазі їх крайньої нестійкості необхідно проводити не пізніше декількох годин (3-4) після відбору проб.

3.7.2 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- Фотоелектроколориметр або спектрофотометр;
- Мікробюретка на 1 см³;
- Колби мірна з притертими пробками на 200 та 1000 см³;
- Циліндри мірні на 25, 50 та 1000 см³;

- Піпетки градуйовані на 1, 2, 5 та 10 см³.

Реактиви:

- *Розчин натрія нітриту (основний стандартний розчин):* 0,4927г двічі перекристалізованої та висушеної при 110°C солі розчиняють дистильованою водою у мірній колбі на 1 дм³. Для зберігання додають 2 см³ хлороформу до загального об'єму 1 дм³. Розчин стійкий протягом 6 місяців. 1 см³ основного стандартного розчину містить 0,1 мг нітратного азоту.
- *Робочий розчин натрія нітриту* готують розбавленням в 100 разів основного стандартного розчину в день проведення аналізу.
- *Реактив Гресса-Ілосвая* – останній час використовують сухий розтертий порошок.

3.7.3 Проведення аналізу та обробка результатів

Якщо проби були взяті у склянки, то спочатку розливають воду для аналізу в циліндри Несслера або мірні колби на 100 см³ і потім готують стандарт. Щоб не вводити поправок на солоність, стандартні розчини рекомендується готувати на поверхневій морській воді. Остання зазвичай не містить, навіть слідів нітритів («безнітритна вода»).

Для приготування стандартів в циліндри Несслера (якщо їх достатньо) або в мірні колби на 100 см³ відмірюють мікропіпеткою послідовно 0,05; 0,10; 0,25; 0,50 і 0,75 см³ і т.д. робочого стандартного розчину і доливають до мітки морською «безнітритною» водою. Отримані стандартні розчини будуть мати концентрацію відповідно 0,5; 1,0; 2,5; 5,0 і 7,5 мкг/дм³ і т.д. Після того, як проби і стандарти стануть однакові за температурою, до них обережно додають на кінчику шпателя реактиву Гресса, перемішують, перевертають і залишають стояти протягом однієї години для розвитку забарвлення. За наявності нітритів з'являється рожеве забарвлення, інтенсивність якого залежить від вмісту нітритів. Дотримання умов однакової температури проб і стандартів має важливе значення, так як температура впливає на розвиток забарвлення.

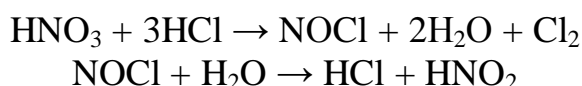
Визначення нітритів проводять за допомогою фотоколориметра у кюветі довжиною 50 або 100 мм із світлофільтром з довжиною хвилі 540 нм. Вимірюють оптичну густину кожного розчину і будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації.

До 100 см³ проби води в мірні колби або циліндри Несслера додають на кінчику шпателя реактив Гресса-Ілосвая, обережно перемішують і через 45-60 хвилин вимірюють оптичну густину кожної проби. За допомогою калібрувального графіку визначають концентрацію нітритного азоту (мкг/дм³) в досліджуваній пробі морської води.

Отримані дані записують до таблиці результатів у щоденник практики.

3.8 Визначення вмісту нітратів у морській воді

Визначення нітратів – іонів NO_3^- в морській воді проводять дифеніламіновим методом. В основі його лежить окиснення нітратами дифеніламіну в кислому середовищі. В результаті реакції утворюється хіноїдне похідне дифеніл бензидину синьо-фіолетового кольору. Реакція окиснення нітратами відбувається лише в присутності достатньої кількості хлоридів. Окиснення дифеніламіну в кислому середовищі відбувається не самою азотною кислотою, а утвореними при реакції вільним хлором і азотистою кислотою:



Окиснення дифеніламіну в дифенілбензидин з подальшим утворенням хіноїдної імонієвої солі дифенілбензидину закінчується утворенням розчину фіолетово-синього кольору. Стійкість фіолетово-синього забарвлення залежить від співвідношення дифеніламіну і нітратів, а також від концентрації сульфатної кислоти в суміші. Слід вибирати максимальні концентрації дифеніламіну і сульфатної кислоти при різному вмісті нітратів. На основі дослідних даних встановлено, що при відношенні еквівалента нітратів до еквівалента дифеніламіну, близькому до одиниці, забарвлення зберігає синій тон, причому він тим більше фіолетово-синій, чим більше концентрація нітратів. Швидкість руйнування фіолетово-синього забарвлення, окрім надлишку дифеніламіну, залежить від концентрації сульфатної кислоти в суміші: чим вище концентрація H_2SO_4 , тим повільніше руйнується сине забарвлення. Температура також впливає на хід реакції – при більш високих температурах процес утворення синього забарвлення відбувається швидше, ніж при низьких. Так, при температурі, в 20°C максимум забарвлення досягається через 5-6 години, після чого відбувається перехід до зелених тонів, тоді як при 0°C забарвлення досягає максимуму не раніше ніж через 20 годин, зберігаючи весь цей час синій тон.

Інші окиснювачі – такі, як нітрити, хлорати, бромати, йодати, пероксиди і солі заліза – також дають з дифеніламіном сполуки синього кольору. Але в морській воді в порівнянні з нітратами кількостях знаходяться тільки нітрити, тому метод дає можливість визначити суму нітратів і нітритів. Швидкість реакції при окисненні дифеніламіну нітритами у багато разів більше, ніж при окисненні нітратами. Так, при окисненні нітритами максимальне забарвлення з'являється приблизно через 15 хв, тоді як при окисненні нітратами забарвлення розвивається протягом кількох годин. Крім того, реакція окиснення дифеніламіну нітратами протікає і у відсутності хлоридів.

3.8.1 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- колби мірні: на 1 дм³ – 1 шт, на 500 см³ – 1 шт;
- піпетки з мітками в 0,1 см³: на 10 см³ і на 25 см³ по 1 шт для відмірювання розчинів;
- мікропіпетка на 2 см³ з мітками в 0,01 см³ і крапельниця;
- піпетки на 2 см³ та 5 см³ – 10 шт для відмірювання стандартів;
- колби мірні на 100 см³ з притертими пробками для зберігання стандартних розчинів – 20 шт;
- пробірки однакового діаметра безбарвного скла з притертими пробками для шкали стандартів і досліджуваних проб води – 20-30 шт;
- мішалка для перемішування стандартів і проб;
- скляна трубочка із роздутою на кінці кулькою; діаметр кульки повинен бути на 2-3 мм менше діаметра пробірок;
- склянки з добре пришліфованими скляними пробками: на 1 дм³ – 2 шт, на 500 см³ – 1 шт, на 100 см³ – 10 шт;
- штативи для пробірок на 20 гнізд – 2 шт;
- фотоелектроколориметр.

Весь мірний посуд, що використовується повинен бути каліброваним.

Реактиви:

- *Дифеніламіновий реактив* – зважити на технохімічних терезах 1г дифеніламіну, розчинити його в 100 см³ концентрованої сульфатної кислоти. Потім в мірну колбу на 1 дм³ налити 100 см³ дистильованої води і додати 5 см³ одержаного розчину, долити до риски концентрованою сульфатною кислотою.
- *Основний стандартний розчин калія нітрату* (KNO₃): зважити на аналітичних терезах 0,3610г калія нітрату і розчинити в мірній колбі на 500 см³ дистильованою водою. Одержаний розчин містить 0,1 мгN/см³.
- *Робочий розчин калія нітрату* одержують розведенням 1 см³ основного розчину в мірній колбі на 100 см³. Такий розчин містить 1 мгN/дм³.
- *Розчин натрія хлориду 20%*: 20г солі розчиняють у 80 см³ дистильованої води.

3.8.2 Проведення аналізу та обробка результатів

Спочатку готують робочий стандартний розчин KNO₃ (або NaNO₃) розчиненням 1 см³ основного розчину в мірній колбі на 100 см³ в дистильованій воді. Потім готують стандарти: у мірні колби на 100 см³ вносять піпеткою відповідні кількості робочого розчину (0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 3,0; 5,0; 7,0; 10,0 см³) що буде відповідати концентраціям: 5, 10, 15, 20, 30, 50, 70, 100 мкгN/дм³, а для створення хлоридного фону додають згідно солоності взятих проб певну кількість см³ 20% розчину NaCl. Якщо

досліджувані проби законсервовані, то в стандарти також вводять 3-4 краплі насиченого розчину сулеми або хлороформу. Колби доливаються до риски дистильованою водою і розчин перемішують. Також до шкали необхідно додати «нульовий стандарт» - це допомагає при малих концентраціях нітратів, а також дає можливість внести поправку на забруднення реактивів.

У ретельно вимиті і сухі пробірки відмірюють точно по 2 см³ стандартних розчинів, починаючи від менших концентрацій до більших.

Піпетку перед відмірюванням кожного із стандартного розчину двічі обполіскують цим розчином. Потім у чисті і сухі пробірки однакового діаметру з пробірками шкали відміряють точно по 2 см³ досліджуваної морської води, також обполіскуючи піпетку.

Коли шкали і проби приготовлені таким чином, в усі пробірки обережно, по стінці, під нахилом доливають піпеткою по 5 см³ дифеніламінового реактиву. Після додавання дифеніламінового реактиву необхідно вміст пробірок перемішати скляною мішалкою. Інтенсивність забарвлення, яка достатня для колориметрування, при температурі 18-20°C розвивається біля 2-3 годин.

Визначають на фотоелектроколориметрі в кюветах 30 або 50 мм з червоним світлофільтром оптичні густини розчинів після розвинення забарвлення починаючи від менших концентрацій до більших. Будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації.

