

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКА НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ ЗВ'ЯЗКУ ім О.С. Попова

Кафедра автоматизації управління
технологічними процесами

ЗБІРНИК МЕТОДИЧНИХ ВКАЗІВОК
для виконання практичних робіт
з дисципліни

«ФІЗИЧНІ ОСНОВИ МОНІТОРИНГУ ВОДНОЇ ПОВЕРХНІ»

Модуль 2.3. Фізичні основи моніторингу водної поверхні

Одеса – 2013

УДК 551.508.85

Укладач: Михайлов В.І.

Методичні вказівки з підготовки для виконання практичних занять з дисципліни «Фізичні основи моніторингу водної поверхні» призначене для студентів, які навчаються за напрямом ННІ «Комп'ютерних технологій, автоматизації та логістики». У даному керівництві є ключові питання після основних тем практичного заняття, завдання для домашньої роботи, до завдань додаються вказівки до їх розв'язання. У вказівках є зміст контрольних завдань. Виділені розділи дисципліни для самостійної роботи.

СХВАЛЕНО

на засіданні кафедри автоматизації
управління технологічними процесами
та рекомендовано до друку.

Протокол № 10
від 22 червня 2012 р.

ЗАТВЕРДЖЕНО

методичною радою
академії зв'язку.

Протокол № 3/14
від 9 квітня 2013 р.

ЗМІСТ

1. Передмова	4
2. Модуль 2.3.....	4
3. Практичне заняття № 1. Розрахунок температури морської води	5
4. Практичне заняття № 2. Розрахунок швидкості вітру в океані.....	11
5. Практичне заняття № 3. Розрахунок солоності морської води	20
6. Практичне заняття № 4. Розрахунок електропровідності.....	26
7. Практичне заняття № 5. Розрахунок хлору морської води.....	32
8. Практичне заняття № 6. Розрахунок вмісту кисню у воді.....	37
9. Практичне заняття № 7. Розрахунок вмісту кисню в присутності сірководню	46
10. Література	51

ПЕРЕДМОВА

Дисципліна «Фізичні основи моніторингу водної поверхні» є вибірковою дисципліною циклу професійної та практичної підготовки студентів напряму 6.050202 – Автоматизація та комп'ютерно-інтегровані технології.

Вона розглядає фізичні основи процесу спеціальних видів моніторингу водної поверхні, які істотно впливають на розподіл фізичних та хімічних компонентів, що є необхідною інформацією при надзвичайних ситуаціях.

Вивчення дисципліни передбачає крім лекційних занять виконання практичних робіт, які дають студентам навички з вимірювання фізичних та хімічних параметрів води і взаємодію з атмосферою.

Модуль 2.3. Дисципліна «Фізичні основи моніторингу водної поверхні» виклається в семестрі 2.3.

Загальна характеристика дисципліни (кількість кредитів ECTS-2; модуль – 1; змістових модулів – 1. Загальна кількість годин – 72; у т.ч. лекцій – 26 год, практичних занять – 14 год., самостійна робота, індивідуальна робота – 32 год., вид контролю – залік. Розподіл годин на окремі види занять (лекції, практичні заняття, самостійну роботу) визначається робочим навчальним планом ВНЗ. Закріплюється робочою навчальною програмою – технологічною картою дисципліни.

Під час вивчення даної дисципліни, виконуючи практичні роботи як «Фізико-хімічні методи аналізу моніторингу водної поверхні».

Після виконання практичної роботи: «Фізико-хімічні методи аналізу моніторингу водної поверхні» студенти повинні

знати:

- основні схеми моніторингу;
- концепцію фізичного моніторингу;
- основні фактори дії за моніторингом;

вміти:

- проводити аналіз різних методів моніторингу;
- розраховувати електропровідність водної поверхні;
- оцінювати джерела забруднення;
- розраховувати кількість розчиненого кисню у воді.

Практичне заняття № 1

РОЗРАХУНОК ТЕМПЕРАТУРИ МОРСЬКОЇ ВОДИ

Теоретична частина

1.1. Визначення $t^{\circ}\text{C}$ поверхні води

Вимірювання температури води і повітря під час відбору проби є невід'ємною частиною аналізу.

Температуру води вимірюють завжди одночасно з відбором проби ртутним термометром з шкалою ділення $0,1-0,5^{\circ}\text{C}$. Слід застосовувати термометри, що калібруються, або принаймні перевірені за тими, що калібруються.

Там, де дозволяють умови, температуру поверхневих або стічних вод вимірюють, занурюючи термометр у воду (пряме сонячне світло необхідно затінити). Якщо безпосереднє вимірювання у водоймі виконати неможливо, то температуру вимірюють у бутлі відразу ж після відбору проби. Температура бутля (місткістю не менше 1 л) перед відбором проби має бути приведена до температури досліджуваної води. При вимірюванні температури проба не повинна підпадати під вплив яких-небудь джерел тепла або дію прямого сонячного світла. При відборі проби з крана та в інших подібних випадках, температуру вимірюють у струмені.

У більшості випадків температуру відлічують після встановлення на незмінному рівні ртутного стовпчика термометра, зануреного у досліджувану воду.

Для вимірювання температури води водойми на різних глибинах можна застосовувати також спеціальні термометри. Спосіб роботи залежить від типу вживаного приладу.

Добові та річні зміни температури пов'язані зі змінами компонент теплового балансу, а також з теплом, що переноситься течіями і вертикальним обміном вод. У ході зміни температури на поверхні океанів і морів проявляються головним чином добові та річні коливання радіаційної компоненти теплового балансу. Проте, накопичення і витрачання тепла морем запізнюється відносно максимуму і мінімуму температури повітря.

Найвищі температури води на поверхні спостерігаються пополудні, близько 14 – 16 годин, а найнижчі – близько 4 – 8 годин ранку.

Тому добова амплітуда коливання температури на поверхні океанів і морів невелика і значно менше добових амплітуд коливання температури повітря.

Нерідко амплітудою коливання називають різницю крайніх значень, що невірно: амплітудою коливання називається найбільше відхилення від середнього значення.

У середньому добові коливання, тобто різниця між максимальними і мінімальними значеннями температури води на поверхні, не перевищують

0,2–0,3°C, а у високих широтах 0,1°C, тобто температура води залишається майже постійною. Найбільші добові коливання температури спостерігаються в тропіках де в тиху погоду вони досягають 1°C. Добові коливання температури влітку більші, ніж в зимові місяці.

Річні зміни температури води на поверхні океанів і морів виражений виразніше, ніж добовий.

Річні коливання температури поверхневих вод значно перевершують добові, оскільки впродовж року(від місяця до місяця) змінюється співвідношення між приходом і витратою тепла. Річні коливання залежать і від широти місця, оскільки впродовж року з широтою змінюються відмінності в нагріванні та охолодженні поверхневих вод.

1.2. Основні причини зміни температури води

Температура води в тому чи іншому районі моря або океану змінюється в результаті наступних процесів:

- а) надходження тепла від сонця і теплообміну з атмосферою;
- б) надходження тепла з вище – або нижче лежачих шарів води (вертикальний теплообмін);
- в) принесення тепла з боку в результаті горизонтального переносу повітряних і водних мас або адвекції.

Тепло надходить в море від сонця, поглинається дуже тонким поверхневим шаром води і глибоко в море не проникає. Вже на глибині 1 см від поверхні тепловий ефект променевої енергії сонця, майже в 100 разів менший, ніж на самій поверхні моря, а на глибині 1 м – у 8350 разів. Якби води океану не переміщувалися в результаті вертикального переміщення частинок води, або конвекції, а також під впливом вітру або течій, то практично глибинні горизонти океанічних вод зовсім не отримували б тепла.

1.3. Причини мінливості температури води на узбережжі океанів і морів

Крім загальних і головних причин, що визначають термічний режим Світового океану, описаних у попередньому параграфі, прибережні води відчують вплив другорядних факторів. Серед них найбільше значення має тепловий стік річок.

В.В. Шулейкін при розрахунку теплового балансу Карського моря підрахував надходження тепла, що вноситься в море ріками (Об, Єнісей). Він показав, що, вплив теплового стоку цих річок хоча і сильно поступається притоку тепла, принесеного гілкою Північно-Атлантичного течії, все ж воно дуже істотне для великого району моря, що знаходиться під впливом річкових вод. Ще більше воно істотне для ділянки, що безпосередньо прилягає до гирла річки, так як температура води сибірських річок влітку піднімається досить високо (до 17 – 20°C).

Таким чином, річки помірною поясу і навіть у високих широтах надають теплового впливу на пригирлові ділянки моря. У тропічних районах, навпаки річковий стік у деяких випадках може знижувати температуру морської води (гірські річки).

Велике значення має вітровий режим узбереж: згінні вітри викликають відтік теплих вод від берега в бік відкритого моря і підняття з глибин холодних вод. Температура води при цьому може знизитися на кілька градусів (на $6 - 8^{\circ}$) за 2 години. Такий випадок спостерігався автором влітку 1936 г. в бухті мережевого (Берінгове море), в якій нагрітий тонкий поверхневий шар підстилаючої холодними водами.

Особливий характер набуває вплив течій на зміну температури води біля узбереж. Якщо у відкритому океані багато течій орієнтовані вздовж широт (пасатні течії, екваторіальні протитечії, Дрейф Куросіо і т.д.) і не роблять істотного впливу на температуру води, то в морях досить часто мають місце течії, спрямовані з півночі на південь і навпаки. Перші різко знижують температуру води і навіть приносять льоди в райони, де їх, як правило, не буває (Ойясіо і Приморське, течії в Японському морі), другі – підвищують її і перешкоджають появі льодів (Мурманський берег Баренцового моря).

1.4. Поняття про тепловий баланс моря

На поверхні океанів і морів відбуваються складні теплові процеси. Деякі з них призводять до втрати тепла водою, інші ж супроводжуються припливом тепла у воду. Якщо переважають процеси, пов'язаний із втратою тепла, то температура води моря знижується, якщо приплив тепла перевищує втрату, то температура підвищується.

Основним джерелом приходу тепла є сонце. Тепло надходить від сонця у вигляді короткохвильової сонячної радіації, що складається з прямої сонячної радіації та радіації, розсіяної атмосферою. Частина такої сумарної сонячної радіації не сприймається водою, а відбивається назад у атмосферу (відбита радіація).

Деяку роль відіграє прихід тепла в результаті конденсації парів води на водній поверхні. Крім того, коли вода холодніша повітря, море оприбутковує тепло, а коли тепліша, витрачає тепло в атмосферу шляхом турбулентного теплообміну між морем і атмосферою.

Основними причинами втрати тепла морем є: 1) випаровування і 2) ефективне випромінювання, тобто різниця між довгохвильовим (тепловим) випромінюванням поверхні моря і зустрічним довгохвильовим випромінюванням атмосфери.

У деяких морях істотного значення може мати надходження або витрата тепла в результаті процесів водообміну розглянутої водойми з сусіднім або розглянутої частини водоймища з сусідніми (внутрішньо водного теплообміну), як це має місце, наприклад, у Білому морі.

У Льодовитому морі необхідно також зважати на тепло, виділене при утворенні льоду, і тепло, що витрачається на його танення. Деякі невеликі зміни

в загальний прихід-витрата тепла моря вносять неоднаково нагріті материкові води і надходять на його акваторію атмосферні опади.

Алгебраїчна сума кількості тепла, що надходить у воду і втраченого водою в результаті всіх теплових процесів називаються тепловим балансом моря. Окремі статті приходу-витрати називаються складовими, або елементами (компонентами), теплового балансу. Складові теплового балансу обчислюються звичайно у калоріях на один квадратний сантиметр на добу (кал/см² добу). Тепловий баланс вважати за будь-який відрізок часу: доба, місяць рік.

У переважній більшості випадків проведення всього комплексу спостереження над усіма складовими теплового балансу практично не є можливим. Це призводить до необхідності при розрахунках користуватися не спостереженими, а обчисленими значеннями складових теплового балансу.

Дослідження теплових процесів у природних умовах становить одне з головних завдань сучасної океанології. Знаючи природу і характер цих теплових процесів, можна з'ясувати причини виникнення цілого ряду явищ, що відбуваються в океані та атмосфері, і навчитися їх передбачати.

1.5. Рівняння теплового балансу

Сучасні дані про тепловий стан Землі свідчать про те, що кількість тепла, одержуваного поверхнею земної кулі за тривалий час, дорівнює кількості тепла витраченого нею у світовий простір.

Тому в середньому за багаторічний період (порядка сторіччя) температуру всієї поверхні земної кулі можна умовно розглядати як незмінну.

Оскільки середня температура води Світового океану за багаторічний період також залишається незмінною, є підстава, що всі теплові потоки в сумі повинні дорівнювати нулю, тобто

$$Q_{\text{пн}} \pm Q_{\text{аєі}} \pm Q_{\text{аєіа}} \pm Q_{\text{еіа}} \pm Q_3 \pm Q_{\text{ааа}} \pm Q_{\text{пді}} \pm Q_o \pm Q_t = 0, \quad (1.1)$$

де $Q_{\text{пн}}$ – Поглинена поверхнею води пряма і розсіяна сонячна радіація (тобто сумарна сонячна радіація за вирахуванням відбитої радіації); $Q_{\text{аєі}}$ – Ефективне випромінювання; $Q_{\text{аєіа}}$ – Теплота випаровування чи конденсації (при випаровуванні море втрачає тепло, при конденсації набуває його); $Q_{\text{еіа}}$ – конвективний теплообмін (негативний – коли море втрачає тепло, покладе Єльня – при отриманні тепла); Q_3 – Теплота процесів у лідоутворенні і таненні; $Q_{\text{ааа}}$ – Тепло, що отримується або втрачається в результаті процесів водообміну (внутриводний теплообмін; $Q_{\text{пді}}$ теплота матеріального стоку; Q_1 – Теплота атмосферних опадів; Q_t – Кількість тепла, пов'язана із зміною температури води.

У цій рівності враховані лише основні складові теплового балансу. Цілий ряд теплових явищ мають менше значення для теплового режиму моря, як правило не враховується, і тому рівняння теплового балансу в такому вигляді є

наближеним. Неврахованими виявляються, наприклад, приплив тепла від дна моря, тепло, що утворюється за рахунок радіоактивних речовин що знаходяться у воді і за рахунок хімічних та органічних процесів, а також тепло, що виділяється при перетворенні механічної енергії в теплову.

Дуже часто нехтують також теплотою материкового стоку і теплотою атмосферних опадів. Для незамерзаючих морів відпадає необхідність обліку теплоти процесів лідоутворення і танення. Немає потреби враховувати цю теплоту і для обмерзання морів, коли підраховується баланс за рік. Про випадок теплота, що виділяється при лідоутворенні, дорівнює теплоті, що поглинається при таненні льоду, якщо тільки лід не при але переноситься в дане море з сусідніх морів або не виноситься із моря.

Середні місячні величини кількості тепла визначаються множенням приросту товщини льоду за місяць на приховану теплоту плавлення (рівну 80 кал/г).

При таких допущеннях рівняння теплового балансу набуде вигляду

$$Q_{\text{мі}} \pm Q_{\text{аєіδ}} \pm Q_{\text{аєіаδ}} \pm Q_{\text{єііа}} \pm Q_{\text{ааа}} = 0. \quad (1.2)$$

Ключові питання

1. Як виміряти t°C води?
2. У яких одиницях вимірюється t°C води?
3. Що таке добові сезонні зміни t°C води?
4. Що таке статистичний аналіз t°C води?

Задачі

Задача №1. Аномалії температури води.

y	I	2	...	9
$\Delta t_w(y)$	Δt_1	Δt_2	...	Δt_9

Розраховують коефіцієнти розкладу природним складовим поля Δt_w за формулою $B_i^{\Delta t_w} = \sum_{y=1}^9 (\Delta t_w(y) Q_i^{\Delta t_w}(y))$.

Знайдені значення $\sum_{\text{XII-III}} B_i^{\Delta t_w}$, $B_j^{\Delta P}$ та $B_i^{\Delta t_w}$ підставляють в прогностичні рівняння, вибираючи значення коефіцієнтів регресії a_i , b_j , c_i , d_i для відповідного місяця.

У результаті обчислень отримують прогностичні значення коефіцієнтів розкладання прогнозованого поля аномалій температури води.

Завдання № 2. Прогностичні значення до коефіцієнтів розкладання поля Δt_w .

$B_0^{\Delta t_w}$	$B_1^{\Delta t_w}$	$B_3^{\Delta t_w}$...	$B_7^{\Delta t_w}$
--------------------	--------------------	--------------------	-----	--------------------

За обчисленням (прогностичним) значенням $B_i^{\Delta t_w}$ і заданим природним складовим відновлюють прогностичне поле аномалій температури води за формулою $\Delta t_w^{i\delta} = \sum_{i=0}^7 (B_{i\ i\delta}^{\Delta t_w}(y) Q_i^{\Delta t_w}(y))$.

Завдання № 3. Прогностичні значення аномалій температури води.

y	I	2	...	9
$\Delta t_w^{i\delta}$...	

Скласти прогноз аномалій t_w на місяць, заданий викладачем. Вихідні дані подані.

Домашнє завдання

1. Підготуйтеся до відповідей.
2. Побудувати виконання розрахунків і графік добових коливань $t^\circ\text{C}$ води.
3. Побудувати графік добових коливань.
4. Оцінити візуальний аналіз графіків.

Практичне заняття № 2

РОЗРАХУНОК ШВИДКОСТІ ВІТРУ В ОКЕАНІ

Теоретична частина

1.1 Основне живлення в дослідженні хвиль полягає в з'ясуванні механізму передачі енергії поверхні океану

Складна динамічна структура вітру, його пульсація за швидкістю напряду визначає широкий спектр явищ на поверхні водної поверхні. Рух повітря по відношенню до земної поверхні показує вітер.

Вітер має швидкість і напрям. Швидкість вітру вимірюється м/с (бал). Напрям вітру визначається параметрами, звідки дме вітер. Прийнято визначати напрям вітру(північний, південний, східний, західний). У морській практиці вітер визначається в румбах. Вимірюється вітер у ручному і автоматичному режимах. Основні прилади анемометр. Вітер існує як постійний так і переривчастий.

У автоматичному режимі вимірюються дані складу швидкості, вітру що має шкалу від мінімуму до максимуму. Вимірюється анеморумбометром, де визначається швидкість, напрям, уривчастість.

У ручному режимі вимірюється здійснюється при відключенні усіх вимірників.

1.2 Швидкість і напрям вітру

Атмосфера перебуває в безперервному русі відносно поверхні землі. Рух повітря по відношенню до земної поверхні носить назву вітру.

Вітер характеризують за допомогою двох величин: швидкості і напряду вітру.

Швидкість вітру – це той шлях, який проходить повітря за одиницю часу. Одиницями для вимірювання швидкості вітру служать 1м в секунду (1м/с) або 1км на годину (1км/час). Між цими двома одиницями існує зв'язок:

$$1\text{м/с} = 3,6 \text{ км/год.} \quad (2.1)$$

Для перекладу швидкості вітру з м/с в км/год. і назад служать табл. 1 і 2.

Таблиця 1. Переведення швидкості вітру з м/с в км/год.

U, м/с	1	2	3	4	5	8	10	15	20	25
U, км/год	3,6	7,2	10,8	14,4	18,0	28,8	36,0	54,0	72,0	90,0

Таблиця 2.Переведення швидкості вітру з км/год в м/сек

U, м / сек	5	10	15	20	30	40	50	60
U, км / год	1,4	2,8	4,2	5,6	8,3	11,1	12,9	16,6

Для ведення швидкості вітру, вимірної в м/с, в км/год можна користуватися таким правилом. Потрібно число в м/с помножити на 4 і з отриманої величини відняти її десяту частину. Різниця і буде виражати швидкість вітру в км / год.

Таблиця 3. Швидкість вітру в балах і м/с.

Бали Шкали Бофорта	0	1	2	3	4	5	6
Швидкість вітру, м / сек	0-0,5	0,6-1,7	1,8-3,3	3,4-5,2	5,3-7,4	7,5-9,8	9,9-12,4

Продовження

Бали Шкали Бофорта	7	8	9	10	11	12
Швидкість вітру, м / сек	12,5-15,2	15,3-18,2	18,3-21,5	21,6-25,1	25,2-29,0	> 29,0

Приклад. Нехай швидкість вітру 8 м/с. Помножимо $8 \times 4 = 32$. Із 32 віднімаємо 3,2. Отримуємо величину 28,8, яка і представляє швидкість вітру в км / год.

При вимірюванні швидкості вітру в морському флоті широко поширена так звана шкала Бофорта, в якій швидкість вимірюється в балах (12-бальна система).

Для переходу від балів шкали Бофорта до метрів на секунду і назад користуються табл. 3.

Напрямок вітру земної поверхні вимірюється в румбах (16-румбовая шкала). За напрямком вітру в метеорології приймається той напрямок, звідки дме вітер. Це означає, що при північному вітрі повітря переміщується з півночі на південь, при західному - із заходу на схід і т. д. За основні румби прийняті: північний (Пів), південний (Півд.), східний (Сх) і західний (З).

У аеронавігації за напрямком вітру прийнято той напрям, куди дме вітер. Таким чином, аеронавігаційний і метеорологічний вітри відрізняється за напрямом на 180° .

Основним приладом для вимірювання швидкості і напрямку вітру біля земної поверхні служить флюгер. Швидкість вітру визначається за положенням дошки, а напрямок – за флюгером. Флюгер встановлюється на метеорологічному майданчику на висоті 10-12 м над ґрунтом.

Для більш точного визначення швидкості вітру служить чашковий анемометр. Для визначення напрямку вітру вживаються також вимпел і конус.

На висотах швидкість і напрям вітру використовують за допомогою куль-пілотів. Куля-пілот становить собою тонку гумову оболонку, що наповнюється перед випуском легким газом(воднем). Після випуску куля-пілот починає одночасно підніматися вгору і переміщатися разом з повітряним потоком. Якщо зафіксувати положення в просторі кулі-пілота в два послідовні моменти часу, то за допомогою спеціального планшета(круга проф. П. А. Молчанова) можна визначити швидкість і напрям вітру в тому шарі атмосфери, в якому куля-пілот знаходилася між цими моментами часу. Положення кулі-пілота в просторі фіксується за допомогою оптичних теодолітів або радіотеодолітів. Радіотеодоліт дозволяє вимірювати швидкість і напрям вітру до великих висот за будь-якої погоди. З допомогою ж звичайних теодолітів вимірювання вітру усередині хмар і за хмарами неможливий.

Звичайна висота підйому куль-пілотів складає 10-15 км. Нерідкі випадки підйому їх до висоти 25-30 км. Відзначалися випадки підйому куль-пілотів до висоти більше 50 км.

Напрямок вітру на висотах вимірюється в градусах, а швидкість в м/с або км/год. Відлік кутів ведеться від півночі за годинниковою стрілкою. При цьому, як і біля землі, за напрямку вітру на висотах в метеорології прийнятий той напрям, звідки дме вітер. Точність вимірювання швидкості вітру методом куль-пілотів складає близько 1 м/с, напрямлення – біля 10° .

Спостереження показують, що рух повітря носить, як правило, поривчастий(неспокійний) характер. Це означає, що швидкість і напрям вітру в кожній точці простору зазнають різких змін у часі. Обумовлено це тим, що окремі частки повітря відриваються від загального потоку і переміщаються по складних, нерегульованих

1.3 Напрямок вітру

Основні напрями вітру над морем визначається розподілом атмосферного тиску в різну пору року. У холодну половину року відповідно до переважаючого впливу континентального полярного повітря і розміщення над морями циклонної області перебуває під впливом північно-східних, північних і північно-західних вітрів, захоплюючих головним чином західну половину моря. Ці вітри особливо сильно розвинені в околичних частинах моря і помітно слабшають далеко від берега. У південно-східній частині моря, внаслідок освітлення над Вірменським нагір'ям зони високого тиску і поширення відрогів сибірського максимуму на Каспійське море, переважають східні вітри.

Влітку переважаючий вплив азорського максимуму викликає північно-західні, західні і південно-західні вітри, також головним чином захоплюючі західну частину.

Вітровий режим узбережжя відрізняється значно більшою різноманітністю, ніж вітровий режим чого оскільки на багатьох ділянках

узбережжя переважаючі напрями вітрів спотворюються рельєфом прилеглої суші, особливо в гористих районах.

Приведена повторюваність вітрів різних напрямів на станціях Одеса, Ялти, Батумі. Дані добре узгоджуються з результатами опублікованих досліджень.

На північно-західному узбережжі моря взимку переважають північно-східні вітри, часто спостерігаються північно-західні, північні, східні. Навесні збільшується число випадків з вітром південно-східних напрямів, до осені їх повторюваність зменшується і до зими стає мінімальною. Влітку найбільшу повторюваність мають вітри північно-західного напрямку, найменшу – східного, південно-східного.

На південно-західному узбережжі Криму з серпня по лютий-березень переважають вітри північно-східних, північних напрямів. У березні різко збільшується повторюваність південного вітру, в квітні – червні вона є переважаючою. У червні – серпні збільшується повторюваність північно-західних вітрів, в липні вона досягає максимуму і зменшується до жовтня. Взимку найменшу повторюваність мають західні вітри, в іншу частину року – східні вітри.

1.4 Швидкість вітру

Середні місячні і річні швидкості вітру по основних гідрометеорологічних станціях узбережжя, розраховані за тривалий період спостережень.

Впродовж усього року найбільшими швидкостями вітру відрізняється західна частина моря. Середні швидкості вітри, спостережувані у відкритому морі, більші, ніж на узбережжі. У холодну пору року швидкості вітру більше, ніж в теплу, і в морі, і на узбережжі.

У холодне півріччя в західній половині моря середня швидкість вітру досягає 7-8 м/с, а в окремих районах перевищує 8 м/с. На узбережжі вона не перевищує 7 м/с.

На сході у відкритому морі середня швидкість вітру в південних районах складає 5-6 м/с, в північних 6-7 м/с, а на узбережжі змінюється від 2 м/с в південних районах до 6 м/с в північних.