Одночасно визначають оптичну густину досліджуваних проб морської води. За калібрувальним графіком визначають концентрацію нітратів у морській воді. Так, як дифеніламіновим методом визначається сума нітратів та нітритів, то із отриманого результату необхідно відняти кількість нітритів, яка знайдена раніше.

Всі пробірки для шкали і для проб води повинні бути ретельно вимиті концентрованою сульфатною кислотою (тримати їх 5-6 днів з H₂SO₄), оброблені парою і висушені. У експедиційних умовах, коли неможливо сушити пробірки перед кожною серією визначень, пробірки зберігають заповненими сульфатною кислотою.

3.9 Визначення амонійного нітрогену

Амонійний нітроген в морській воді є як первинним продуктом обміну речовин, так і останньою стадією повної мінералізації органічних залишків. Він вживається фітопланктоном в процесі фотосинтезу, при цьому водорості витрачають меншу енергію порівняно з асиміляцією нітратів. Отже, визначення концентрації амонійного нітрогену необхідне для оцінки біологічної продуктивності моря та інтенсивності мінералізації органічних речовин. Вміст амонійного нітрогену може змінюватись в дуже широких межах: від декількох мікрограмів на дециметр кубічний у

відкритому океані до декількох тисяч мікрограмів на дециметр кубічний в прибережних районах та внутрішніх морях.

3.9.1 Сутність методу

Найбільш чутливий метод визначення амонійного нітрогену заснований на реакції аміаку в лужному розчині з надлишком гіпохлориту з утворенням монохлораміну, який в присутності фенолу та іону нітропрусиду дає індофенольний блакитний.

Відносні стандартні відхилення методу для морської води солоністю 35‰ складає 15% при роботі на ФЕК із світлофільтром з довжиною хвилі 630 нм з кюветою 50 мм. З пониженням солоності похибка знижується і складає 12-13% при аналізі вод Чорного моря, в якому водень сульфід іноді міститься в концентрації до 10 мг/дм³, проби потрібно розбавляти в 5 разів і більше безамонійною водою, в якій відомий фоновий вміст амонійного нітрогену

3.9.2 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- фотоелектроколориметр ФЕК-56 (ФЕК-60);
- колби мірні калібровані на 1 дм³ – 3 шт;
- колби мірні калібровані на 100 см³ – 30 шт;
- колби Ерленмейера на 50 і 100 см³ з притертими пробками – по 15 шт ;
- піпетки на 25 і 50 см³ – по 1 шт;
- піпетки з діленнями на 1, 2, 5 і 10 см³ – по 2 шт;
- циліндр мірний на 1 дм³ – 1 шт;
- мікробюретка на 5 см³ – 1 шт;
- трубка скляна (внутрішній діаметр 4 мм);
- колонка іонообмінна – 1 шт;
- бутилі на 3 дм³ – 3 шт;
- лійка крапельна на 10-20 см³ – 1 шт;
- трубки хлоркальцієві – 5 шт;
- промивалки – 3 шт;
- трубка гумова;
- папір індикаторний.

Реактиви:

Всі реактиви повинні мати кваліфікацію ч.д.а. або х.ч.

- *Безамонійна дистильована вода*, її одержують пропусканням дистильованої води крізь колонку з іонообмінною смолою КУ-2 із швидкістю 3 см³/хв в герметичній системі, мінімальний вміст аміаку досягається після трьохразового пропускання дистильованої води крізь колонку.
- *Реагент А*. 35 г фенолу і 0,400 г натрію нітропрусидного розчиняють в безамонійній дистильованій воді в мірній колбі на 1 дм³ до мітки.

- *Реагент Б.* гіпохлорит натрію (NaOCl), який містить біля 0,14% активного хлору в 0,45н розчині NaOH.
- *Буферний розчин* готують розчиненням 66,7г натрію лимоннокислого, 34г борної кислоти, 30г гідроксиду натрію і 19,4г лимонної кислоти в безамонійній дистильованій воді в мірній колбі на 1дм³.
- *Основний стандартний розчин хлориду амонію* готують розчиненням 0,3820г солі в без амонійній дистильованій воді в мірній колбі на 1дм³, 1 см³ цього розчину містить 0,1мг амонійного нітрогену.
- *Робочі стандартні розчини хлориду амонію* готують розведенням 1см³ основного стандартного розчину безамонійною дистильованою водою колбі на 100см³ до мітки. 1см³ такого розчину містить 1мкг амонійного нітрогену. Розчин готують в день вживання.
- *Розчин тіосульфату натрію*, 0,05н готують із стандарт-титру або розчиненням 12,4г реактиву в 1 дм³ безаміачної води.
- *Розчин крохмалю 1%* – 1г крохмалю розчиняють в 10см³ дистильованій воді і одержану завесь вливають у 89см³ киплячої дистильованій воді, розчин охолоджують і зберігають 1-2 неділі.
- *Розчин нітратної кислоти (2н)* готують змішуванням одного об'єму кислоти концентрованої і 4 об'ємів дистильованій воді.
- *Розчин йодиду калію 1%*, готують розчиненням 1г солі в 99см³ дистильованій воді.
- *Розчин хлориду натрію*, насичений, готують розчиненням 36,0г солі на кожні 100см³ дистильованій воді.

3.9.3 Побудова калібрувального графіку

Для побудови калібрувального графіку в діапазоні концентрацій 0-100мкг відбирають 0,5; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 см³ робочого стандартного розчину хлориду амонію і розбавляють дистильованою водою в мірних колбах на 100см³ до мітки. Відбирають в колби Ерленмейера по 25 см³ кожного розчину і додають до них у витяжній шафі почергово 1,5см³ буферного розчину і по 0,7см³ реагентів А і Б. Закривають пробкою, розчин перемішують і залишають в темному місці при кімнатній температурі годин на 6, а краще до наступного дня. Забарвлений прозорий розчин наливають в кювету довжиною 50мм та вимірюють оптичну густину на ФЕК із світлофільтром, що має довжину хвилі 630 нм. Одержані розчини мають концентрації 5,0; 20,0; 40,0; 60,0; 80,0; 100мкг/дм³.

3.9.4 Відбір та зберігання проб

Проби морської води на амонійний нітроген аналізують відразу після її взяття. Зберігання проб не допускається.

3.9.5 Аналіз проб морської води

До 25см³ проби морської води в колбі Ерленмейера на 50см³ з пришліфованою пробкою додають у витяжній шафі послідовно 1,5 см³ буферного розчину та по 0,7 см³ реагентів А та Б. Після кожного додавання колбу закривають пробкою і розчин ретельно перемішують. Закриту колбу залишають в темному місці на 6 годин. В залежності від інтенсивності забарвлення вибирають кювети на 50, 20 чи 10мм та вимірюють оптичну густина при 630нм, відносно кювети тієї ж довжини з морською водою.

За знайденою оптичною густиною знімають з калібрувального графіка концентрацію амонійного нітрогену в досліджуваній пробі морської води (в мкг/дм³).

Якщо в кюветі довжиною 50мм оптична густина більша за 0,50-0,60, то потрібно провести її повторне визначення в кюветі довжиною 20мм. При оптичній густині в цій кюветі більше 0,80 необхідно знову провести її вимірювання, але в кюветі довжиною 10мм. Коли ж в цій кюветі оптична густина перевищує 1,5-1,7, то пробу необхідно розбавити в 2 рази, для цього 50 см³ цієї проби розбавляють безамонійною дистильованою водою в колбі на 100 см³ до мітки. Якщо і таке розбавлення виявиться недостатнім, то пробу розбавляють в 4 рази (25 см³ проби води в 100см³ мірної колби). Оптичну густина розбавлених проб проводять в кюветах довжиною 10мм, а вміст амонійного нітрогену розраховують за формулами:

$$N_{\text{NH}_4^+} \text{ мкг/ дм}^3 = 2(a - 0,5b) \text{ – при розведенні в 2 рази;}$$
$$N_{\text{NH}_4^+} \text{ мкг/ дм}^3 = 4(a - 0,75 b) \text{ – при розведенні в 4 рази.}$$

де а і b – вміст амонійного нітрогену в розбавленій пробі та безамонійній воді.

Важливе значення для точності аналізу має чистота посуду, особливо колб, в яких одержують забарвлені розчини. Для цього після миття та споліскування посуду, його треба сушити в сушильній шафі при температурі 200° протягом 3-4 годин, потім колби закривають пробками і доводять до кімнатної температури. Весь інший посуд перед використанням двічі споліскують безамонійною водою.

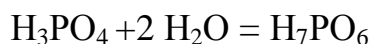
3.10 Визначення загального фосфору

Сполуки фосфору відносяться до фізіологічно важливих компонентів хімічного складу морських вод, які визначають їх продуктивність. Є багато форм фосфорних сполук у морській воді: ортофосфати, детергенти, пестициди, ефіри фосфорної кислоти, полі фосфати, багаточисельні органічні похідні і т.д. В останній час їх велика концентрація в ряді районів, головним чином, за рахунок комунально-побутових та

сільськогосподарських стоків, визиває бурний розвиток морських рослин, розклад останків яких призводить до підвищеного споживання кисню. Тому у таких випадках сполуки фосфора розглядають як забруднювальні речовини.