У тепле півріччя, як і в холодне, швидкості вітру збільшуються зі сходу на захід. Проте відмінності між окремими районами відкритого моря і між морем та узбережжям виявляються у цю пору року меншими.

Найменшими впродовж року швидкостями вітру відрізняються Південний берег Криму(ПБК), південно-східне узбережжя моря і прилеглі райони моря.

Розподіл вітру за градаціями швидкості свідчить про найбільш характерний для берегових гідрометеорологічних станцій режим слабких вітрів. На більшій частині узбережжя впродовж року переважають вітри слабкіші 5 м/с. Значну повторюваність, але меншу, ніж градація швидкості вітру 1-4 м/с, має градація швидкості вітру 5-6 м/с. У літні місяці повторюваність швидкостей

вітру 1-4 м/с досягає 60 в зимові місяці повторюваність цих градацій майже зрівнюється і складає 20-30 %.

Про коливання середньої швидкості вітри від року до року дозволяють судити розраховані за береговими гідрометеорологічними станціями середні квадратичні відхилення(СКВ). У зимові місяці, коли міжрічна мінливість найбільш велика, СКВ складають 1-2 м/с, влітку вони знижуються до 0,5-0,9 м/с. СКВ середньої швидкості за рік складають 0,3-0,9 м/с.

Незважаючи на переважання слабких вітрів, на узбережжі Чорного моря спостерігається, проте, досить значне число днів з сильним вітром(>15 м/с). Найбільше таких днів(34-35 за рік) на північно-східному і північно-західному берегах моря. Найменшим числом днів з сильним вітром(20-22 діб за рік) відрізняються райони з невеликими середніми швидкостями вітру ПБК і південно-східні райони Кавказького узбережжя. Хоча дні з сильним вітром можливі у будь-які сезони, але в тепле півріччя вони спостерігаються рідше, ніж в холодне. У літні місяці на окремих гідрометеорологічних станціях такі дні бувають взагалі не щорічно.

Як правило, найбільші швидкості вітру спостерігаються при вітрах переважаючих напрямів, але можливі значні посилення вітрів і інших напрямів.

У відкритому морі найбільша із спостережуваних швидкостей вітру склала 26 м/с. У зв'язку з епізодичністю та іншими специфічними особливостями суднових спостережень, достовірніші відомості про максимальні швидкості можуть бути отримані розрахунковим шляхом. Найбільша швидкість вітру для відкритої частини моря, можлива 1 раз в 100 років, складає 40м/с.

1.5 Бризи і місцеві вітри на прикладі Чорного моря

Бризи в теплу пору року – з березня по жовтень-напряв вітру на узбережжі характеризується ясно вираженим добовим ходом, зумовленим, з одного боку, неоднаковим нагрівом суші і поверхні моря(бризові вітри), з іншого боку, орографічними причинами(гірничо-долинні вітри, вітри схилів).

Бризи спостерігаються по всьому узбережжю Чорного моря. У південних районах моря вони можливі у будь-яку пору року при максимальній повторюваності влітку. На північному узбережжі моря бризова погода спостерігається тільки в період з травня по жовтень.

Бризи в теплу пору року - з березня по жовтень-напряв вітру на найбільш регулярні бризи в районі ПБК, де за рік відзначається в середньому понад 50 діб з бризовою циркуляцією. У Ялті відзначається до 190 сут в році з бризом, особливо часто вони бувають з квітня по жовтень. На Кавказькому узбережжі річна повторюваність бризов збільшується в напрямі з півночі на південь від 18 до 50 діб. Порівняно рідкісні бризи в районі Поті, оскільки в сильно заболоченій долині р. Ріорі менш різко проявляється температурний контраст між сушею і морем. Напряв бризових вітрів у різних районах узбережжя визначається напрямом і конфігурацією берегової риси. На західному березі моря морський бриз переважає східного і південно-східного напрямку, а

береговий - північного напрямку. На ділянці від Одеси до Криму морський бриз найчастіше буває від південного заходу, береговий від півночі і північного сходу. Західне узбережжя Криму відрізняється переважанням північно-західного морського і північно-східного берегового бризу, в чорноморському і такому, що Стереже береговий бриз іноді має південно-східну складову. Оскільки на ПБК напрям бризових вітрів визначається орієнтацією не лише берегової риси, але і відповідних до берега річкових долин, морський бриз буває тут від східного до південного напрямку, а береговий – від північно-західного до північного. На чорноморському узбережжі Кавказу переважаючим напрямом морського бризу є західне і південно-західний напрям, берегового – бризу північний і північно-східний напрями. Тільки у районі Новоросійська морський бриз спрямований з південного сходу, а береговий – з північного заходу. Це пов'язано з тим, що досить велика Новоросійська бухта витягнута з південного сходу на північний захід.

Зміна морського бризу на береговий відбувається увечері, береговий на морський – незадовго до полудня. Береговий бриз припиняється уранці, настає пауза, безвітря. У такі періоди поверхня моря може бути дзеркально гладкою. Зі сходом Сонця розвивається прохолодний морський бриз, проникаючий по долинах в глиб суші, як правило, не більше ніж на 2-3 км. Лише в районах відкритого і пологого берега, особливо якщо поблизу берега немає гір і височин, морський бриз може проникати в глиб континенту на 20-40 км.

Завдяки бризу на пляжах літнім днем прохолодніше, ніж в прибережних передгір'ях і далеко від моря. Пополудні морський бриз починає слабшати, до кінця дня знову настає пауза - перехід до нічного бризу, гірському вітру з суші у бік моря. Чим потужніше бриз над сушею, тим більше його горизонтальна протяжність у бік моря. Влітку бриз іноді проникає у бік моря на відстань до 30 км.

На окремих ділянках узбережжя, там, де гори близько підходять до берега, в річкових долинах, що прорізають їх, на бризову циркуляцію накладається гірничо-долинна. У таких районах добова періодичність у напрямі вітру проявляється особливо різко.

Бору. При перевалюванні через гори холодного повітря в зимовий час на підвітряних схилах виникає поривчастий штормовий вітер – бору.

Найчастіше бору повторюється в холодну частину року, проте він може виникати і в кожному з літніх місяців. Під час бору спостерігаються різкі коливання метеорологічних елементів тиску, температури та інших. Вітер, як правило, поривчастий. Особливо різко знижується температура і вологість повітря. В окремих випадках до початку бору спостерігаються плюсові температури повітря, після його проходження температура повітря опускається нижче нуля градусів

Бору спостерігається на ділянці узбережжя від Анапи до Туапсе і на ПБК.

На півночі Кавказького узбережжя бору, що має тут північно-східний напрям, характеризується великими швидкостями вітру(понад 14 м/с, в окремих випадках до 40 м/с), з низькою температурою повітря(до 14... – 15°C) і значною тривалістю. У Новоросійську в середньому буває 46-48 днів в році з бором, з них

половина з вітром зі швидкістю не менше 20 м/с. Частіше за весь бору спостерігається тут з вересня по березень з максимумом повторюваності в першому і останньому місяцях цього періоду. Тривалість окремих випадків бору досягає 1-3 діб, а іноді бору триває впродовж цілого тижня. Швидкість вітру довго тривалого бору змінюється у великих межах, тобто один випадок ніби розділяється на декілька періодів.

Район поширення бору вздовж узбережжя невеликий – на південь від Туапсе бору не простежується. В глиб моря він не поширюється далі 10км.

На ПБК бору має західний напрям і відрізняється меншою інтенсивністю(швидкість вітру рідко перевищує 25 м/с) і меншою тривалістю. Це пояснюється тим, що перевали в Кримських горах, якими на ПБК "скачується" холодне повітря, нижчі, ніж на Північному Кавказі. Бору на ПБК – явище відносно рідкісне. За даними роботи, за 11 років у Ялті відмічені 79 випадків бору, в Кацивелі – 49, в періоди бори швидкість вітру над горами досягає 40 м/с (м. Ай-Тодор). Триває бору недовго, в основному менше доби. Проте, через незначні проміжки часу він знову повторюється. Якщо не враховувати ці перерви, то тривалість бору іноді збільшується до декількох діб. Вітри під час бору мають значну вертикальну складову, спрямовану вниз. Значення цієї складової на рівні Кацивелі складає 8-10 м/с. Під час бору над горами утворюється своєрідна хмарність, що витягнута вздовж гір, нагадує шквалисту хмару.

Слід мати на увазі, що не всякий північно-східний вітер на узбережжі Кавказу або північно-західний на ПБК є бору. Бору виникає за наявності зони високого тиску на північ від Чорного моря і області зниженого тиску над морем, коли спостерігаються великі контрасти температур підстилаючої водної поверхні і поверхні землі.

Фени. На схилах Кавказьких і Кримських гір виникають і поривчасті вітри, що супроводжуються не зниженням температури повітря, а її підвищенням – фени. Окрім різкого підвищення температури(іноді на 10 – 15° за декілька годин) при фенах спостерігається стрибкоподібне зменшення відносної вологості повітря, яка може у виняткових випадках знижуватися до 5 – 10 %. Найбільш часто фени спостерігаються вони від декількох годин до декількох днів.

Завдання: Переведення швидкості вітру з м/с в км/год

V м/с	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	25
V км/год														

Швидкість вітру у хмарах у балах Бофорта в м/с

Бали шкали Бофорта	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Швидкість вітру м/с													

Задачі

1. Відстань по нормалі між двома сусідніми циклонними ізобарами складає 200 км. Визначити швидкість градієнтного вітру, якщо радіус кривизни ізобар 600 км.

2. На периферії антициклону відстань між двома сусідніми ізобарами складає 300 км. Яка швидкість градієнтного вітру при радіусі ізобар 800 км, якщо широта місця 55° ?

3. У лютому 1902 р. під час польоту вільної кулі на широті 50° швидкість градієнтного вітру складала 75 м/с. Визначити значення горизонтального градієнта тиску у разі циклонних ізобар з радіусом ізобар 1000 км при щільності повітря $1,21,2 \text{ кг/м}^3$.

4. Визначити швидкість градієнтного вітру в циклоні на широті 70° при баричному градієнті 2 гПа/100 км, якщо радіус ізобар 600 км(щільність повітря $1,25 \text{ кг/м}^3$).

5. На скільки відрізняється швидкість градієнтного вітру в антициклоні від швидкості вітру в циклоні на широті 60° за наявності горизонтального градієнта тиску, рівного 2 гПа/100 км, якщо радіус ізобара дорівнює 600 км?

6. Швидкість градієнтного вітру в антициклоні на Північному полюсі складала 10 м/с при стандартному тиску і температурі -39°C . Визначити баричний градієнт, якщо радіус ізобара дорівнює 500 км.

7. Точка розташована на північній периферії циклону(широта 60°) в 1000 км від його центру. Відстань тут по нормалі між ізобарами 1005 і 1010 гПа складає 200 км. Визначити, як зміниться швидкість вітру в тій же точці циклона, якщо він, не міняючи свого термобаричного поля, переміститься на 20° південніше.

8. Побудувати схему розташування усіх сил, що діють на частку повітря, що рухається, в циклоні і антициклоні у разі наявності сили тертя

9. Побудувати схему розташування сил, що діють на частку повітря, що рухається, в циклоні, з урахуванням сили тертя, прийнявши кут відхилення вітру від градієнта рівним 45° .

10. Побудувати схему співвідношення сил, що діють на приватник повітря, що рухається, в антициклоні за наявності тертя, прийнявши кут відхилення напряму руху від градієнта рівним 60° .

Ключові питання

1. Які режими роботи в автоматичному режимі?
2. Якими приладами визначається температура?
3. У яких одиницях визначається швидкість вітру?
4. Назвіть основні напрями вітру?
5. З якими режимами вимірюється швидкість вітру, і напрями?
6. Які величини називаються максимальною швидкістю вітру?
7. Якими величинами характеризується відсутність вітру?

Домашнє завдання

1. Назвіть конструкції приладів, які визначають швидкість вітру.
2. Визначте кількість румбів для різних ситуацій.
3. Дайте визначення циклонам і антициклонам.
4. Передайте швидкість вітру з м/с в км/год
5. Намалюйте схему румбу

Практичне заняття № 3

РОЗРАХУНОК СОЛОНОСТІ МОРСЬКОЇ ВОДИ

Теоретична частина

3.1 Склад морської води

Морська вода є універсальним розчином, до складу якого входять усі відомі хімічні елементи. У морській воді в розчині знаходяться тверді мінеральні речовини, гази, мікроелементи, колоїди і суспензії органічного та неорганічного походження.

Загальна кількість розчинених мінеральних речовин, т.б солей в 1кг. морської води, узята за вагою (у грамах), називається солоністю морської води. Середня солоність морської води 35г. солей, розчинених в 1кг морської води, т.б 0,035 долі кілограма.

В океанологічній практиці солоність виражається в тисячних долях, т.б в проміле, і позначається ‰ (35‰). Точніше сольовий склад слід виражати в іонній формі.

Зміст основних іонів у морській воді характеризується цими табл.1.

Таблиця 1. Зміст основних іонів у морській воді, за С. В. Бруєвичем
Склад морської води.