3.10.1 Сутність методу

Іони фосфатної кислоти утворюють при взаємодії їх розбавлених розчинів з розчином молібденовокислого амонію $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ інтенсивно забарвлені гетерополікислоти – комплексні сполуки молібденової і фосфорної кислот $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. У цих комплексних сполуках аніон Mo_2O_7 заміщує аніон кисню в відповідній кислоті H_7PO_6 , що утворюються із звичайної кислоти H_3PO_4 приєднанням декількох молекул води, наприклад:



Комплексні сполуки $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$ забарвлені в інтенсивно жовтий колір і можуть служити для колориметричного визначення фосфатів. При дії відновників на комплексні гетерополікислоти шестивалентний молібден відновлюється, причому утворюються продукти відновлення, які забарвлені в інтенсивно синій колір (молібденова синь). Інтенсивно синє забарвлення цих сполук значно полегшує колориметрування і збільшує чутливість методу.

3.10.2 Обладнання, посуд та реактиви

Обладнання та посуд:

- Фотоелектроколориметр з кюветами довжиною 100 мм;
- Колби мірні на 1 дм³ та на 100 см³ – 10 шт;
- Склянка з широким горлом і пришліфованою пробкою;
- Циліндри Несслера на 50 см³ – 10 шт;
- Колби Ерленмейєра на 100 см³ – 10 шт;
- Піпетки калібровані на 50 см³;
- Піпетки градуйовані на 1, 2, 5 та 10 см³;
- Електроплитка.

Реактиви: всі реактиви повинні мати кваліфікацію ч.д.а. або х.ч.

- Розчин калій дигідрофосфат (KH_2PO_4) для основного стандартного розчину. Для його приготування 0,4390г солі розчиняють в 1 дм³ дистильованої води. Розчин стійкий 2-3 місяці. 1 см³ розчину містить 0,1мг ортофосфатного фосфору.
- Робочий стандартний розчин готують розбавленням 1 см³ основного стандартного розчину в 100 см³ дистильованої води. 1 см³ такого розчину містить 1мкг фосфору. Розчин амонію молібденовокислого готують розчиненням 4,04г солі в 45 см³ дистильованої води.

- Розчин калій сур'мяновиннокислого готують розчиненням 3,35 г солі в 100 см³ дистильованої води.
- Сульфатна кислота (1:3) готують змішуванням 1 об'єму концентрованої сульфатної кислоти і 3 об'ємів дистильованої води.
- Змішаний реагент: спочатку до 200 см³ сульфатної кислоти (1:3) повільно вливають при перемішуванні повністю розчин амонію молібденово кислого, а потім 5 см³ розчину калію сур'мяновиннокислого. Одержаний розчин зберігають на холоді в темній склянці.
- Розчин аскорбінової кислоти готують розчиненням 2г кислоти в 18 см³ дистильованої води. Зберігають в темній склянці на холоді.

3.10.3 Відбір та зберігання проб

Склянку для відбору проб заповнюють морською водою з батометра після триразового ополіскування цією водою склянки і пробки. Номери проб (склянок) записують у журнал. Склянку переносять в лабораторію і воду залишають стояти деякий час до кімнатної температури.

Визначення фосфатів необхідно проводити на пізніше 6 годин після взяття проби, тому що при більш тривалому зберіганні можливий розпад органічної речовини планктону і перехід органічного фосфору в мінеральний, що може викликати значні похибки. Якщо не можливо зробити визначення фосфору протягом 6 годин після взяття проби води, її консервують хлороформом (2 см³ на 1 дм³ проби).

3.9.4 Проведення аналізу

Для побудови калібрувального графіка пробу води наливають в циліндр Несслера до мітки (100 см³). Циліндр і пробку до нього попередньо обполіскують 3 рази морською водою. Потім готують стандартні розчини. Для цього в циліндр Несслера на 100 см³ відмірюють мікропіпеткою робочий стандартний розчин в кількості, відповідному передбачуваному вмісту фосфатів у морській воді, і наливають до мітки безфосфатною морською водою. Концентрація фосфатів, виражена в мікрограмах елементарного фосфору в дм³, коливається в різних морях в межах від 0 до 60 мкг/дм³, у рідкісних випадках значно перевищуючи цю величину.

Розведенням різного об'єму робочого стандартного розчину, що містить 0,001 мгР/дм³, до 100 см³ отримують розчини різної концентрації: так, розчин, що містить 0,5 см³, відповідає 5 мкгР/дм³; 1,0 см³ – 10мкг; 2,5 см³ – 25 мкг; 5 см³ – 50 мкг; 7,5 см³ – 75 мкг; 10 см³ – 100 мкг Р/ дм³ і т.д. до розчинів додають послідовно по 1,4 см³ змішаного реагенту і по 0,5 см³ розчину аскорбінової кислоти. Розчини перемішують і через

5 хвилин вимірюють оптичну густину в кюветах з довжиною хвилі 100 мм на фотоелектроколориметрі із світлофільтром з довжиною хвилі 885 нм.

Якщо стандарти готувалися на дистильованій воді, то в знайдений результат визначення фосфатів необхідно ввести поправку на солоність випробовуваних проб морської води за таблицею, в основу якої покладені спостереження над величиною кольоровості, що розвивається з однаковою кількістю фосфатів у морській воді і в дистильованій, причому було знайдено, що забарвлення, що розвивається з однією і тією ж кількістю фосфатів у морській воді слабкіше, ніж у дистильованій.

<i>S</i>	<i>k</i>	<i>S</i>	<i>k</i>	<i>S</i>	<i>k</i>	<i>S</i>	<i>k</i>	<i>S</i>	<i>k</i>	<i>S</i>	<i>k</i>	<i>S</i>	<i>k</i>
0	1,00	6	1,14	12	1,23	18	1,26	24	1,31	30	1,33	36	1,35
1	1,04	7	1,16	13	1,23	19	1,27	25	1,31	31	1,33	37	1,36
2	1,05	8	1,18	14	1,24	20	1,28	26	1,32	32	1,34	38	1,36
3	1,09	9	1,19	15	1,25	21	1,29	27	1,32	33	1,34	39	1,37
4	1,11	10	1,20	16	1,25	22	1,29	28	1,32	34	1,35	40	1,37
5	1,12	11	1,22	17	1,26	23	1,30	29	1,32	35	1,35		

Перед аналізом пробу морської води фільтрують крізь мембранний фільтр. Потім в колбу Ерленмейєра (для морських вод з солоністю до 12‰) або Кьельдаля (для морських вод з солоністю вище 12‰) вносять піпеткою на 50 см³ проби і 0,5г персульфата калія. Розчин випарюють на електроплитці до об'єму 8-10 см³.

Після охолодження до кімнатної температури вміст колби переносять в циліндр Несслера на 50 см³ і доводять до риски дистильованою водою. Потім доливають послідовно 1,4 см³ змішаного реагенту і 0,35 см³ розчину аскорбінової кислоти. Розчин перемішують і через 5 хвилин вимірюють оптичну густину в кюветі на 100 мм при довжині хвилі 885 нм (червоний світлофільтр) проти «холостої» проби, тобто дистильованої води, яку обробляють так як і морську воду.

За знайденим значенням оптичної густини знімають з калібрувального графіка концентрацію загального фосфору в досліджуваній пробі морської води (в мкг/дм³).

3.11 Визначення Силіцію у морській воді

Розчинні у морській воді солі силікатної кислоти, в основному моно- та дисилікати, використовуються багатьма водоростями, такими як діатомові, для побудови клітин. У деяких планктонних водоростей до ¾ загальної кількості мінеральних речовин припадає на Силіцій.

Дані про вміст і розподіл силіцію у морській воді дозволяє робити судження про межі і переміщення різних водних мас і особливо вод,

збагачених річковим стоком, тому що вміст Силіцію в річкових водах більший ніж в морських.

Зміна вмісту Силіцію дозволяє судити про зміни в режимі вод деяких районів морів та океанів.

3.11.1 Сутність методу

До останнього часу найбільш поширеним методом визначення Силіцію (моно- та дисилікатів), розчиненого у морській воді, був модернізований метод Дінерта і Ванденбульке, заснований на колориметруванні жовтого комплексу Силіцію у видимій області спектру. Однак його чутливість, точність і відтворюваність бажають бути кращими. Для визначення малих кількостей Силіцію (менших 200 мкг/дм^3) жовтий силіцієвомолібденовокислий комплекс відновлювали до блакитного силіцієвомолібденового гетерополікомплексу сіллю Мора. Практика показала що відновлення сіллю Мора відбувається не повністю, що приводить до знижених результатів аналізу. В теперішній час в якості більш сильних відновників використовуються метолсульфіт або аскорбінова кислота. Для визначення концентрацій Силіцію у морській воді вище $200\text{-}300 \text{ мкг/дм}^3$ найбільш ефективний є розроблений метод, заснований на колориметруванні жовтого силіцієвомолібденового комплексу в ультрафіолетовій області спектру. Методика, яка передбачає використання аскорбінової кислоти для відновлення силіцієвомолібденового комплексу, дозволяє визначати вміст Силіцію в широкому діапазоні концентрацій – від 10 до 2000 мкг/дм^3 і більше.

3.11.2 Обладнання, посуд і реактиви

Обладнання і посуд:

- Фотоелектроколориметр з кюветами 10 мм;
- Штатив хімічний з зажимами;
- Колби мірні з притертими пробками на 50 см^3 ;
- Піпетки градуйовані на 1 і 10 см^3 ;
- Бюретка на 50 см^3 ;
- Крапельниця;
- Циліндри мірні на 500 см^3 ;
- Склянки термостійкі на 500 см^3 ;
- Іоннообмінна колонка з катіонітом КУ-2;
- Іоннообмінна колонка з аніонітом ЭДЭ-10п.