Cl'	SO ₄ ''	HCO ₃ ''	Br'	H ₃ BO ₃ '	Na•	Mg ^{••}	Ca ^{••}	K•	Sr ^{•••}
19,35	2,70	0,14	0,07	0,03	10,76	1,30	0,41	0,39	0,01

Сума іонів 35,16

Склад морської води різко відрізняється від складу річкових вод(таблиця.2). У морській воді переважають хлориди, значна кількість сульфатів і мало карбонатів. У річковій воді хлориди містяться в дуже малих кількостях, сульфатів дещо менше, ніж в морській воді, багато карбонатів і інших речовин.

Таблиця 2. Вміст солей у морській і річковій водах (у процесах від усієї маси солей).

Основні з'єднання	Морська вода	Річкова вода
Хлориди	88,7	5
Сульфати	10,8	10
Карбонати	0,3	60
З'єднання азоту, фосфору кремнію та органічні речовини	0,2	25

У Світовому океані безперервно протікають фізичні, хімічні, біологічні та інші процеси, що змінюють солоність, т.б що зменшують або збільшують концентрацію розчину. Проте, незалежно від абсолютної концентрації розчину кількісні співвідношення між головними іонами залишаються постійними. Тому досить знати концентрацію одного з компонентів, щоб визначити інші. Для визначення солоності користуються сумою іонів $Cl' + Br' + I'$, званої хлорність, концентрація яких в морській воді найбільша.

1.2 Методи визначення солоності

Використовуються наступні фізико-хімічні методи визначення солоності : а) оптичний, ґрунтований на вимірюванні показника заломлення ВЕРБ картини інтерференції; б) метод ареометрування дозволяє визначати питому вагу морської води при заданій температурі, а потім за допомогою спеціальних таблиць перевести питому вагу в солоність, що відповідає йому; в) вимірювання солоності за електропровідністю; г) визначення вмісту хлору як переважаючого елемента шляхом осадження його(титрування) та обчислення по хлором загальної солоності; д) проведення повного хімічного аналізу морської води.

У 1901 р. у Копенгагенській лабораторії з вивчення властивостей морської води Кнудсен, Форхом і Серенсенем був виконаний повний хімічний аналіз морської води і встановлені кількісні співвідношення між основними компонентами. Емпірично була встановлена залежність між вмістом хлору і солоністю, під якою малася на увазі кількість твердих речовин (у грамах), розчинених в кілограмі морської води, після заміни усіх бромідів еквівалентною кількістю хлоридів, переведення усіх карбонатів у оксиди і погашення органічної речовини. Робоча формула для визначення солоності була отримана у вигляді:

$$S_{\text{‰}} = 0,030 + 1,8050Cl. \quad (3.1)$$

Виміри солоності шляхом визначення вмісту хлору є один з видів об'ємного кількісного хімічного аналізу.

Для морів, сольовий склад вод яких відрізняється від океанічної, співвідношення солоності і хлорності виражається іншими формулами.

Так, наприклад:

для Чорного моря

$$S_{\text{‰}} = 0,1856 + 1,7950Cl, \quad (3.2)$$

для Балтійського моря

$$S_{\text{‰}} = 0,115 + 1,805Cl, \quad (3.2')$$

для Азовського моря

$$S_{\text{‰}} = 0,21 + 1,794C_1, \quad (3.2'')$$

для Каспійського моря

$$S_{\text{‰}} = 0,140 + 2,360C_1, \quad (3.2''')$$

У 1959 р. Лаймен і Флемінг запропонували точнішу формулу для визначення солоності за хлором, де солоність виходить у вигляді суми іонів:

$$\Sigma_{\text{‰}} = 0,073 + 1,811C_1_{\text{‰}}. \quad (3.3)$$

Нині запропоновані декілька варіантів робочих формул, що уточнюють формулу(3.1), проте, для того, щоб накопичений матеріал був порівняним, при визначенні солоності за хлором нею продовжують користуватися.

З розвитком прецизійних методів вимірювання електропровідності морської води останніми роками практикується визначення солоності за електропровідністю.

У 1966 р. ЮНЕСКО спільно з Національним інститутом океанографії Великобританії опубліковані міжнародні океанографічні таблиці, в яких подається таблиця для визначення солоності в межах 29,196 – 42,168‰ за електропровідністю в інтервалі 0,85000-1,17999 (з точністю до 0,00001).

1.3 Водний і сольовий баланс

Зміни солоності в різних районах Світового океану залежать від фізико-географічних, гідрометеорологічних і океанологічних чинників. Найбільше значення мають: випаровування з поверхні моря, випадання опадів, припливи материкових вод, процеси льодоутворення і танення льодів. Крім того, велике значення мають і динамічні чинники – вертикальне перемішування шарів і горизонтальне перенесення водних мас течіями (адвекція солей).

Приплив прісних вод з материків, випадання опадів, приплив менш солоних вод з сусіднього району океану або моря, а також процес танення льодів опріснюють морські води, знижуючи їх солоність. Процеси випаровування і льодоутворення, що супроводжуються випаданням солей в розсіл, а також приплив солоніших вод що вносяться течіями, підвищують солоність.

Зміни усього комплексу цих процесів у часі і в просторі визначають просторовий і вертикальний розподіл солоності, сезонні, багаторічні та інші зміни її. Сольовий баланс морів і океанів пов'язаний зі зміною компонентів водного балансу.

Прибуткову частину водного балансу складають атмосферні опади, випадаючі на поверхню моря, прісні води, принесені річками, води від танення морського льоду і, нарешті, приплив води з сусідньої водойми. Витратну

частину водного балансу цього ж об'єму води складають втрати води на випаровування, на утворення льоду і відтік води в сусідні водойми. Для деяких морів враховується витрата води на просочування через дно.

Рівняння водного балансу можна записати у вигляді

$$O + S + F_{i0} = I + F_{o0} . \quad (3.4)$$

де O – кількість випадальних опадів на поверхню водойми; S – кількість вод берегового стоку F_{i0} – приплив вод із сусіднього басейну; I – кількість вологи, витраченої на випаровування; F_{o0} – відтік води в сусідній басейн за рахунок водообміну.

У цьому рівнянні $O + S - I$ умовно називають прісний складовий водного балансу або, коротше, прісним балансом.

Якщо, той прісний баланс позитивний, т.б. величина опадів і вод берегового стоку перевищує втрати на випаровування. Якщо, $I > O + S$ прісний баланс негативний. У першому випадку відбувається зниження солоності води в морі, а в другому – підвищення. Ось чому, наприклад, в екваторіальній зоні, де кількість опадів перевищує випаровування, солоність дещо знижена в порівнянні з пасатними зонами. У пасатних зонах високе випаровування не лімітується випаданням опадів, тому солоність тут висока. У морях велике значення має і водообмін з сусіднім морем або океаном.

Усі перераховані чинники визначають режим і зміни солоності вод океанів і морів. Оскільки солоність - найбільш консервативна властивість вод Світового океану, що встановилася, то можна говорити і про баланс солей. Прибуткова частина сольового балансу складається з знаходження солей : а) з материковим стоком; б) з атмосферними осіданнями; в) з надр Землі у вигляді продуктів дегазації мантиї; г) при розчиненні порід на дні океанів і морів.

Річний стік розчинених речовин, що поступають з материковими водами в океан, приблизно дорівнює 3200 млн. т.

Продукти дегазації мантиї поступають в океан підводних вулканів і з гарячими джерелами. У цих продуктах переважають з'єднання вуглецю (CO_2 та CO), сірки (SO_3 , SO_2 , S , H_2S), галогени (Cl , F) та водень (H).

Якщо взяти до уваги, що на поверхню океану випадає атмосферних опадів 324 тис. км² в рік, то в океан потрапляє приблизно 1,0-1,3 млрд. т солей.

Витрата солей відбувається при: а) випаданні солей в осад; б) викристалізуванні солей з розсолу сольових осередків льоду при низьких температурах (до $-55^\circ C$); в) випаровуванні морської води в районах з жарким кліматом в закритих і напівзакритих морях; г) винесенні солей при розбризуванні води вітром і інших менш ефективних процесів.

З усіх компонентів приходу і витрати солей найбільше значення мають приплив з материковим стоком і з надр Землі за рахунок дегазації мантиї, а також випадання солей з морської води в осад компенсуючи один одного. Загальна кількість солей, розчинених в морській воді, що досягає

приблизно $(47 \div 56) \times 10^{15}$ т, настільки велика, що зміни, пов'язані з приходом і витратою, а також впливом різних чинників, не відбиваються на загальному сольовому складі морської води.

Впродовж тривалих відрізків часу – геологічних епох – сольовий склад вод Світового океану можна вважати таким, що встановився. Це пов'язано з тим, що прихід солей балансується витратою і, крім того, кількість солей, що поступають або випадних із складу морської води, настільки мала в порівнянні з сольовою масою, що знаходиться в її розчині, що потрібно дуже великі проміжки часу (200000-60000 років) для того, щоб солоність змінилася на 0,02 – 0,01‰.

1.4. Походження моревної води і її солоності

Питання про походження морської води і її хімічного складу остаточно не вирішене. Існували дві гіпотези походження морської води і її солей. Перша передбачала, що в процесі формування планети та її атмосфери з парів, огортає неостиглу Землю, з дощами, води яких заповнили западину Світового океану, були внесені і всі основні хімічні елементи, що знаходяться в розчині в морській воді. Друга гіпотеза припускає, що інтенсивний материковий стік і виділення води та речовини з підкорових областей планети визначили склад морської води і її солоність.

Питання про походження морської води спірне, тому рішення його пов'язане з аналізом результатів різних геологічних, геохімічних та інших досліджень. В останні роки проведений експеримент з одержання морської води при виплавленні та охолодженні базальтів. Дані геохімічних досліджень показують, що океан виник у процесі розвитку Землі як специфічна її оболонка з масою водного розчину $1,4 \cdot 10^{24}$ г. Цей розчин має склад і концентрацію, близькі до ювенільної води, особливо за змістом хлору і броду. Сучасна морська вода, за А. П. Виноградовим, є продукт пристосування ювенільного розчину, що надходить з мантії, до умов поверхні Землі. Елементи, що виділяються в процесі дегазації мантії, перебувають у складі сучасної морської води. Зміни, які вона зазнавала в процесі еволюції Землі, обумовлені головним чином появою життя, особливо процесу фотосинтезу і пов'язаного з ним кисню. Багата хлоридами і бідна карбонатами морська вода істотно не змінювалася протягом 2,5 - 2 млрд. років. Академік В. І. Вернадський називає її характерною постійної Землі, тобто її планетарною константою.

Таблиця 3. Середня солоність на поверхні океану в ‰.

Океан	Північна півкуля	Південна півкуля
Атлантичний	35,8	35,0
Тихий	34,6	35,1
Індійський	35,0	34,1

1.5. Аргентометричний метод визначення солоності, заснований на знаходженні хлорності морської води ($Cl\text{‰}$), під якою розуміють сумарну масу в грамах (хлоридів бромідів та йодидів) за винятком фторидів, які містяться у 1 кг морської води у перерахунку на еквівалентний вміст хлоридів. Хлорність визначають титруванням проб морської води розчином $AgNO_3$ до повного осаду усіх галогенідів.

Кількісно значення хлорності визначають із співвідношення:

$$Cl = 0.3285234 Ag \quad (3.5)$$

Потрібно знати, що таблиці співвідношення значень хлорності, солоності та умовної цінності $\rho_{17,5}$ розраховані для океанської води, яка має суворо певні співвідношення солетворних іонів і тому ними можна користуватися тільки для морів, що мають добрий водообмін з океаном.

Ключові питання

1. Що таке солоність?
2. Напишіть формулу хлорності за $AgNO_3$?
3. При яких величинах розраховується солоність?
4. Який стандарт застосовується на так звану «нормальну воду»?
5. За яких умов метод аргентометрії не застосовується?

Домашнє завдання

1. Підрахуйте величину солоності за хлорністю згідно з формулою $S = 1,8065Cl\text{‰}$.
2. Які величини «нормальної води» застосовуються як стандарт.

Практичне заняття № 4

РОЗРАХУНОК ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ

Теоретична частина

1. Метод електрометрії визначення солоності ґрунтований на вимірюванні відносної електропровідності морської води за допомогою безконтактного індукційного солеміра, що дозволяє прискорити і в принципі збільшити точність її визначення в порівнянні з аргентометричним титруванням.

У суднових умовах використовується солемір ГМ-65, принцип роботи якого ґрунтований на зміні електропровідності морської води залежно від кількості розчинених в ній солей. Вимірювання проводять безконтактним датчиком, що складається з двох індуктивно пов'язаних трансформаторів з автоматичною компенсацією впливу температури на електропровідність.

Значення електропровідності одержують у відносних одиницях з допомогою "океанографічних таблиць" переводять в солоність.

Пробу морської води заливають у датчик - прозору посудину, в якій жорстко закріплені тороїдальні трансформатори T_1 та T_2 , що є індикаторами електропровідності. Вони індуктивно пов'язані один з одним коротко замкнутим рідинним витком з опором, $R_{\hat{A}}$ причому сила цього зв'язку залежить від внутрішнього об'єму датчика, геометричних розмірів тороїдів і електропровідності води. Трансформатори також пов'язані компенсуючим ланцюгом з обмотки дільника W_g , компенсаційної обмотки $W_{\hat{e}}$ і ціною термокомпенсації з, R_1 , R_2 та R_t .