Реактиви:

- *Розчин сульфатної кислоти:* 198 см^3 кислоти ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$) розчиняють в 1000 см^3 безсиліцієвої води.
- *Розчин молібдату амонію:* $49,5 \text{ г}$ реактиву розчиняють в 250 см^3 безсиліцієвої води. Після розчинення солі додають рівний об'єм сульфатної кислоти. Зберігають на холоді в поліетиленовому посуді.

- *Розчин щавлевої кислоти* одержують розчиненням 63,0г кислоти в безсиліцевої води об'ємом 1000 см³. Розчин готують в день використання.
- *Розчин аскорбінової кислоти* готують розчиненням 4,4г кислоти в безсиліцевій воді і доводять об'єм до 250 см³. Зберігають розчин в темній склянці в холодильнику.
- *Основний стандартний розчин гексафторсилікату натрію* готують із солі добре висушеної над сульфатною кислотою. Наважку 0,4701г солі розчиняють в без силіцевій воді і доводять об'єм до 500 см³. концентрація Силіція в основному стандартному розчині складає 5,0 мкмоль/см³ або 140,4 мг/дм³. розчин стійкий протягом декількох місяців при умові зберігання в поліетиленовому посуді.
- *Робочий стандартний розчин* одержують розведенням 50 см³ основного розчину до 500 см³. Розчин готують в день проведення аналізу.

3.11.3 Відбір проб та проведення аналізу

Для відбору проб морської води на Силіцій застосовують добре вилужені або парафіновані склянки з притертою пробкою або пластмасовий посуд. Склянку заповнюють водою із батометра після дворазового ополіскування склянки і пробки. Склянки переносять в лабораторію і залишають стояти деякий час для вирівнювання температури.

Без силіцева вода може бути приготовлена іоннообмінним способом. Для цього дистильовану воду послідовно пропускають крізь дві колонки, наповнені смолами КУ-2 і ЭДЭ-10п.

Для побудови калібрувального графіку в ряд мірних колб об'ємом 100 см³ вносять 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 і 20,0 см³ робочого стандартного розчину і доводять об'єм до мітки. Одержані концентрації відповідають 0,5; 1,25; 2,5; 5,0% 10,0; 25,0; 50,0 і 100,0 мкмоль/дм³. Потім в колби додають 1,0 см³ кислого розчину молібдату амонію, перемішують і залишають стояти 10 хвилин. Після цього додають 1 см³ розчину щавлевої кислоти і 1 см³ розчину аскорбінової кислоти. Розчин залишають на 30 хвилин для розвинення забарвлення.

Для проведення аналізу морської води з допомогою бюретки відбирають 35 см³ води в колбу на 100 см³ і додають реактиви в тому ж порядку і в тій кількості, що і для побудови калібрувального графіку.

Після розвинення забарвлення вимірюють оптичні густини розчинів для побудови калібрувального графіку і проби морської води на фотоелектроколориметрі в кюветах 10 мм з довжиною хвилі 810 нм або близької до цього.

В якості «холостої» проби беруть морську воду. Будують калібрувальний графік залежності оптичної густини від концентрації Силіцію. По знайденому значенню оптичної густини за допомогою калібрувального графіку знаходять вміст Силіцію в досліджуваній пробі.

4 РОЗРАХУНКИ ТА АНАЛІЗ ОТРИМАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

4.1 Основні тенденції зміни гідрологічних й гідрохімічних показників ПЗШЧМ

При проведенні розрахунків та їхньому аналізі необхідно порівняти отримані результати з основними гідрологічними та гідрохімічними показниками (температура, солоність, кислотність, концентрація біогенних елементів) морської води ПЗШ Чорного моря, які характерні для зимових місяців (січень-лютий).

Для зимового періоду найбільш характерним є повторюваність у всіх діапазонах швидкостей вітрів північно-західного напрямку. При стійкому впливі таких помірних вітрів відбувається посилення згінних процесів у дністровсько-дніпровському межиріччі, тому спостерігається максимальне падіння рівня моря (до 4 см) в районі північного узбережжя від Одеси до Очакова, також до 2-3 см спостерігається підйом рівня моря в центральних областях ПЗШЧМ.

Розподіл течій у глибинних шарах ПЗШ Чорного моря є, до деякої міри, дзеркальним відображенням поверхневих потоків, оскільки вони мають значною мірою компенсаційний характер.

Поверхневі течії вод ПЗШ Чорного моря у цілому характеризуються потужним переносом вод на захід у північних областях шельфу і настільки ж інтенсивними південно-західними течіями – уздовж західного узбережжя. Згідно даним наукових джерел, для всіх напрямків вітрів існує спрямований перенос мас води відповідно до напрямку вітру в мілководних районах і перенос вод у глибоких районах шельфу зі слабкішими швидкостями. У зв'язку з активізацією осінньо-зимових процесів конвективно-турбулентного перемішування, які нерівномірно відбуваються у різних районах шельфу, горизонтальна мінливість термогалінних полів максимальна в осінній і зимовий періоди року.

Максимальне поширення вод з високою солоністю відкритого моря у північні райони ПЗШ у глибинних шарах Чорного моря відбувається в зимовий період під впливом механізму великомасштабного апвелінгу (суббасейновий «конвеєр»). Циклонічна спрямованість потоків суббасейнової циркуляції ПЗШ є переважною для південних напрямків вітрів. Великомасштабна антициклонічна спрямованість потоків характерна для вітрів північного напрямку. Вітри близькі за напрямком до північно-західних і північно-східних генерують антициклонічну завихреність течій у межах Каркінітської затоки.

Режим температури води ПЗШ Чорного моря визначається географічним положенням району і залежить від співвідношення складових теплового балансу. На умови режиму температури води ПЗШ також впливають регіональні особливості: вітровий режим і адвекція вод, мілководність шельфової зони, наявність річкового стоку.

Для зимового періоду найбільш характерні такі температурні показники моря води: у січні була зафіксована максимальна температура води $8,6^{\circ}\text{C}$, мінімальна температура дорівнювала $-0,86^{\circ}\text{C}$, середнє значення складає $2,62^{\circ}\text{C}$; у лютому спостерігаються схожі параметри: максимальна температура води $6,9^{\circ}\text{C}$, мінімальна температура дорівнювала $-0,27^{\circ}\text{C}$, середнє значення складає $2,2^{\circ}\text{C}$.

Режим солоності води ПЗШ Чорного моря визначається як атмосферними факторами взаємодії з поверхнею моря (потоки кількісного руху, вологи і солей), так і регіональними локалізованими в певних межах факторами (стік річок, водообмін і відповідно пов'язаний з ним сольовий обмін, рельєф дна, джерела опріснення).

Середня солоність поверхневого шару ПЗШ складає $15,89\%$. Для зимового періоду січень-лютий найбільш характерні показники солоності, які коливаються в межах від мінімальних $7,72$ до максимальних $18,36\%$, що в середньому відповідає 16% .

Концентрація розчиненого кисню у морській воді – один з найважливіших показників якості природного середовища. На його вміст впливають дві групи протилежно спрямованих процесів: одні збільшують концентрацію кисню (процеси абсорбції кисню з атмосфери, виділення кисню водною рослинністю, надходження кисню з дощовими і річковими водами); інші зменшують її – це реакції біологічного споживання кисню (БСК) і хімічне споживання кисню (ХСК) та процеси дихання гідробіонтів.

Такі біологічні процеси (фотосинтезу і окиснення) протікають тим сильніше, чим вище температура води, інтенсивність сонячного освітлення і вміст біогенних речовин. Розподіл і мінливість розчиненого кисню в морській воді залежить, в основному, від температури води і повітря, величини річкового стоку, кількості нітратів, фосфатів, нітритів, амонійного азоту (ступеня евтрофікації вод), вертикальної густини стратифікації, спрямованості і інтенсивності біохімічних процесів, вертикальної і горизонтальної циркуляції вод.

У поверхневих водах вміст розчиненого кисню піддається сезонним і добовим коливанням і варіює у дуже широких межах. Для січня-лютого найбільш характерними є концентрації розчиненого кисню від мінімальних $3,63 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ – $6,96 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, до максимальних $10,8$ - $11,09 \text{ см}^3/\text{дм}^3$, що в середньому – $6,5 \text{ см}^3/\text{дм}^3$.

Розмах варіювань концентрацій розчиненого кисню у морській воді дуже високий. Пересичення киснем поверхневих вод в ПЗШЧМ може бути надзвичайно високим до 170% .

Вміст розчиненого неорганічного фосфору (фосфатів) у водах ПЗШЧМ протягом усього періоду спостережень змінювався від аналітичного нуля (тобто межі його виявлення застосовуваною методикою) до $350 \text{ мкг}/\text{дм}^3$. Екстремально високі концентрації фосфатів (умовно вище $90 \text{ мкг}/\text{дм}^3$), що приблизно втричі більше фосфатів ніж

норма, характерні для евтрофікації вод і відповідають гіпертрофному стану), відзначалися в останній час як на поверхні, так і в товщі вод на більшій частині акваторії ПЗШЧМ, за винятком найбільш відокремлених від впливу річкового стоку районів Каркінітської і Каламітської заток. Суттєво меншим є вміст фосфатів у поверхневому шарі, тому що вміст фосфатів зазвичай знижується з глибиною у мористих районах, де середні концентрації складають приблизно 3-4 мкг/дм³.

У пригірлових районах у поверхневому водному шарі вміст фосфатів знижується з глибиною, тобто в міру зменшення потрапляння річкових вод. В інших районах ПЗШЧМ, де річковий стік перестає бути вирішальним фактором впливу на вертикальний розподіл концентрації біогенних елементів, концентрація фосфатів у поверхневому 20-ти метровому шарі не зазнає суттєвих коливань.