Оскільки $W_{\hat{a}}$ та $W_{\hat{e}}$ мають протилежні полярності обмоток, то магнітні потоки, що створюються в осерді струмами і спрямовані один до одного.

Генератор низької частоти живить первинну обмотку T_1 , а на вторинній обмотці можна домогтися відсутності сигналу на вході підсилювача при регулюванні напруги шляхом зміни числа витків W_g . Електрична провідність прямо пропорційна числу витків, що дозволяє проводити калібрування в одиницях електропровідності, яку вимірюють за свідченнями дільника напруги декадних трансформаторів у відносних одиницях.

Для усунення впливу температури на результати вимірювання електропровідності морської води, в солемірі передбачена термокомпенсація за допомогою термістора, сполученого послідовно з обмоткою компенсації в робочому діапазоні значень температури роблять змінним шунтуючим опором яке встановлюють при зміні температури в приміщенні на $1-2^{\circ}\text{C}$. До кожного приладу додається таблиця залежності величини від температури. Похибка 0.01°C внаслідок неповної термокомпенсації вносить у визначуване значення солоності помилку $0.01\%_{00}$

Для визначення солоності використовують солемір ГМ-65 як в стаціонарних умовах, так і на борту судна при температурі повітря і проб від 10 до 35°C, з відносною вологістю до 98 %, атмосферному тиску в діапазоні 9600-10400 Н/м².

Електропровідність залежить від тиску, але не більше ніж на 2,5 – 10, починаючи з глибини 500 м.

2. Засоби вимірювань, устаткування, матеріали і реактиви

Для виконання аналізу застосовуються:

солемір ГМ-65;

склянки для нормальної і субнормальної води ємністю 300 мл з пришліфованими пробками і ковпаками (кислотні склянки) – по ТУ 6-19-6; нормальна вода

2.1. Підготовка солеміра до роботи

2.1.1. Солемір разом з посудом з пробами морської води і нормальною водою необхідно встановити в точці, захищеній від прямого попадання сонячних променів, теплового впливу приладів і дії конвективних потоків повітря з різкими коливаннями температури. Температура в приміщенні не повинна змінюватися більш ніж на 1 – 2°C. Приступати до вимірювань можна тільки після вирівнювання температури приміщення, приладу, проб морської і нормальної води.

2.1.2. Нормальну воду із запаяних балонів переливають в кислотні склянки. Дуже зручно для поточної роботи, з метою зменшення впливу теплової інерції морської і нормальної води на швидкість вимірювань солоності, відбирати їх в систему, що складається з двох склянок.

Воду засмоктують в датчик(осередок) солеміра через пропущену крізь гумову пробку скляну трубку діаметром близько 10 мм, що доходить до дна колби / об'ємом 800 - 1000 мл На верхній кінець трубки надівають шматок гумової трубки, закритою скляною паличкою. Тиск в колбі регулюють скляною трубкою, що проходить крізь пробку і сполученою з невеликою промивалкою, в якій знаходиться така ж вода, що і в колбі, тим самим запобігаючи випаровування. Ця система особливо зручна в тропічних умовах.

2.1.3. Датчик наповнюють пробою таким чином. Одягають лівий шланг датчика на трубку 4, після чого відкривають його лівий кран і закривають правий. Поворотом ручки насоса наповнюють вимірювальну камеру до появи проби в зливній камері. Останню не можна заповнювати повністю, оскільки при цьому виходить з ладу насос. Якщо ходу насоса бракує для наповнення датчика, то слід закрити лівий і відкрити правий крани, повернути ручку насоса в початкове положення, потім закрити правий і відкрити лівий крани і

продовжити заповнення датчика пробую. При появі проби в зливній камері закривають лівий і відкривають правий кран, і надлишки проби зливають.

При заповненні датчика пробую вимикач "живлення" має бути вимкненим.

Для відвертання появи піни і бульбашок повітря в датчику необхідно відрегулювати швидкість обертання мішалки шляхом повороту осі змінного опору через отвір в крані датчика, а також швидкість наповнення останнього шляхом зміни швидкості кута повороту ручки насоса.

Необхідно пам'ятати, що присутність бульбашок повітря у вимірювальній камері абсолютно неприпустима.

2.1.4. При вимірюванні солоності на солемірі витрачається багато нормальної води. Тому допускається використання субнормальної води, яка є морською водою відомої хлорності, приготованою самостійно в лабораторії або на судні і перевірену в нормальній воді. Для її приготування беруть морську воду (відбір робити у відкритому океані нижче глибини 50 м) з хлорністю вище 18. Пробу стабілізують додаванням декількох кристалів тимолу і потім швидко переливають у бутель. Її хлорність визначають титруванням відносно нормальної води, причому розбіжність двох послідовних визначень не повинна перевищувати 0,02 ділень бюретки. В цьому випадку беруть середнє з двох визначень.

Субнормальну воду зберігають у темному бутлі, щільно закритою пробкою, що запарафінована, з сифоновою трубкою, через яку роблять її відбір. Хлорність субнормальної води необхідно перевіряти не рідше за один раз в тиждень, причому вона не повинна змінюватися більше ніж на 0,02 ‰.

2.1.5. Після підготовки робочого місця до роботи перевіряють солемір. Для цього поворотом аретира ставлять при відключеному приладі стрілку індикатора на нуль, підключають шнур живлення до батареї акумуляторів, включають тумблери "живлення" і "нагрів", перемикач "v – r – t" переводять в положення "v". Стрілка індикатора повинна знаходитися на забарвленій ділянці шкали, інакше необхідно зарядити акумулятори. За відсутності реакції стрілки індикатора необхідно поміняти його полярність.

2.1.6. Температуру нормальної води і проб морської води вимірюють ртутним термометром з точністю $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$, причому різниця температур не повинна перевищувати $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. За таблицею додатка 1 до паспорта приладу визначають положення перемикача "компенсація", що відповідає вимірянй температурі.

2.1.7. Калібрування солеміра робиться відповідно до інструкції до приладу.

2.1.8. Перевірка температурної компенсації

Необхідно не рідше за один раз в шість місяців робити перевірку температурної компенсації солеміра. Для цього його калібрують (див. вище), після чого включають на 3-5 хв. тумблер "нагріваючи" і через 3 мін після його виключення вимірюють відносну електропровідність. Різниця між початковим і вимірним значеннями електропровідності не повинна перевищувати $\pm 0,0002$ при зміні температури в межах, вказаних в таблиці додатка 1 до паспорта солеміра. В цьому випадку компенсацію можна вважати задовільною. Потім проводять перевірку точності компенсації в усьому робочому діапазоні температур, т.б від 10 до 35°C. Якщо ж відносна електропровідність змінюється більше ніж на $\pm 0,0002$, то таблицю додатка 1 потрібно скласти заново

Для цього 1-2 л нормальної води витримують півгодини при 50°C для видалення розчинених в ній газів і переливають в закриту колбу. Відносну електропровідність починають вимірювати при температурі 10 °C. Температуру проби перемикачем "нагріваючи" і вимірюють температуру через 2-3 хв. після його включення. Експериментально знаходять такі значення положень перемикача "компенсація" в робочому діапазоні температур, при яких забезпечується температурна компенсація з відносною електропровідності не менше ніж на 0,0002. Якщо відносна електропровідність зростає при нагріванні води на 1 – 2°C. то слід збільшити значення "компенсації", якщо зменшується - зменшити. Отримані дані записують у таблицю додатка 1 до приладу.

2.2. Виконання вимірювань

Склянки з пробамі витримують 2-3 рік недалеко від солеміра для прийняття ними температури лабораторного приміщення. Вимірювання електропровідності проб морської води слід проводити в порядку зростання солоності, оскільки в цьому випадку скорочується число промивань і, отже, підвищується продуктивність роботи в солемірі.

Після калібрування солеміра з датчика зливають нормальну воду і промивають його пробую один – два рази. Потім знову заповнюють середовище пробую, причому бульбашки повітря, що з'являються, слід видалити. Перевіряють температуру проби, яка повинна знаходитися в межах встановленої термокомпенсації. Калібрування приладу зберігається для усієї серії проб. Значення електропровідності відлічують за свідченнями лімбів перемикача "електропровідності", при цьому стрілка індикатора має бути встановлена на нуль. Потім пробу зливають і в датчик наливають нову.

Промивати середовище пробую кожного разу не обов'язково, проте це необхідно робити при перевірці калібрування, при скачках солоності і при вимірюванні першої проби наступної станції.

При виявленні розбіжності показань приладу необхідно робити повторні калібрування солеміра за нормальною або щедрою водою через кожні 10-15 проб. Якщо прилад працює стабільно, то його перевірку можна робити рідше, через 20-30 проб.

Після закінчення аналізу усієї серії проб перевіряють калібрування солеміра, після чого середовище кілька разів промивають дистильованою водою.

Отримані значення електропровідності проб морської води переводять в солоність за "Міжнародними океанологічними таблицями". Необхідно відмітити, що ці таблиці не можна використовувати для розпріснених морських вод.

Визначення електропровідності і розрахунок солоності розпріснених морських вод можна проводити згідно з "Методичними вказівками". Варто проте підкреслити, що похибки цих визначень метрологічно не встановлені.

2.3. Числові значення показників похибки МВІ

На підставі метрологічної атестації, проведеної ВНИИАСМ-НВО "Исари" (таблиця.1), справжня методика визначення солоності морських вод допущена до застосування в організаціях Держгідромета.

Таблиця 1. Результати метеорологічної атестації.

Діапазон зміни солоності, ‰	Показник відтворюваності (ϵ), %	Показник правильності (θ), %	Показник похибки МВІ, сумарна похибка (Δ), %
33,9 – 35,1	0,0068	0,030	0,030

3. При виявленні розбіжностей показників приладу, необхідно робити повторні калібрування солеміра на "нормальній" або "субнормальній" воді через кожні 10 - 15 проб. Якщо прилад працює стабільно, то його перевірку можна проводити рідше, тобто через 20-30 проб.

Після закінчення аналізу всієї серії проб перевіряють калібрування використовуючи "Керівництво при роботі з солеміром", після чого ємність кілька разів промивають дистильованою водою.

Отримані значення електропровідності проб морської води переводять в солоність за океанографічними таблицями. Необхідно відзначити, що ці таблиці не можна використовувати для розпріснених морських вод.

Справжня Методика визначення солоності морських вод допущена в організаціях України.

Визначення солоності і хлорності може виконувати інженер, або технік - хімік з середньою спеціальною освітою, що має досвід роботи з хімічними препаратами.

Задача:

Визначити за міжнародною таблицею електропровідності S_{∞}^0 при 15°C .

$$R = R_t = \Delta_{15}$$

Електропровідність	Солоність
0,88496	
0,93390	
0,9640	
0,98474	
1,00400	
1,01490	
1,0180	
1,02490	
1,03190	
1,03790	
1,04470	
1,05162	
1,06253	
1,05333	
1,5877	
1,6000	
1,6021	

Ключові питання

1. У яких одиницях вимірюється електропровідність?
2. Дати характеристики точності методу.
3. Яким приладом визначається електропровідність?
4. При яких температурах визначається електропровідність?
5. Від чого залежить електропровідність?

Домашнє завдання

1. Визначте величину солоності при t визначають від 20°C .
2. Визначте величину солоності при $<15^{\circ}\text{C}$.

Практичне заняття № 5

РОЗРАХУНОК ХЛОРУ МОРСЬКОЇ ВОДИ

Теоретична частина

1.1. Визначення хлорності розпрісної морської води

Аргентометричне визначення хлорності з подальшим обчисленням солоності за "Океано-графічними таблицями" можливе тільки для вод відкритих морів і океанів, для яких існує нормальна вода, т.б. має місце точна відповідність хлорності, солоності і щільності морської води. Проте ця найважливіша умова помітно порушується на пригирлових узбережжях великих річок внаслідок сильного розбавлення морських вод річковими водами, що мають інший сольовий склад і, що особливо важливо, набагато нижчу концентрацію хлорид-іона.

В той же час, визначення концентрації хлорид-іона в опріснених водах має важливе практичне значення для пояснення хімічних процесів, що відбуваються в морі. Для розрахунків солоності розпріснених вод часто використовують "хлорні коефіцієнти" – відношення змісту якого-небудь компонента морської води до хлорид-іона (наприклад, – сульфатно-хлорний коефіцієнт). Тому для розпрісної морської води визначення хлорид-іона є обов'язковим.

Розпрісною морською водою прийнято вважати воду, в якій міститься до 1 ‰ хлорид-іона. Природно, що концентрація інших солей буде незначною, що наближає її щільність до прісної води. Тому зміст хлорид-іона в дуже опрісненій воді зручніше відносити до 1 л, а не до 1 кг, як це прийнято для власне морської води, і кількісно виражати в мг/л.

1.2. Суть методу аналізу

У розпріснених морських водах хлорність визначають так само, як і у власне морських водах, т.б. аргентометричним титруванням, але із застосуванням нижчих концентрацій робочих розчинів.

1.3. Засоби вимірювань, устаткування, матеріали і реактиви

Для виконання аналізу застосовуються:

мішалка магнітна за ТУ 25-11-834;

бюретка автоматична, що калібрується на 50мл;

піпетки автоматичні, що калібруються на 100; 50; 25; 5 і 1 мл – за ГОСТ 20292;

колби мірні на 1000; 200 і 100 мл - за ГОСТ 1770;

колба конічна на 250 мл – за ГОСТ 25336;

крапельниця для індикатора – за ТУ 25 11 1126;

бутель з темного скла на 2-3 л для зберігання азотнокислого срібла – за ТУ 6-19-45;

промивалка на 0,5-1,0 л для дистильованої води – за ТУ 64-1-596;

паличка скляна для перемішування проби(за відсутності магнітної мішалки) – що титрує, по ТУ 25-11-1049;

банка(склянка) з широким горлом для зливання залишків хлористого срібла – за ТУ 6-19-6;

срібло азотнокисле, х. ч. – за ГОСТ 1277;

натрій хлористий, х. ч. – за ГОСТ 4233;

калій хромокислий, х. ч. – за ГОСТ 4459.

1.4. Відбирання проб

Відбирання і зберігання проб розпрісненої морської води роблять аналогічно пробам морських вод нормальної солоності, за винятком того, що об'єм відібраної води має бути не менше 200 – 250 мл

1.5. Підготовка до аналізу

1.5.1. Методи приготування реактивів для проведення аналізу

1. Розчини азотнокислого срібла для отримання необхідної точності визначення хлорності готують двох концентрацій хлорид-іона – 2,5 мг/мл Їх готують відповідно до 12,0 і 4,8 г нітрату срібла в дистильованій воді в мірній колбі на 1 л і зберігають в темних бутлях. Другий розчин можна також отримати при розведенні 400 мл першого розчину дистильованою водою в мірній колбі на 1л. Проте цей спосіб менш точний і можна користуватися лише у виняткових випадках.

2. Стандартні розчини хлористого натрію використовують для установлення титру робочих розчинів нітрату срібла. Для цього хлористий натрій прожарюють у фарфоровій чашці при 500 – 600°C в електропечі або на пальнику при постійному помішуванні скляною паличкою до припинення характерного потріскування солі. Її зберігають у бюксі в ексикаторі над хлористим кальцієм. Готують два розчини хлористого натрію концентраціями 2,5 і 1,0 мг/мл Їх готують розчиненням 4,1210 і 1,6884 г відповідно хлористого натрію в дистильованій воді в мірній колбі на один літр. Для роботи на борту судна ці розчини необхідно готувати завчасно в береговій лабораторії і зберігати їх до використання в добре пришліфованих колбах або бюксах, а краще всього в запаяних ампулах.

3. Розчин індикатора готують розчиненням 10 г хімічно чистого хромату калію в 90 мл дистильованої води (10 % розчин).

1.5.2. Визначення титру розчину азотнокислого срібла

Перед початком титрування проб води необхідно перевірити титр кожного з одержаних розчинів нітрату срібла із застосуванням стандартних

розчинів хлористого натрію з точними титрами хлорид-іона 2,5 і 1,0 мг/мл відповідно. Для цього піпетку, що калібрується, тричі споліскують невеликою кількістю використовуваного розчину хлористого натрію і переносять нею в конічну колбу 25 мл цього розчину, після чого туди ж додають 75 мл дистильованої води мірного циліндра. В отримані 100 мл розчину додають 1 мл розчину хромату калію і при енергійному перемішуванні титрують відповідним розчином нітрату срібла. Кінець реакції визначають за появою слабого помаранчевого забарвлення осаду аналогічного титруванню нормальної води). Титрування проводять двічі і беруть середній результат. Титр розчину нітрату срібла обчислюють за формулою:

$$T_{\text{AgNO}_3} = ac / n, \quad (5.1)$$

де a – виправлений об'єм піпетки; Cl^{-1} - істинний зміст в 1мл розчину хлористого натрію; c - виправлений об'єм бюретки після титрування проби.

Значення T_{AgNO_3} записують з точністю до 0,1 мг. Титр розчину азотнокислого срібла при великих серіях проб перевіряють як до титрування, так і після нього у кінці вахти або робочого дня.

3.3. Проведення аналізу

Проби переносять в приміщення лабораторії на 2-3 години для вирівнювання температури.

Перед їх титруванням необхідно вибрати концентрацію розчину нітрату срібла. Для цього в маленьку конічну колбу відміряють 5 мл проби, додають дві краплі індикатора і титрують розчином нітрату срібла, 1 мл якого містить близько 2,5 мг Cl^{-1} . Якщо на титрування пішло більше 2; 1-2 або менше 1 мл, той зміст Cl^{-1} складає відповідно більше 1000, 500-1000 і менше 500 мг/л.

За результатами попередніх титрувань визначають спосіб титрування. У першому випадку використовують той же метод, що і при титруванні проб нормальної солоності, в другому – титрують першим розчином (1 мл нітрату срібла містить 25 мг Cl^{-1} , в третьому – другим розчином (1 мл нітрату срібла містить 25 мг Cl^{-1}).

Після знаходження потрібної концентрації робочого розчину приступають до титрування проб. При концентрації Cl^{-1} більше 500 мг/л відміряють в конічну колбу піпеткою, що калібрується, 50 мл проби, а при концентраціях Cl^{-1} – менше 500 мг/л беруть 100 мл проби. Після додавання 1 мл індикатора пробу титрують при енергійному перемішуванні до появи слабого помаранчевого забарвлення осаду, не зникаючого впродовж 20 хв. після додавання останньої краплі нітрату срібла. Через 30 хв. після закінчення титрування записують у журнал відлік бюретки. Відтитровану пробу зливають у банку (склянку) для зберігання відходів срібла.

3.6. Обчислення результатів аналізу

Результати титрування обчислюють за формулою:

$$\text{Cl}^- = \frac{T_{\text{AgNO}_3} n \cdot 1000}{V}, \quad (5.2)$$

де n – виправлений об'єм бюретки, мл; T_{AgNO_3} – точний титр розчину, AgNO_3 мг/мл; – виправлений об'єм проби, що титрує, V мл

6. Вимоги до кваліфікації аналітика

Визначення солоності і хлорності може виконувати інженер або технік-хімік з середньою спеціальною освітою, що має, досвід роботи, з хімічними препаратами.

7. Норми витрат робочого часу на аналіз

7.1. Для аналізу солоності води в 10 пробах аргентометричним методом потрібно 2,6 люд.-год, у тому числі:

- на узяття проб з батометра – 0,2 люд.-год;
- на приготування розчинів реактивів 0,6 люд.-год;
- на підготовку посуду – 0,3 люд.-год;
- на фільтрування розчину азотнокислого срібла – 0,3 люд.-год.
- на виконання вимірювань – 0,7 люд.-год;
- на виконання розрахунків – 0,5 люд.-год.

7.2. Для аналізу солоності води в 10 пробах методом електрометрії потрібно 1,6 люд.-год, у тому числі:

- на узяття проб з батометра – 0,2 люд.-год;
- на підготовку посуду – 0,4 люд.-год;
- на калібрування солеміра – 0,3 люд.-год;
- на виконання вимірювань – 0,3 люд.-год;
- на виконання розрахунків – 0,4 люд.-год.

7.3. Для аналізу хлорності води в 10 пробах потрібно 3,1 люд.-год, у тому числі:

- на узяття проб з батометра – 0,2 люд.-год;
- на підготовку реактивів 1,0 люд.-год;
- на підготовку посуду – 0,4 люд.-год;
- на виконання вимірювань – 0,9 люд.-год;
- на виконання розрахунків – 0,6 люд.-год.

Ключові питання

1. Що таке хлорність?
2. Яка морська вода є розпрісненою?
3. Як обчислюються результати аналізу на Cl?

Домашнє завдання

1. Розрахувати величину хлору.
2. У яких одиницях вимірюється хлорність.

Практичне заняття № 6

РОЗРАХУНОК ВМІСТУ КИСНЮ У ВОДІ

Теоретична частина

1. Загальні закономірності розчинності газів

Невід'ємною частиною складу океанської води є розчинені гази. З них найбільше значення мають кисень, азот (спільно з благородними газами) і двоокис вуглецю. Окрім цих атмосферних газів, іноді спостерігається сірководень і метан. Розглянемо спочатку закономірності, від яких залежить розчинність газів.

Процес розчинення газу у воді є оборотним, т.б. молекули газу потрапляють не лише з газу в рідину (абсорбція), але одночасно вириваються з розчину в газову фазу над розчином (десорбція). При рівній швидкості абсорбції і десорбції настає рівновага між концентраціями газу в газовій фазі і в розчині. Концентрація газу в розчині при настанні рівноваги характеризує величину розчинності цього газу. Збільшення числа молекул цього газу (т.б. його тиску) над розчином, викликає збільшення їх абсорбції водою. Отже, розчинність газу в розчині (в даному випадку у воді) прямо пропорційна тиску цього газу над розчином і обернено пропорційна до температури і величини солоності води, т.б.

$$C = KR,$$

де C – розчинність газу у воді; K – коефіцієнт пропорціональності, залежний від природи газу, температури, солоності і розмірності величин (що називається часто коефіцієнтом абсорбції); P – тиск цього газу над розчином при настанні рівноваги. Фізичний сенс коефіцієнта K визначається тим, що він характеризує розчинність цього газу при даних температури і солоності. Значення коефіцієнта для деяких газів, подані табл. 1, показують, що розчинність газів при рівних температурі, тиску і солоності далеко неоднакова. Особливо великою розчинністю виділяються двоокис вуглецю і сірководня (K для H_2S при 0° складе 4630), які хімічно реагують частково з водою.

Таблиця 1. Розчинність атмосферних газів у воді (коефіцієнти абсорбції) при рівновазі з газовою фазою і тиском 760 торр (1 фізична атмосфера), за Свердрупом, Джонсоном і Флемінгом.

‰	O ₂		N ₂		CO ₂	
	мл/л	мг-атом/л	мл/л	мг-атом/л	мл/л	мг-атом/л
t = 0°						
0	49,24	4,40	23,00	2,06	1715	77,0
16	40,1	3,60	15,02	1,73	1489	66,8
20	38,2	3,40	14,21	1,64	1438	64,5
t = 24°						
0	29,38	2,62	14,63	1,31	782	35,1
16	24,8	2,22	9,36	1,08	695	31,2
20	23,6	2,12	8,96	1,03	677	30,4

Примітка. У стовпці "O₂" проводяться дані за Фоксом (1909); "N₂" – за Фоксом при C1 = 0‰ Ракестроу і Эммелем (1938) при C1 = 16 та 20‰; «CO₂» – за Бухом (1932 р.)

За наявності над розчином суміші різних газів (наприклад, в атмосфері над океаном) розчинність якого-небудь газу визначатиметься законом парціального (часткового) тиску (Генрі-Дальтон), згідно з яким розчинність кожної складової частини суміші газів у рідині буде пропорційна парціальному тиску цієї складової частини газу над розчином.

Звідси витікає, що на розчинність газу впливає не присутність іншого газу, а тільки тиск, який створює цей газ над розчином. Його парціальний тиск над розчином складає частину тиску суміші, пропорційного змісту цього газу в суміші. Таким чином, у повітрі загальний тиск складається з парціальних (часткових) тисків кожного з газів суміші:

$$P_{\text{доі}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{CO_2} + \dots$$

Закон Генрі-Дальтона пояснює багато явищ розчинності газів у природних водах. На основі цього закону зрозуміло, чому, наприклад в океанській воді, дотичній до повітря, азоту міститься більше, ніж кисню, хоча розчинність першого при рівних тисках в два з гаком рази менша, ніж другого (табл. 1). Це пов'язано з тим, що парціальний тиск азоту в атмосфері майже в чотири рази вищий, ніж кисню (0,78 і 0,21 атм).

Гази, розчинені у воді, завжди прагнуть прийти в рівновагу відповідно з їх парціальним тиском у атмосфері. Якщо їх вміст у воді менший, ніж це слідувало б за законом Генрі-Дальтона, то відбувається додаткова абсорбція їх з атмосфери, навпаки, при більшому вмісті, спостерігається виділення їх. Таким чином, атмосфера виступає в ролі регулятора концентрації газів, розчинених в океані.

Процеси абсорбції і десорбції газів протікають дуже повільно і залежать від міри недостатнього насичення води цим газом. Передача розчиненого газу углиб від поверхні шляхом дифузії відбувається також украй повільно. Тому величезне значення для вступу газів на глибини океану з поверхні має перемішування води шляхом хвилювання, конвективних струмів, турбулентних явищ і глибинних течій, що зароджуються на поверхні океану.

Окрім абсолютної форми вираження концентрації для газів (мл/л або мг-атом/л), широке поширення має відносна форма. При її застосуванні концентрацію газу виражають у вигляді відсотків насичення по відношенню до нормального вмісту цього газу відповідно до закону Генрі-Дальтона, т.б. при цьому парціальному тиску, температурі і солоності. Для цього використовують спеціальні таблиці розчинності газів при різних температурах і солоностях, в яких поданий парціальний тиск газів, віднесений до їх парціального тиску в атмосфері.