Поява високих концентрацій фосфатів (>50 мкг/дм³) імовірна на всій акваторії ПЗШЧМ. Максимальні величини на горизонті 0 м знаходилися в межах 101-108 мкг/дм³ і відзначалися в Дністровському і Дунайському районах і навіть в районі змішування. Останнє стає можливим в періоди стійких західних вітрів, які формують східне перенесення збагачених біогенних елементів трансформованих дунайськими водами. Навіть у мористих районах концентрації фосфатів можуть досягати 60-70 мкг/дм³. На горизонтах 10-20 м імовірність появи високих концентрацій зростає, а максимальні величини в Дунайському районі можуть перевищувати 200 мкг/дм³.

У річному ході фосфатів та поверхневих горизонтах можна відзначити два максимуми й два мінімуми, які відображають, перш за все, динаміку протилежно спрямованих біохімічних процесів продукування та розкладання органічної речовини. В окремих районах Чорного моря вони відрізняються за інтенсивністю і не завжди збігаються за часом настання. Перший максимум – весняний (березень, і, до певної міри, квітень), може бути пов'язаний із збільшенням припливу річкових вод під час весняного паводка.

Найбільші значення середніх концентрацій на поверхні (40-80 мкг/дм³) відзначаються у дунайському районі. А в зоні впливу Дніпра і, особливо у дністровському районі, концентрації фосфатів нижчі (основний діапазон 8-40 мкг/дм³). У мористих районах діапазон мінливості вмісту фосфатів складає 10-60 мкг/дм³. У даному разі широкий діапазон мінливості, очевидно, пов'язаний з нестабільністю розташування південної межі зони змішування, завдяки чому у певні періоди вона опинялася у північній периферії центрального району, впливаючи на амплітуду мінливості вмісту фосфатів у цьому районі.

Звертає на себе увагу деяке зменшення фосфатів у 1990-2005 рр. на всій акваторії ПЗШЧМ. Якщо в 1973-1988 р. середні для західної частини моря величини фосфатів знаходилися в межах 40-120 мкг/дм³, а у східній –

40-100 мкг/дм³, то після 1988 року вони змінилися від 60 до 3,0 мкг/дм³ і від 40 до 3,0 мкг/дм³, відповідно. Таке різке зменшення фосфатів на всій акваторії пов'язано, очевидно, із зниженням вмісту фосфатів у водах Дунаю. Спостереження на полігоні, розташованому біля гирла Дунаю, показали, що в 1990-1999 рр. вміст фосфатів у його водах зменшився у 2-3 рази.

Вміст фосфатів у водах ПЗШЧМ дуже мінливий. Вертикальна структура внаслідок інтенсивних і різноспрямованих біохімічних процесів на різних глибинах буває досить складна. Однак розрахунок значень медіан емпіричних розподілів і побудовані за ними графіки вертикального ходу на різних глибинах дозволяють оцінити основні закономірності вертикального розподілу фосфатів в однорідних районах у різні гідрологічні сезони.

Сумарний вміст мінеральних сполук азоту (нітратних, нітритних і амонійних) разом з фосфатами, як відомо, значною мірою визначає трофічний стан водного середовища. Основною формою зв'язаного азоту є нітрати, вміст яких перевищує всі форми азоту разом узяті.

Основними джерелами надходження цих сполук у море, крім процесів мінералізації органічної речовини, є річковий і атмосферний стоки, а також берегові точкові і дифузні джерела забруднення. Оцінки внутрішньорічної і річної мінливості біогенних елементів дозволяють виявляти особливості змін стану евтрофікації вод ПЗШЧМ. Враховуючи, що вирішальним фактором просторового розподілу нітратів, як і фосфатів, на акваторії ПЗШЧМ є вплив річкового стоку, слід очікувати, що часова мінливість інтенсивності цього фактора відіграє важливу роль у річному ході нітратів. Внутрішньорічна мінливість нітратів в морських мезотрофних водах, як правило, характеризується збільшенням запасу нітратів взимку і зниження концентрацій у вегетаційні періоди.

Основною формою зв'язаного азоту є нітрати, вміст яких різко перевищує всі форми біогенного азоту разом узяті. Джерелами надходження нітратів у море є мінералізація органічних речовин, а також річковий і атмосферний стоки, берегові точкові і дифузні джерела забруднення. Сумарний вміст мінеральних сполук азоту (нітратів, нітритів і амонійного) разом з фосфатами, як відомо значною мірою визначає трофічний стан водного середовища.

У поверхневих водах вміст нітратів піддається сезонному і добовому коливанням і змінюється в широких межах. Оцінки внутрішньорічної і річної мінливості біогенних елементів дозволяють виявити особливості змін стану евтрофікованості вод ПЗШЧМ. Як правило, відбувається збільшення запасу нітратів взимку і зниження концентрацій у вегетаційний період (навесні та влітку). Так, для січня-лютого характерні максимальні значення до 447 мкг/дм³ та середні значення від 13,7 до 60,2 мкг/дм³.

В сучасний період вміст амонійного азоту в морському середовищі ПЗШЧМ обумовлений не стільки мінералізацією органіки, яка містить азот (амоніфікацією), скільки надходженням його з річковим стоком і від берегових точкових джерел забруднення. Амонійний азот споживається фітопланктоном у процесі фотосинтезу, при цьому водорості витрачають меншу енергію в порівнянні з асиміляцією нітратів.

Внутрішньорічна мінливість амонійного азоту у водах ПЗШ Чорного моря, особливо в гирлових районах, відрізняється складністю і відсутністю чітких сезонних змін на будь-яких глибинах. Експериментально високі концентрації амонійного азоту можливі і взимку, і в літку, і восени, а в дунайському районі – і навесні у періоди повені. Однак в цілому, за представленими даними можна виявити наступну картину.

Взимку і восени, коли споживання амонійного азоту фітопланктоном не значне, а інтенсивність турбулентного обміну поверхневих шарів моря з нижче розташованими шарами максимальна, вміст цього біогенного елемента у верхньому фотосинтетичному шарі ПЗШЧМ знаходиться на досить високому рівні. Так у дунайському і Дніпро-Бузькому районах на поверхні спостерігалися високі концентрації амонійного азоту, які майже досягали 112 і 104 мкг/дм³ відповідно. Однак середні багаторічні значення не перевищували 30 мкг/дм³.

Навесні у період першого максимуму розвитку фітопланктону в поверхневому шарі вод вміст амонійного азоту мінімальний. Так середнє арифметичне значення концентрації амонію по всій акваторії ПЗШЧМ не перевищувало 10 мкг/дм³ (медіанне – 5 мкг/дм³). Однак у більш південних районах прибережної частини ПЗШЧМ вміст амонійного азоту більш істотний. У дунайському і дністровському районах середні значення його концентрації на поверхні складали 16,5-18,8 мкг/дм³, а середнє 7,6-10,5 мкг/дм³. Збільшення вмісту амонійного азоту на поверхні в цих районах спричинено, очевидно, впливом річкового стоку.

З глибиною внаслідок процесів мінералізації органічної речовини й реакцій амоніфікації, величина концентрації амонійного азоту збільшувалася і, в середньому, у всій товщині підповерхневих вод знаходилася в діапазоні 8,3-10,4 мкг/дм³ (медіанні значення).

Кінець весняного і початок літного періоду характеризується найбільш низькими значеннями концентрації амонійного азоту, що спричинено майже повним його споживанням фітопланктоном. Однак до середини літа в умовах посиленних біохімічних і мікробіологічних процесів спостерігається збільшенням вмісту амонійного азоту, що особливо відчутно для поверхневого шару моря. В цей час у прибережних районах вміст амонійного азоту у фотосинтетичному шарі пригирлових районах збільшився до 5,4-24 мкг/дм³, а в морських – до 5,2-12,8 мкг/дм³.

Основними джерелами надходження нітритів у море є річковий стік, стічні води та процеси нітрифікації. Кругообіг азоту в морі здійснюється в

численних складних біохімічних окисно-відновних процесах деструктивного і продуктивного характеру перетворення органічних речовин.

Максимальний вміст нітритів спостерігається у морській воді навесні, однак високі концентрації нітритів характерні і для літнього періоду, коли наприкінці літа і на початку осені протікають процеси деструкції накопиченої за літо органічної речовини.

У січні-лютому найчастіше концентрації нітритів в поверхневих водах ПЗШЧМ дорівнюють 2,4-3,9 мкг/дм³, при мінімальних значеннях характерних для зимового періоду 0 і максимальних до 21,5 мкг/дм³.

Взимку, як правило, доступний запас біогенних елементів досягає свого максимуму, оскільки взимку максимуму досягає об'єм поверхневий квазіоднорідний шар і до створення доступного запасу біогенних елементів залучаються збагачені ними глибинні води та донні відклади. Тому взимку буферна ємність поверхневих вод стає максимальною, що тісно пов'язано з продуктивно-деструктивними і конвективно-вітровими процесами.

4.2 Характеристика факторів впливу на морське середовище

Основна маса забруднювальних речовин (ЗР), як відомо, надходить в море з річковим стоком. Щороку з водами річок України до ПЗШ Чорного моря надходить значна кількість завислих речовин, біогенних і органічних речовин, а також нафтопродукти, синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР), важкі метали та інші токсичні речовини.

Стік річок, що впадають в Чорне море, особливо стік Дунаю, формує понад 80% забруднення морського середовища. За внеском у Чорне море різних форм азоту Дністер випереджає Дніпро приблизно вдвічі, що свідчить про значний обсяг використання азотних добрив у водозбірному басейні Дністра, розташованому сільськогосподарських районів України й Молдови.

Частка надходження з річковим стоком Дніпра СПАР і важких металів більша ніж у окремо взятих Дністра та Південного Бугу, це зумовлено розвитком промислових підприємств металургії, які знаходяться в басейні Дніпра. Рівень надходження нафтопродуктів у море із Дніпра і Дністра приблизно однаковий. В деякій мірі це пов'язано з впливом нафтопродуктів та нафтопереробних заводів на води верхньої течії Дністра у західних областях України.

Внесок Південного Бугу у загальній кількості хімічних сполук, які надходять у Чорне море, у порівнянні з Дунаєм, Дніпром і Дністром мінімальний, але за деякими показниками він більший ніж у Дністра (наприклад, таких важких металів як цинк і мідь).

Високі ціни на мінеральні добрива та пестициди стали основною причиною зменшення надходження цих речовин у морське середовище, про це свідчать результати зниження деяких інгредієнтів біогенного

забруднення вод ПЗШ Чорного моря. Додаткове покращення стану довкілля є наслідком впровадження Директиви по нітратах у країнах ЄС, а також введення в дію даної директиви в країнах, які приєднуються до ЄС.

Вплив річкового стоку на стан евтрофікованості морських вод поширюється на значну частину акваторії ПЗШ і має глобальний характер. Вплив точкових берегових джерел забруднення поки ще носить локальний характер, який обмежується, в основному, прибережними водами.

Найбільший значний вплив на екологічний стан прибережних вод чинять точкові джерела забруднення: міські каналізації і промислові підприємства. На Азово-Чорноморському узбережжі України розташовані понад 50 таких досить значних об'єктів.

В причорноморських країнах промислові стоки, зазвичай скидають в комунальні очисні споруди. Змішаний скид стічних вод для морського середовища є типовим для регіону і саме тому основні точкові джерела забруднення визначені як «гарячі екологічні точки», яких в Україні визначено десять, з них: 7 – комунальні очисні споруди, 2 – промислові, 1 – портові очисні споруди.

Треба відзначити, що на цей час обсяг виносу органічних речовин (за БСК), амонійного азоту, завислих речовин, нітратів, сульфатів, заліза все ще великий. Слід також підкреслити, що винос органічних речовин, завислих речовин, амонійного азоту та загального фосфору за останні роки збільшився.

Найбільш небезпечні точкові джерела забруднення в межах прибережної смуги Чорного моря України детально були досліджені УкрНЦЕМ в ході виконання науково-дослідної роботи на замовлення Мінприроди України.

Згідно проведеним дослідженням, найбільші об'єми забруднюючих речовин надходять в межах Севастопольського регіону – 53,8% від сумарного забруднення точкових джерел всіх п'ятьох регіонів. Другим за рівнем антропогенного навантаження є Одеський регіон – 25%, найбільш небезпечними джерелами забруднення в якому є станції біологічної очистки «Південна» і «Північна», частка яких у загальному складі цього регіону перевищує 90%.

Навіть після попереднього очищення на очисних спорудах, стічні води несуть в море значну кількість забруднювальних речовин, вміст яких перевищує гранично допустимі концентрації (ГДК). За останніми даними завислі речовини і нафтопродукти виносяться в кількостях, що перевищують ГДК у 33-200 і 1,5-75 разів відповідно. Також велика кількість хімічних речовин потрапляє прямо в море не тільки з міських каналізаційних споруд, але і в результаті аварійних скидів та зливовими стоками.

За даними національних звітів, в більшості причорноморських країн невідповідність національним стандартам якості стічних вод очисних

споруд все ще трапляються, але поступово скорочуються. Слід зазначити, що річні об'єми стічних вод приблизно в 178 разів менше за об'єм річкового стоку, отже концентрація деяких забруднювальних речовин в стічних водах перевищують їхні концентрації поряд з річковими в 3-16 разів. Об'єми стічних вод, якість яких не відповідала національним стандартам протягом 1996-2010 років скоротилися в 2 рази. Фінансування заходів щодо зменшення забруднення з основних точкових джерел забруднення виконується в рамках «Загальнодержавної програми охорони та відтворення довкілля Азовського та Чорного морів».

Результатом спаду економічної діяльності стало зменшення об'ємів забруднення Чорного моря, які надходили з промислових та сільськогосподарських джерел. Наслідком таких процесів у стічних водах, що потрапляють у море зменшилася кількість забруднювальних речовин, типових для промисловості, але типові для комунальних стічних вод, таких як азот, фосфор, БСК залишилися на тому ж рівні.

4.3 Порівняльний аналіз показників і визначення впливу атмосферних та антропогенних чинників на їх стан

Студентам необхідно за спеціальними методиками, вказаними в цих методичних вказівках, виконати розрахунки параметрів стану морської води, яку вони досліджували під час навчальної практики, та порівняти отримані результати із статистичними даними із довідникового посібника «Гідрологічні та гідрохімічні показники стану північного західного шельфу Чорного моря».

Під час аналізу стану гідрохімічних показників, які були одержані в розрахунках, необхідно враховувати середньостатистичні значення вмісту фосфатів, нітратів, нітритів, розчиненого кисню, амонійного азоту, кислотності або лужності, солоності та температури морської води в період, який відповідає терміну проходження навчальної практики. Відповідно до завдання, яке отримали студенти (за варіантом), вони користуються табличними показниками (див. додаток).

Згідно середньостатистичним даним за 1990-2005 роки:

Вміст фосфатів:	min = 0 мкг/дм ³ ;	max = 62,3 мкг/дм ³ ;
Вміст нітратів:	min = 0 мкг/дм ³ ;	max = 447 мкг/дм ³ ;
Вміст нітритів:	min = 0 мкг/дм ³ ;	max = 17,7 мкг/дм ³ ;
Значення температури:	min = -0,86°С;	max = 8,6°С.

Наприклад, середні результати, які були отримані під час нашого дослідження на період навчальної практики в лабораторії відповідають таким даним:

Вміст фосфатів:	min = 0 мкг/дм ³ ;	max = 50 мкг/дм ³ ;
Вміст нітратів:	min = 0 мкг/дм ³ ;	max = 100 мкг/дм ³ ;
Вміст нітритів:	min = 0 мкг/дм ³ ;	max = 18,5 мкг/дм ³ ;
Значення температури:	min = -0,1°C;	max = 8,0°C.

Після порівняльного аналізу середньостатистичних значень стану морської води і даних дослідження основних показників гідрохімічного стану морської води ПЗШЧМ, які проведені під час навчальної практики за стандартними методиками у повній відповідності до вимог проведення навчальних практик у ВНЗ України, студентам слід зобразити графічно стан морської води за допомогою гістограм, трикутників Ферре, кругових схем Толстіхіна та інших методик.

Потім студенти формулюють висновок, в якому визначають основні тенденції і причини відхилення одержаних значень від середньостатистичних.

Наприклад висновок: спостерігається незначне зниження температури морської води, що пояснюється переважним північно-західним вітром у акваторії ПЗШ Чорного моря. У водах СЗШ Чорного моря вміст розчиненого кисню змінюється в діапазоні 3,62-8,09 см³/дм³, під час дослідження в рамках практики – 7,85 см³/дм³, що відповідає нормі, тому що в зимовий період концентрація кисню поступово зменшується з глибиною, це пояснюється зниженням інтенсивності процесів фотосинтезу. Солоність в результаті розрахунків відповідає 16‰, що дорівнює максимальним значенням для зимового періоду і пояснюється зменшенням опадів в осінньо-зимовий період цього року.

В заключній частині звіту студентам необхідно вказати літературу, що була використана та додатки з якими працювали.

5 ДОДАТКИ

5.1 Приклад оформлення змісту звіту з практики

Вступ

- 1.** Фізико-географічна характеристика південно-західного шельфу Чорного моря (ПЗШЧМ).
- 2.** Методи визначення основних характеристик морської води (згідно плану).
- 3.** Сутність методу.
- 4.** Обладнання, матеріали, реактиви, засоби вимірювання. Відбір проб.
- 5.** Підготовка до аналізу.
- 6.** Проведення аналізу.
- 7.** Обробка результатів.
- 8.** Основні статистичні дані стану морської води з 1990-2013 рр.
- 9.** Характеристика основних показників (згідно завдання).
- 10.** Основні тенденції змін гідрологічних та гідрохімічних показників.
- 11.** Порівняльний аналіз показників і визначення впливу атмосферних та антропогенних чинників на їх стан.

Висновок.

Додатки (щоденник практики, таблиці).

Література.

5.2 Зразок оформлення титульної сторінки звіту

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТ

Кафедра хімії навколишнього середовища

З В І Т

навчальної практики
з ДИСЦИПЛІНИ
«ОСНОВИ ГІДРОХІМІЇ І ХІМІЯ ОКЕАНУ»
за спеціальністю
Напрямок підготовки — гідрометеорологія
Спеціальність - океанологія

Виконав студент (ка) групи О-41

Керівники практики

ОДЕСА - 2014 р.

5.3 Статистичні характеристики температури на всій акваторії північно-західного шельфу Чорного моря (ПЗШЧМ) за 1990-2005 рр.