Відносна форма вираження концентрації газів допускає ряд умовностей. При визначенні відносної концентрації того або іншого газу не береться до уваги тиск води, пануючий на цій глибині, оскільки неможливо точно врахувати той тиск атмосфери, при якому відбувався процес абсорбції цієї води на поверхні. Ця умовність до деякої міри виправдана. Так, обмін з атмосферою завжди відбувається тільки на поверхні, де в середньому значення тиску повітря завжди близько до 1 атм. Деяка умовність вноситься при користуванні відносною формою і тим, що таблиці нормальної розчинності газів були складені за умови абсолютно сухого повітря, тоді як в природних умовах в ньому завжди міститься водяна пара. В океанологічній практиці раніше користувалися для визначення розчинності кисню так званими таблицями Фокса, складеними для абсолютно сухого повітря без урахування вологості. У 1955 р. Г. А. Трусдейлом запропоновано застосувати нові таблиці, що враховують вологість повітря, відрізняються від таблиць Фокса (дані менші величини розчинності). Залежність – розчинності кисню від температури, за цими таблицями, наступна:

$$O_2 = 14,161 - 0,3943t + 0,007714t^2 - 0,0000646t^3 - \\ - S\%_{00}(0,0841 - 0,00256t + 0,000037t^2) \text{ [мл/л]}.$$

Ця залежність віднесена до повітря, насиченого водяною парою, якщо він вільний від, містить за об'ємом і має тиск 1 атм(1013 мб).

1. Розчинений кисень

Розчинений у морській воді кисень є одним з найважливіших біогідрохімічних показників стану середовища. Він забезпечує існування водних організмів і визначає інтенсивність окислювальних процесів у морях і океанах. Незважаючи на велику витрату, його вміст у поверхневому шарі

майже завжди близький до 100 %-го насичення при даних температури, солоності і тиску. Це пов'язано з тим, що його спад постійно заповнюється як в результаті фотосинтетичної діяльності водоростей, головним чином фітопланктону, так і з атмосфери. Останній процес протікає внаслідок прагнення концентрацій кисню в атмосфері і поверхневому шарі води до динамічної рівноваги, при порушенні якого кисень поглинається поверхневим шаром океану.

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

У прибережних водах значний дефіцит кисню часто пов'язаний з їх забрудненням органічними речовинами (нафтопродуктами, детергентами та ін.).

З вищесказаного зрозуміло, що визначення концентрації кисню в морській воді має величезне значення при вивченні гідрологічного і гідрохімічного режимів морів і океанів.

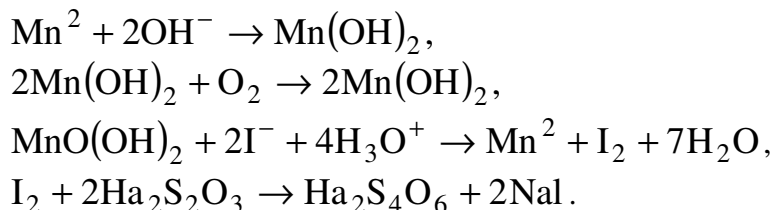
У океанографії розчинений в морській воді кисень визначають, як правило, за однією з модифікацій об'ємного методу Вінклера. Застосовують також фізико-хімічні методи: електрохімічні, газохроматографічний, мас-спектрометричний і газометричний. Широку популярність здобув також полярографічний метод, що дозволяє визначати будь-які концентрації кисню, - від повного насичення до 10^{-6} г/л. Він дає можливість безперервно, автоматично і практично миттєво реєструвати щонайменші зміни концентрації розчиненого кисню. Проте, фізико-хімічні методи майже не застосовуються при масових аналізах зважаючи на свою складність і використовуються як правило в наукових дослідженнях.

Описаний модифікований метод Вінклера.

2. Суть методу

Метод ґрунтований на окисленні киснем двовалентного марганцю до нерозчинного у воді бурого гідрату чотиривалентного марганцю, який,

взаємодіючи в кислому середовищі з іонами йоду окислює їх до вільного йоду, кількісно визначуваного розчином, що титрує, гіпосульфїту(тіосульфату) натрію:



З рівнянь видно, що кількість йоду, що виділився, еквімолярно кількості молекулярного кисню. Мінімально визначувана цим методом концентрація кисню складає 0,06 мл/л.

Цей метод придатний тільки до морських вод, що не містять окисників(наприклад, солей тривалентного заліза) і відновників(наприклад, сірководню). Перші завищують, а другі занижують фактичну кількість розчиненого кисню.

3. Засоби вимірювання, устаткування, матеріали і реактиви

Для виконання аналізу застосовуються:

мішалка магнітна за ТУ 25-11-823;

бюретка автоматична, що калібрується на 25 мл – за ГОСТ 20292;

піпетки градуйовані на 1; 2 і 5 мл – за ГОСТ 20292;

піпетка автоматична, що калібрується на 15 мл – за ГОСТ 20292;

піпетка з рисою на 1мл – за ГОСТ 20292;

колби мірні, що калібруються на 0,5 і 1,0 л, – за ГОСТ 1770;

циліндри(мензурки) мірні на 0,1; 0,5 і 1,0 л – за ГОСТ 1770;

колби конічні на 0,1. 0,25; 0,5 і 3-5 л – за ГОСТ 25336;

склянки фарфорові на 0,5 і 1,0 л – за ГОСТ 9147;

склянки калібровані для проб з притертими пробками об'ємом до 125 мл – за ТУ 6-19-6;

склянки з гумовими пробками на 0,25 і 0,5 л за ТУ 6-19-6;

склянки з притертою пробкою і ковпаком на 1,0 л за ТУ 6-19-6;

склянка (бутель) з темного скла на 3 5 л за ТУ 6-19-45;

бюкс діаметром 50 мм – за ГОСТ 25336;

вакуум-ексикатор середнього розміру – за ГОСТ 6371;

стекла вартові – за ГОСТ 9284;

трубки осушувальні – за ГОСТ 9964;

марганець хлористий, ч. д. а. – за ГОСТ 612 або

марганець сірчаноокислий, ч. д. а. – за ГОСТ 435;

калій йодистий, х. ч. – за ГОСТ 4232 або

натрій йодистий, ч. д. а. – за ГОСТ 8422;

спирт етиловий ректифікат вищий сорт – за ГОСТ 18300;

калію гідроксид, о. с. ч. – за ГОСТ 6-01-301 або

натрію гідроксид, х. ч. – за ГОСТ 4328;
калію іодат, х. ч. – за ГОСТ 4202 або
калію бииодат, х. ч. – за ГОСТ 8504;
кислота сірчана, х. ч. – за ГОСТ 4204;
крохмаль розчинний – за ГОСТ 10163;
натрій сірчановатистокислий 5-водний, ч. д. а. – за СТ СЭВ 223.

4. Відбір проб

Проба для визначення кисню має бути першою, узятою з батометра. Для цього після споліскування водою, з батометра кисневої склянки разом з гумовою трубкою у вільний кінець останньої вставляють скляну трубку завдовжки 10 см і опускають її на дно кисневої склянки. Воду наливають з помірною швидкістю, щоб уникнути утворення повітряних бульбашок і один об'єм склянки переливають через її горло після заповнення. Не закриваючи крана батометра, обережно виймають трубку із склянки і тільки тоді закривають кран. Склянка має бути заповнена по самі вінця і не мати бульбашок повітря на стінках.

Відразу ж після заповнення фіксують розчинений кисень, для чого в склянку вносять послідовно 1 мл хлористого (чи сірчанокиислого) марганцю і 1 мл лужного розчину йодистого калію (чи натрію). Піпетки з реактивами, що вводяться, 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 із зафіксованими пробами переносять в темне місце для відстоювання. У такому стані їх можна зберігати максимум добу при $t < 10^{\circ}\text{C}$, а при більш високій температурі – не більше 4 годин.

5. Підготовка до аналізу

5.1. Методи приготування реактивів для проведення аналізу

5.1.1. Розчин хлористого (чи сірчанокиислого) марганцю готують розчиненням 250 г солі в дистильованій воді в мірній колбі на 0,5 л.

5.1.2. Для приготування лужного розчину йодистого калію (чи натрію) йодиди заздалегідь необхідно очистити від вільного йоду, для чого їх промивають охолодженим приблизно до 5° зі спиртом-ректифікатом на фільтрувальній воронці при перемішуванні скляною паличкою до появи майже безбарвної порції промивного спирту. Промиту сіль сушать в темряві між листами фільтрувального паперу протягом доби і зберігають в добре закритих банках (склянках) з темного скла.

Потім готують:

а) водний розчин йодистого калію(чи йодистого натрію) розчиненням в дистильованій воді 350 г KI (чи 392 г $\text{NaI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) до об'єму розчину 300 мл.;

б) водний розчин гідроксиду калію (чи гідроксиду натрію) розчиненням 490 г КОН (чи 350 г NaOH) відповідно в 360 і 340 мл дистильованої води. Зважувати луги слід у фарфоровій склянці (чи кухлю), куди при помішуванні підливають воду.

Отримані розчини йодида і луги з будь-яким катіоном змішують і доводять їх об'єм дистильованою водою до одного літра в мірній колбі. Отриманий розчин зберігають в склянці з гумовою пробкою.

5.1.3. Розчини йодата калію або біодата калію готують розчиненням висушених при 40°C до постійної маси і витриманих у вакуум-ексікаторі впродовж трьох діб відповідно до 0,7134 і 0,6500 г солей в дистильованій воді в літровій мірній колбі 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.

5.1.4. Розчин сірчаної кислоти 1:4 готують приливом невеликими порціями одного об'єму концентрованої сірчаної кислоти щільністю 1,84 до чотирьох об'ємів дистильованої води у фарфоровій склянці при помішуванні.

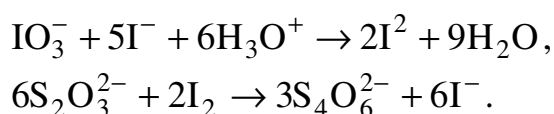
5.1.5. Для приготування розчину крохмалю 0,5 %-ного, 0,5 г препарату "крохмалю розчинного" струшують в 10-20 мл дистильованої води. Отриману суспензію поступово вливають до 85-90 мл киплячої води і кип'ятять 1-3 хв. до прояснення розчину. Його консервують додаванням 1-2 крапель хлороформу.

5.1.6. Розчин тіосульфату натрію концентрацією 0,02 міль/л готують розчиненням 5,0 г солі у вільній віддистильованій воді в літровій мірній колбі або мірному циліндрі з доведенням розчину до мітки. Його обов'язково консервують додаванням 3 мл хлороформу і зберігають у бутлі з темного скла з пробкою, забезпеченою поглинювальною трубкою з гранульованим калієвим або натрієвим лугом. Одночасно готують 3-5 л розчину.

5.2. Визначення поправного коефіцієнта до молярності розчину гіпосульфїту натрію

Зважаючи на нестійкість 0,02 міль/л розчину гіпосульфїту натрію, необхідно періодично визначати поправний коефіцієнт до його нормальності. Це слід робити щодня перед початком титрування при безперервній роботі і перед титруванням кожної серії проб при тривалих перервах.

Поправний коефіцієнт знаходять при титруванні іонів йодата (чи біодата) в кислому розчині:



Отже, один моль йодата еквівалентний шести мілі тіосульфату.

У конічну колбу після розчинення 1 г в 40-50 мл дистильованої води вносять 2 мл сірчаної кислоти. Потім автоматичною піпеткою, що калібрується, підливають 15 мл розчину йодата калію концентрацією 0,0033 міль/л (чи біодата калію концентрацією 0,0017 міль/л), колбу закривають, обережно перемішують (краще всього за допомогою магнітної мішалки) і після витримки розчину протягом хвилини приступають до титрування.

До появи яскраво-жовтого забарвлення розчину титрування проводять без індикатора, після чого додають 1 мл розчину крохмалю і 50 мл дистильованої води і продовжують титрування до повного знебарвлення рідини, що титрує. Дослід повторюють 2-3 рази і, якщо розбіжність у відліках бюретки не перевищує 0,01 мл, беруть середнє арифметичне в якості кінцевого результату.

Поправний коефіцієнт до нормальності розчину тіосульфату натрію обчислюють за формулою:

$$K = a / b$$

де a – істинний об'єм піпетки, що калібрується; b – істинний відлік бюретки, що калібрується.

6. Проведення аналізу

Титрування проб із зафіксованим киснем можна починати тільки після того, як осад, що відстоявся, займатиме менше половини висоти кисневої склянки, що відкривають, вводять піпеткою 2 мл сірчаної кислоти, не торкаючись і не збовтуючи осаду, і знову закривають. Вміст склянки перемішують до повного розчинення осаду.

Метод придатний до морських вод, що не містять окислювачів (солей 2-х валентного заліза (Fe^{2+})) і відновників H_2S . Перші підвищують, а другі занижують фактичну кількість розчиненого кисню. Проба для визначення кисню повинна бути першою відібрана з батометра. Склянка повинна бути заповнена по самі вінця і не мати бульбашок повітря на стінках. Відразу ж після заповнення фіксують розчинений кисень, для чого в склянку вносять послідовно 1 мл хлористого (або сірчаноокислого) марганцю і 1 мл лужного розчину йодистого калію (або натрію). Після введення реактивів, склянку добре 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 із зафіксованими пробами переносять у темне місце для відстоювання. У такому стані їх можна зберігати максимум добу при температурі $t < 10^\circ C$, а при вищій температурі не більше 4-х годин.