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість визначень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Січень</i>					
0	367	3	2,62	-0,86	8,6
10	468	3,36	2,92	-0,86	8,9
20	347	4,89	4,75	0,46	9,61
30	144	5,79	5,46	1,39	9,56
50	59	5,91	5,82	4,94	8,19
75	6	6,92		6,29	7,15
100	6	6,57		6,45	6,7
<i>Березень</i>					
0	78	4,07	4	-0,18	7,89
10	62	4,38	5,02	0,27	7,92
20	48	4,88	5,19	0,84	7,93
30	31	5,8	5,93	1,41	7,93
50	18	6,91		5,6	7,94
75	8	7,19		6,37	7,98
100	6	7,57		6,3	8,2
<i>Травень</i>					
0	447	15,21	14,78	8,68	22,09
10	421	11,05	11,64	3,78	17,48
20	279	8,86	8,55	4,3	14,14
30	149	7,82	7,59	4,48	13,01
50	63	7,66	7,79	4,91	9,13
75	38	7,1	7,26	6,04	7,91
100	16	7,2		6,53	7,85
<i>Липень</i>					
0	346	22,57	23,18	8,08	28,54
10	206	18,34	21,56	6,54	24,8
20	151	10,4	9,92	6,34	20,95
30	90	7,73	7,72	6,21	11,41
50	37	6,85	6,76	6,29	7,63
75	10	7,01		6,48	7,36
100	6	7,27		6,48	7,84

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість визначень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Лютий</i>					
0	185	2,5	2,2	-0,27	6,89
10	154	2,32	1,95	-0,9	6,88
20	90	3,43	3,75	-0,35	6,9
30	43	4,41	4,39	0,21	6,93
50	10	6,1		5,19	6,65
75	3	6,61		6,07	7,07
100	2	7,76		7,73	7,78
<i>Квітень</i>					
0	52	7,51	6,98	3,87	12,35
10	20	5,39	5,31	4	6,95
20	17	5,49	5,57	3,57	6,93
30	12	5,7		4,81	6,43
50	3	6,16		5,85	6,51
75	1	6,73			
100	-				
<i>Червень</i>					
0	471	18,37	18,25	7,86	27,47
10	308	13,49	14,12	4,84	22,62
20	208	8,69	8,3	4,55	18,86
30	96	7,65	7,22	4,67	13,57
50	32	6,68	6,82	5,17	8,85
75	13	7,06		6,36	7,39
100	8	7,55		7,32	7,78
<i>Серпень</i>					
0	438	22,61	23,19	11,4	27,06
10	213	19,52	21,07	6,64	25,62
20	171	12,67	11,19	6,53	24,21
30	55	8,61	8,16	6,96	16,97
50	17	6,88	7,04	6,28	7,28
75	5	7,03		6,78	7,32
100	1	7,18			

Продовження додатку 5.3

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість визначень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Вересень</i>					
0	671	18,93	19,1	9,65	24,53
10	564	18,72	18,84	7,48	23,62
20	372	15,13	15,03	6,39	23,17
30	154	9,62	9,15	6,51	20,34
50	52	7,22	7,06	6,21	8,79
75	15	7,11		6,72	7,47
100	12	7,33		6,96	7,57
<i>Листопад</i>					
0	117	1,08	10,11	3,19	15,58
10	100	9,96	10,24	6,09	12,24
20	66	10,62	10,89	6,43	15,16
30	26	11,21	11,1	10	12,25
50	10	9,61		6,95	11,36
75	3	7,25		6,76	7,49
100	5	7,33		7,07	7,69

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість визначень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Жовтень</i>					
0	209	16,57	15,7	10,5	23,12
10	91	19,85	21,3	12,23	23,15
20	72	16,89	16,73	9,8	23,18
30	29	12,74	12,92	7,47	18,06
50	6	6,61		5,79	7,25
75	1	6,61		6,61	6,61
100	1	6,86		6,86	6,86
<i>Грудень</i>					
0	302	7,81	8,12	0,56	12,63
10	245	8,79	8,64	4,49	12,94
20	170	9,49	9,12	6,65	13,46
30	63	10,07	9,53	6,89	12,89
50	22	8,96	8,83	6,87	11,68
75	5	8,15		7,76	8,85
100	2	7,76		7,73	7,78

5.4 Статистичні характеристики значень солоності на всій акваторії ПЗШ (1990-2005рр.)

Горизонт, м	Кількість значень	Середні значення	Медіана	Мінімум	Максимум
<i>Січень</i>					
0	367	16,69	16,88	10,88	18,71
10	468	17,18	17,34	14	18,7
20	347	17,62	17,74	16,26	18,75
30	144	18,08	18,03	17,4	18,77
50	59	18,06	18,03	17,92	18,92
75	6	18,22		18,19	18,32
100	6	18,26		18,23	18,31
<i>Березень</i>					
0	79	16,29	17,99	7,84	18,56
10	62	17,91	18,19	15,73	18,27
20	48	18,11	18,19	17,64	18,27
30	31	18,18	18,20	17,9	18,27
50	18	18,25		18,17	18,52
75	8	18,25		18,18,	18,41
100	6	18,43		18,26	18,65
<i>Травень</i>					
0	433	14,63	15,03	4,93	18,21
10	421	17,15	17,53	13,22	18,22
20	279	17,98	18,05	16,05	18,27
30	149	18,11	18,12	17,87	18,4
50	63	18,23	18,22	17,76	18,66
75	38	18,57	18,57	18,23	18,87
100	16	19,27		18,77	19,83
<i>Липень</i>					
0	329	15,53	15,67	3,22	17,93
10	205	17,1	17,38	14,4	18,17
20	150	17,72	17,82	16,41	18,18
30	89	17,96	17,96	17,55	18,25
50	37	18,15	18,14	18,02	18,31
75	10	18,5		18,27	18,7
100	5	19,06		18,41	19,56
<i>Лютий</i>					
0	185	16,73	17,36	7,72	18,48
10	154	17,71	17,95	14,42	18,59
20	89	18,02	18,15	16,62	18,62
30	43	18,23	18,26	17,67	18,45
50	10	18,34		18,11	18,62
75	3	18,38		18,23	18,52
100	2	18,42		18,4	18,43
<i>Квітень</i>					
0	52	14,33	15,05	8,11	18,11
10	20	17,16	17,49	15,43	18,1
20	17	17,74		17,06	18,11
30	12	17,97		17,82	18,1
50	3	18,01		17,84	18,1
75	1	17,92			
100	-				
<i>Червень</i>					
0	468	15,18	15,53	2,98	18,17
10	308	17,03	17,29	12,14	18,16
20	208	17,78	17,93	15,38	18,26
30	93	18,01	18,03	17,59	18,28
50	32	18,15	18,15	18,01	18,3
75	13	18,56		18,15	18,89
100	7	19,27		18,82	19,75
<i>Серпень</i>					
0	428	15,54	15,98	4,33	18,02
10	213	16,75	16,78	14,45	18,03
20	168	17,59	17,80	13,48	18,12
30	55	17,84	18,05	14,07	18,17
50	17	18,21		18,1	18,38
75	5	18,55		18,4	18,71
100					

Продовження додатку 5.4

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість значень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Вересень</i>					
0	670	16,14	16,51	6,91	18,33
10	563	16,72	16,88	13,24	18,52
20	368	17,35	17,74	13,94	18,38
30	154	17,83	18,06	14,53	18,45
50	52	18,36	18,47	18,07	18,74
75	15	18,8		18,5	19,34
100	12	19,32		18,86	19,81
<i>Листопад</i>					
0	117	15,76	16,23	7,91	18,19
10	100	16,54	16,27	15,08	18,16
20	66	17,12	17,30	15,62	18,12
30	26	17,71	17,93	16,29	18,11
50	10	18,11		17,91	18,42
75	3	18,65		18,45	18,76
100	5	19,13		18,97	19,31

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість значень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Жовтень</i>					
0	201	16,13	16,65	11,56	18,01
10	87	16,72	16,75	14,24	18,04
20	67	17,25	17,32	15,95	18,25
30	29	17,88	17,96	16,71	18,28
50	6	18,3		18,2	18,44
75	1	18,67			
100	1	19			
<i>Грудень</i>					
0	302	16,24	16,70	8,69	18,15
10	245	17,08	17,08	14,84	18,15
20	170	17,51	17,68	15,91	18,17
30	63	17,88	17,96	16,66	18,2
50	22	18,17		17,99	18,41
75	5	18,52		18,07	19,19
100	2	18,42		18,4	18,43

5.5 Статистичні характеристики вмісту розчиненого кисню на всій акваторії ПЗШ (1990-2005рр.), см³/дм³

Горизонт, м	Кількість визначень	Середні значення	Медіана	Мінімум	Максимум
<i>Січень</i>					
0	268	8,28	8,31	6,63	11,09
10	204	8,07	8,14	3,34	9,31
20	154	7,70	7,82	3,50	8,81
30	62	7,23	7,80	2,77	8,59
50	35	7,43	7,55	6,67	7,90
75	9	6,78		6,75	6,80
100					
<i>Березень</i>					
0	79	8,65	8,27	6,19	11,9
10	62	8,22	8,05	7,01	10,27
20	48	7,91	7,88	7,25	9,14
30	31	7,72	7,67	7,17	8,31
50	18	7,05		6,00	7,92
75	8	6,89		6,23	7,15
100	6	6,51		6,02	7,04
<i>Травень</i>					
0	433	7,41	7,19	5,65	11,82
10	421	6,81	6,92	3,75	12,56
20	279	6,81	7,01	3,04	8,22
30	149	7,07	7,15	3,05	8,13
50	63	6,77	6,73	5,26	7,59
75	38	6,04	6,06	4,92	6,88
100	16	3,54		1,82	5,46
<i>Липень</i>					
0	346	6,42	6,03	4,05	12,35
10	127	5,43	5,76	0,30	8,35
20	117	4,93	4,95	0,17	8,02
30	108	5,77	6,53	0,75	7,26
50	78	5,77	6,12	2,56	7,79
75	48	5,50		4,75	6,21
100	16	3,68		1,04	6,15