Титрування проб із зафіксованим киснем можна починати тільки після того, як осад, що відстоявся, займатиме менше половини висоти кисневої склянки. Склянку відкривають, вводять піпеткою 2 мл H_2SO_4 не торкаючись і не збовтуючи 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 переливають в конічну колбу (обов'язково сполоснути склянку невеликою кількістю профільтрованої морської або дистильованої води і підлити її до проби) і титрують стандартним розчином тіосульфату натрію, так як і при визначенні поправного коефіцієнта, до його нормальності.

Приклад результатів аналізу

Концентрацію кисню обчислюють:

1) в мл/л за формулою

$$[O_2] = \frac{111,96 \cdot nk}{V - 2}$$

де n – істинний відлік бюретки, мл; k – поправний коефіцієнт до молярності розчину тіосульфату натрію; $V - 2$ – об'єм склянки (л) за вирахуванням 2 мл доданих реактивів.

Об'єм кисню необхідно приводити до температури 0°C і тиску 760 мм рт. ст.

При роботі з однією і тією ж кисневою склянкою доцільно для неї вчислити множник $M = 111,96 / (V - 2)$ і результати обчислень звести в таблицю. Тоді формула ще більше спроститься:

$$[O_2] = MnK.$$

У "Океанографічних таблицях" [3] подані значення множника M для кисневих склянок різних об'ємів.

2) у відсотках стану насичення, т.б. процентному відношенні знайденої концентрації кисню при певній солоності і температурі *in situ* до максимальної концентрації при тій же солоності, температурі і 760 мм. рт. ст.:

$$[O_2] = \left([O_2] / [O_2'] \right) 100\%,$$

де $[O_2]$ – знайдена концентрація кисню, мл/л; $[O_2']$ – концентрація кисню, розчиненого в морській воді при температурі води *in situ* і солоності S_{00}^0 5 (знаходять по [5]).

3) мкг-ат/л, при цьому $[O_2] = 89,3$ мкг-ат/мл.

Ключові питання

1. Що розуміється під розчиненим у воді киснем?
2. У яких одиницях вимірюється розчинений кисень?
3. Як відбираються проби води для визначення розчинення кисню?
4. Як фіксується кисень у пробі води?
5. Скільки зберігається проба води для аналізу розчиненого кисню?
6. При якій температурі визначається розчинений у воді кисень?
7. З якою точністю визначається розчинений у воді кисень?

Домашнє завдання

1. Провести розрахунок за консистенцією розчиненого у воді кисню, t , насиченість в % кисню.
2. Провести розрахунок розчиненого у воді кисню в морській воді залежно від t° , тиску.

РОЗРАХУНОК ВМІСТУ КИСНЮ В ПРИСУТНОСТІ СІРКОВОДНЮ

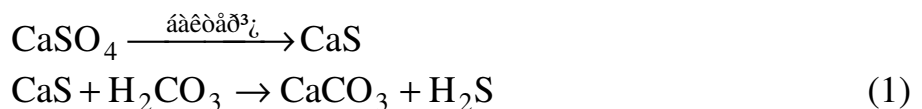
Теоретична частина

Сірководень і сірчані з'єднання, сульфідні та інші відновлені форми сірки не є типовими і постійними компонентами морських вод.

Присутність H_2S у морській воді служить характерним показником певних гідрологічних умов, а також великої кількості речовин різного походження, що легко окислюються.

Основним джерелом виникнення H_2S у морі служить біохімічне відновлення розчинених сульфатів (процес десульфатації). Десульфатація в морі викликається життєдіяльністю особливого виду анаеробних десульфатуючих бактерій, які відновлюють сульфати в сульфідні, останні ж розкладаються розчиною (вугільною кислотою) H_2CO_3 до H_2S .

Схематично цей процес можна представити таким чином:



Другим джерелом виникнення H_2S у морі служить анаеробний розпад багатих сіркою білкових органічних залишків відмерлих організмів. Білки, що містять сірку, розпадаючись у присутності достатньої кількості розчиненого кисню окислюються, і сірка, що міститься в них, переходить в сульфат-іон. У анаеробних умовах розпад сірковмісних білкових речовин веде до утворення мінеральних форм сірки, тобто H_2S і SO_3^{2-} .

Класичним прикладом морського басейну зараженого H_2S є Чорне море, де лише верхній порівняльно тонкий поверхневий шар вільний від H_2S .

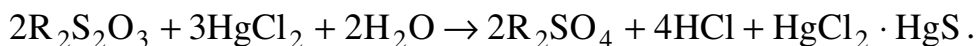
1. Суть методу

У присутності сірководню описаний вище йодометричний метод визначення кисню дає значні похибки, внаслідок того, що присутній сірководень вступає у взаємодію з йодом. Тому результати виходять занижені, а іноді аналіз показує повну відсутність кисню, коли насправді останній ще у значній кількості знаходиться у воді.

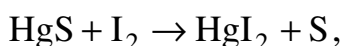
Тому при визначенні розчиненого кисню в присутності сірководню вводиться додаткова операція, що виключає вплив сірководню на результат визначення: переводять сірководень і інші відновлені форми сірки, які можуть бути присутніми у воді, в сульфідно-хлорну подвійну сіль ртуті HgCl_2 , 2HgS , яка не вступає у взаємодію з йодом і присутність якої не впливає на результати визначення [1, 2]. Пробу води для визначення кисню заздалегідь обробляють розчином хлорної ртуті. При цьому відбувається наступна реакція:



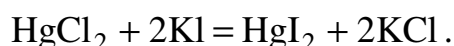
Одночасно з вільним сірководнем при обробленні проби води хлорною ртуттю віддаляються і інші відновлені форми сірки, що також заважають точному визначенню розчиненого кисню, наприклад солі сірнистої кислоти, присутні в тій, що містить вільний сірководень у морській воді :



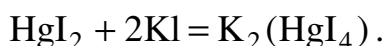
Хлорна ртуть повинна вводитися в досліджувану пробу морської води в надмірній кількості по відношенню до розчиненого у воді - сірководню. Інакше утворюється сірчиста ртуть, не пов'язана в комплекс з хлорною ртуттю. Сірчиста ртуть, реагуючи з вільним йодом



обумовлює занижені результати визначення розчиненого кисню. Надлишок же хлорної ртуті, що вводиться в пробу, подальшому ходу реакцій при визначенні кисню не метає. Хлорна ртуть, що залишилася в надлишку після зв'язування сірководню та інших сірчистих з'єднань, вступатиме і в подальшому в реакцію з іодистим калієм, який при визначенні кисню вводиться в надлишку в пробу при фіксації кисню. Спочатку утворюється йодна ртуть:



Йодна ртуть реагує з надміром йодистого калію з освітлення комплексної солі :



Комплексне з'єднання йодної ртуті і калію не заважає визначено кисню.

Після випадку в осад сірководню у вигляді подвійної солі ртуті проба обробляється, як описана при визначенні кисню, у безсірководній воді.

2. Засоби вимірювань, устаткування, матеріали і реактиви

При визначенні розчиненого кисню в присутності сірководню потрібні усі ті прилади, посуд і реактиви, які застосовуються при визначенні кисню у воді, не містить сірководень, і крім того:

ртуть хлорна будь-якій кваліфікації;
натрій хлористий, х. ч. – за ГОСТ 4233.

3. Відбір проб, осадження сірководню і фіксація кисню

Перед відбором проби і подальшим її обробленням для осадження сірководню необхідно переконатися в його наявності в досліджуваній пробі шляхом якісної реакції на сірководень.

Якісна реакція на сірководень робиться за допомогою свинцевого папірця, який при змочуванні водою, що містить сірководень, темніє,

набуваючи забарвлення залежно від кількості сірководню від жовтої до бурої і чорного.

Переконавшись у наявності сірководню, приступають до відбору проби і подальшого її оброблення.

Проба відбирається якнайшвидше після підйому батометра, негайно ж після узяття проби для визначення рН. Склянку темного скла заздалегідь двічі споліскують невеликою кількістю води з батометра і потім через гумовий шланг заповнюють водою, як описано в розділі "Розчинений кисень", і негайно ж додають 1 мл розчину хлорної ртуті. Підливаючи розчин солі ртуті, піпетку опускають на 1/3 висоти склянки.

Після збільшення розчину хлорної ртуті склянку закривають пробкою так, щоб під пробкою не залишалося бульбашок повітря, потім склянку енергійно, полу круговими рухами кисті руки, перевертають для перемішування розчину солі ртуті з водою.

Після перемішування склянку обережно відкривають і негайно ж послідовно підливають в неї по 1 мл розчину солі марганцю і лужного розчину йодистого калію, як це описано в розділі "Розчинений кисень". Після приливу реактивів для фіксації кисню склянку знову закривають пробкою і, притримуючи останню, енергійно перемішують пробу з реактивами. Щільно закриті склянки з пробами відстоюються в темному місці. Після того, як осад відстоявся і займатиме не більше половини висоти склянки, приступають до подальшого оброблення проби.

4. Методи приготування реактивів для проведення аналізу

Усі розчини реактивів готують так само, як вказано в розділ "Розчинений кисень".

Крім того, готують розчин хлорної ртуті в хлористому натрії. Для цього розчиняють 0,25 г хлорної ртуті і 20 г хлористого натрію в 100 мл дистильованої води.

Хлористий натрій знижує розчинність кисню повітря в розчині хлорної ртуті, що зменшує можливість внесення в пробу кисню з реактивом. Крім того, велика щільність розчину хлорної ртуті, що вводиться в пробу води, забезпечує краще перемішування і розподіл доданого реактиву в усьому об'ємі проби.

5. Запобіжні заходи при роботі з розчинами хлорної ртуті

Хлорна ртуть (сулема) відноситься до сильно отруйних речовин (0,2-0,4 г є смертельною дозою!). Це вимагає особливої уваги до зберігання сулеми і обережності в поводженні з її розчинами. Піпетка, вживана для розчину хлорної ртуті, обов'язково має бути забезпечена грушею (гумовий балончик). Набирати в піпетку розчин хлорної ртуті ротом категорично забороняється.

Кристалічна, хлорна, ртуть і її розчини не повинні зберігатися з іншими реактивами. У береговій лабораторії ці препарати зберігаються в сейфі; у судновій – в особливому ящику лабораторного столу під замком.

Залишати препарати хлорної ртуті після роботи на столах із загальними реактивами або в незачиненому ящику категорично забороняється. На склянках з хлорною ртуттю і з її розчинами має бути особлива етикетка з чітким написом тушшю "Отрута".

6. Проведення аналізу

Подальше оброблення проб здійснюється, як у разі визначення кисню в пробах, що не містять сірководень. Оскільки в пробах, що містять сірководень, концентрація кисню, як правило невелика, то крохмаль рекомендується додавати безпосередньо перед початком титрування.

Залишати проби не відтитрованими більше трьох годин не рекомендується.

7. Оброблення результатів аналізу

Обчислення результатів визначення кисню у присутності сірководня робиться так само, як при звичайних визначеннях, з тією лише різницею, що з об'єму склянки віднімається об'єм не лише доданих для фіксації реактивів, але і об'єм доданого розчину хлорної ртуті. Форма запису результатів визначення залишається такою ж, як і при звичайному визначенні кисню, але в примітках має бути обмовка: "проба містить сірководень".

Ключові питання

1. Від чого залежать величини сірководню в морській воді?
2. Яким характерним показником є H_2S ?
3. Які джерела виникнення H_2S ?
4. Що таке десульфатація?
5. Що мається на увазі під анаеробних умовах.

Домашнє завдання

1. Дайте схемний процес освіти H_2S в морському середовищі.
2. Надайте характерні свідчення величини H_2S .
3. Розрахуйте величину в Чорному морі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Временные методические указания для работ с измерительным комплексом «Зонд барометр». – Одесса: ОдО ГОИН, 1976. – 70 с.
2. Международные океанологические таблицы. Вып. 1. – М.: Гидрометеиздат, 1969. – 170 с.
3. Руководство по методам химического анализа морских вод. – Л.: Гидрометеиздат, 1977. – С 9-26.
4. Федосов М.В. Определение солености морской воды. В кн.: Современные методы рыбохозяйственных морских гидрохимических исследований./ Федосов М.В., Орадовский С.Г. – М.: Пищевая промышленность, 1973. – С 37-44.
5. Кириллова Е.П. К вопросу о методике определения растворенного в морской воде кислорода. / Кириллова Е.П. //Труды ГОИН. – 1975. Вып. 127. – С 106-113.
6. Методы гидрохимических исследований океана. – М.: Наука, 1978. С 133-150.
7. Таблицы растворимости кислорода в морской воде. – Л.: Гидрометеиздат, 1976. – 165 с.

Здано в набір 18.03.2013 Підписано до друку 28.05.2013
Формат 60/88/16 Зам. № 5119
Тираж 100 прим. Обсяг: 3,25 ум. друк. арк.
Віддруковано на видавничому устаткуванні фірми RISO
у друкарні редакційно-видавничого центру ОНАЗ ім. О.С. Попова
ОНАЗ, 2013