Горизонт, м	Кількість визначень	Середні значення	Медіана	Мінімум	Максимум
<i>Лютий</i>					
0	134	8,62	8,67	6,96	10,80
10	104	8,34	8,38	7,32	9,68
20	59	8,08	8,06	6,50	9,56
30	63	7,91	8,00	6,94	8,81
50	13	7,39		6,96	7,80
75	5	7,46			
100					
<i>Квітень</i>					
0	179	8,20	8,16	7,21	10,19
10	62	8,11	8,13	7,09	8,52
20	45	7,82	8,10	5,67	8,25
30	34	7,95		7,71	8,22
50	28	7,68		7,63	7,71
75	18	7,59			
100					
<i>Червень</i>					
0	433	6,59	6,40	3,54	11,47
10	421	6,02	6,40	1,59	8,56
20	279	5,94	6,73	1,11	9,18
30	149	6,45	6,78	1,53	8,77
50	63	6,43	6,57	4,82	7,13
75	38	5,82		3,74	7,23
100	16	2,50		0,93	4,28
<i>Серпень</i>					
0	438	5,91	5,80	3,45	10,31
10	427	4,59	5,44	0,00	9,42
20	279	4,00	3,78	0,00	7,71
30	149	4,78	4,69	1,44	7,32
50	63	5,74		3,27	6,65
75	38	5,21		4,19	6,38
100	26	4,67			

Продовження додатку 5.5

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість визначень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Вересень</i>					
0	670	6,19	5,96	3,09	11,60
10	563	5,64	5,73	0,49	10,22
20	368	4,49	5,26	0,00	9,68
30	154	5,11	5,09	0,37	8,60
50	52	5,80	5,73	4,26	7,30
75	15	4,90		2,24	5,92
100	12	3,66		2,51	5,34
<i>Листопад</i>					
0	117	6,97	6,84	5,19	9,76
10	100	6,79	6,72	5,96	7,65
20	66	6,55	6,70	2,90	7,55
30	26	6,50	6,54	5,73	6,88
50	10	6,03		5,36	6,40
75	3	5,03		4,73	5,57
100	5	2,72		2,33	3,07

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість визначень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Жовтень</i>					
0	275	6,15	6,10	4,51	8,97
10	184	5,32	5,37	2,06	6,59
20	86	4,72	5,38	0,68	6,69
30	59	3,05	2,15	0,10	6,61
50	21	6,42		6,11	6,59
75	6	6,36			
100	3	4,65			
<i>Грудень</i>					
0	157	7,37	7,26	5,96	9,56
10	120	7,10	7,19	5,44	8,09
20	76	6,77	6,94	3,20	8,14
30	29	6,43	6,57	3,58	7,38
50	17	5,95	6,21	4,38	6,90
75	8	5,09		2,50	6,76
100	5	5,05		4,98	5,11

5.6 Статистичний вміст нітратів на всій акваторії ПЗШ (1990-2005рр.)

Горизонт, м	Кількість значень	Середні значення	Медіана	Мінімум	Максимум
<i>Січень</i>					
0	268	94,2	60,5	0,0	447,0
10	204	4,2	3,4	0,0	14,5
20	154	3,3	2,5	0,0	11,3
30	62	71,5		12,0	132,0
50	35	18,0		16,2	19,7
75	9	19,0		16,2	19,7
100					
<i>Березень</i>					
0	99	40,0	23,3	0,0	135,0
10	65	1,6		0,0	8,3
20	49				
30	39				
50	28				
75	18				
100	6				
<i>Травень</i>					
0	433	105,4	16,0	0,0	959,7
10	421	47,0	11,5	0,0	316,7
20	279	57,5		0,0	207,3
30	149	7,6	0,0	0,0	62,5
50	63	14,1		0,0	44,2
75	38	15,6		0,0	36,2
100	16	15,5		0,0	44,0
<i>Липень</i>					
0	346	35,6	5,0	0,0	427,0
10	127	2,3	0,5	0,0	34,0
20	117	45,0		0,0	94,0
30	108	8,6			
50	78	7,8		0,6	14,3
75	48	21,6		8,8	33,9
100	16	23,4		23,2	23,6

Горизонт, м	Кількість значень	Середні значення	Медіана	Мінімум	Максимум
<i>Лютий</i>					
0	134	40,2	13,7	0,0	405,5
10	104	19,2	9,3	0,0	102,0
20	59	28,2		19,1	40,4
30	63	14,1		0,0	37,7
50	13	15,4		11,3	22,7
75	5	19,2			
100					
<i>Квітень</i>					
0	179	51,3	8,0	1,1	286,8
10	82	17,9		2,5	218,3
20	55	6,4		1,7	16
30	37	6,5		1,2	16,5
50	25	9,8		3,0	17,2
75	18	14,1			
100	9				
<i>Червень</i>					
0	346	50,9	77,7	0,0	430,0
10	127	53,1		0,0	124,1
20	117	99,9		0,0	275,5
30	108	62,9			
50					
75					
100					
<i>Серпень</i>					
0	433	42,5	0,0	0,0	685,0
10	421	45,2		0,0	142,1
20	279	61,0		0,0	111,0
30	149				
50					
75					
100					

Продовження додатку 5.6

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість значень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Вересень</i>					
0	670	49,5	0,4	0,0	855,0
10	563	8,8	0,1	0,0	125,0
20	368	23,5	0,0	0,0	194,5
30	154	51,2		0,0	162,6
50	52	26,7		0,0	67,8
75	15	70,7		41,9	120,9
100					
<i>Листопад</i>					
0	117	47,1	10,7	0,0	540,7
10	100	18,6	7,9	0,0	123,5
20	66	14,6		0,6	40,0
30	26	4,1		0,3	6,5
50	10	15,8		0,8	52,0
75	1	5,0			
100	1	5,5			

<i>Горизонт, м</i>	<i>Кількість значень</i>	<i>Середні значення</i>	<i>Медіана</i>	<i>Мінімум</i>	<i>Максимум</i>
<i>Жовтень</i>					
0	275	55,0	5,5	0,0	322,0
10	184	2,5	0,3	0,0	57,0
20	86	5,3		0,1	43,5
30	69	34,4		0,1	72,0
50	21	7,2		0,2	10,8
75	1	14,1			
100	1	39,0			
<i>Грудень</i>					
0	147	85,0	26,0	0,0	998,0
10	106	53,0	34,3	0,0	238,5
20	10	12,5		0,0	11,9
30	11	11,7		0,0	64,9
50	8	3,4		0,0	8,8
75	3	11,4		8,8	13,1
100	2	30,4		29,7	31,0

5.7 Середні сезонні значення температури, солоності, кисню й нітратів у ПЗШЧМ за сезони з 1990-2005 рр.

<i>Зима</i>				
Горизонт	T (°C)	S (‰)	O ₂ (см ³ /дм ³)	Нітрати (мкг/дм ³)
0	4,44	16,55	8,09	73,13
10	4,82	17,32	7,84	25,47
20	5,94	17,72	7,52	14,67
30	6,76	18,06	7,19	32,37
50	6,99	18,19	6,92	12,27
75	7,23	18,37	6,44	16,53
100	7,36	18,37	5,05	30,4
<i>Літо</i>				
Горизонт	T (°C)	S (‰)	O ₂ (см ³ /дм ³)	Нітрати (мкг/дм ³)
0	21,18	15,42	6,31	43,0
10	17,12	16,96	5,35	33,53
20	10,59	17,70	4,96	68,63
30	8,00	17,94	5,67	35,75
50	6,80	18,17	5,99	7,8
75	7,03	18,54	5,51	21,6
100	7,33	19,17	3,62	23,4
<i>Весна</i>				
Горизонт	T (°C)	S (‰)	O ₂ (см ³ /дм ³)	Нітрати (мкг/дм ³)
0	8,93	15,08	8,09	65,57
10	6,94	17,41	7,71	22,17
20	6,41	17,94	7,51	31,95
30	6,44	18,09	7,58	4,70
50	6,91	18,16	7,17	11,95
75	7,01	18,25	6,84	14,85
100	7,39	18,85	5,03	15,50
<i>Осінь</i>				
Горизонт	T (°C)	S (‰)	O ₂ (см ³ /дм ³)	Нітрати (мкг/дм ³)
0	15,19	16,01	6,44	50,53
10	16,18	16,66	5,92	9,97
20	14,21	17,24	5,25	14,47
30	11,19	17,81	4,89	29,9
50	7,81	18,26	6,09	16,57
75	6,99	18,71	5,43	29,93
100	7,17	19,15	3,68	22,25

**МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ
ДО ПРОВЕДЕННЯ НАВЧАЛЬНОЇ ПРАКТИКИ
ЗА СПЕЦІАЛЬНІСТЮ
БЛОК ЗМІСТОВНИХ МОДУЛІВ
«ОСНОВИ ГІДРОХІМІЇ ТА ХІМІЇ ОКЕАНУ»**

Для студентів IV курсу
Напрямок підготовки – 6.040105 «Гідрометеорологія»,
ПДВ ГМ-14,
освітньо-кваліфікаційний рівень – бакалавр

Укладачі: Горліченко Марина Григорівна, к.п.н., доцент кафедри хімії
навколишнього середовища,
Шевченко Світлана Василівна, старший викладач кафедри хімії
навколишнього середовища ОДЕКУ.

Підп. до друку _____ Формат _____ Папір _____
Умовн. друк. арк. _____ Тираж _____ Зам. № _____

Надруковано з готового оригінал-макета

Одеський державний екологічний університет,
65016, м. Одеса, вул. Львівська, 15