

Совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде

© 2022. А. С. Почтовалова, к. х. н., доцент,
А. Ю. Кожевников, к. х. н., зам. директора, Д. С. Косяков, к. х. н., директор,
Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова,
163002, Россия, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 14,
e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

В статье рассмотрена методика определения содержания растворённого органического углерода (РОУ) в морской воде методом высокотемпературного каталитического окисления. Исследования проводились при помощи элементного анализатора и инфракрасного детектора C-NDIR. В качестве объектов исследования использовали модельные растворы и пробы воды, отобранные в Баренцевом море. При определении в морской воде содержания РОУ в диапазоне массовых концентраций 10–250 мгС/дм³ в качестве холостой пробы предложено использовать раствор NaCl в воде со значением солёности, соответствующей анализируемой пробе. Предложено использование стандартных растворов с заданным значением солёности для построения градуировочной зависимости для определения растворённого углерода с концентрацией до 10 мг/дм³. Применение данного подхода позволяет снизить погрешность определения РОУ в морской воде с 20 до 7%. Проведён анализ серии проб воды из Баренцева моря. Полученные значения содержания РОУ составили от 1,60 до 4,20 мг/дм³. Низкие концентрации РОУ наблюдаются на участках, соответствующих залеганию менее тёплых атлантических водных масс или арктических и баренцевоморских вод. В южной части Баренцева моря максимальные концентрации углерода обусловлены в основном высокой продуктивностью прибрежных вод, поступающих с материковым стоком и втекающих из Норвежского моря с прибрежным течением вдоль берегов Норвегии.

Ключевые слова: растворённый органический углерод, морская вода, элементный анализ, каталитическое окисление углерода.

The development of total organic carbon determination method in the sea water

© 2022. A. S. Pochtvalova ORCID: 0000-0001-8235-1581[†]
A. Yu. Kozhevnikov ORCID: 0000-0002-3453-9229[†], D. S. Kosyakov ORCID: 0000-0001-5223-6857[†]
M. V. Lomonosov Northern (Arctic) Federal University,
Core Facility Center “Arktika”,
17, Northern Dvina Emb., Arkhangelsk, Russia, 163002,
e-mail: a.kozhevnikov@narfu.ru

The subject of the article is to improve the method for determining the content of dissolved organic carbon (DOC) in seawater by high-temperature catalytic oxidation. The studies were carried out with the help of an elemental analyzer with infrared C-NDIR detector. The model solutions and samples of Barents sea water were used as objects of study. We proposed NaCl water solution as a blank sample in order to determine the dissolved organic carbon content in the seawater with mass concentration range equal to 10–250 mgC/dm³. The salinity of NaCl solution is equal to the salinity of the analyzed sample. We proposed to use the standard solutions with fixed salinity in order to build the calibration dependency for determination of dissolved carbon with concentration up to 10 mg/dm³. The application of this approach reduces the error of determination of dissolved carbon in seawater from 20 to 7%. The proposed modification of the technique allows to determine the content of DOC with a salinity of 35 g/dm³ with a relative measurement error up to 7%. A series of seawater samples from the Barents Sea was analyzed. The obtained values of the organic carbon content were from 1.60 to 4.20 mg/dm³. Low concentrations of dissolved organic carbon are observed in places corresponding to the occurrence of less warm Atlantic water masses or Arctic and Barents Sea waters. In the southern part of Barents Sea, the maximum carbon concentrations are mainly due to the high productivity of the coastal waters coming from the continental drain and flowing from the Norwegian Sea with the coastal current along the coast of Norway.

Keywords: total organic carbon, sea water, elemental analysis, catalytic oxidation.

Концентрация растворённого органического углерода (РОУ) в морской воде подвержена сезонным колебаниям, характер которых определяется гидрологическим режимом водных объектов и связанными с ним сезонными вариациями химического состава, временными изменениями интенсивности биологических процессов, и является важным показателем состояния экосистем, а также протекающих в них процессов [1]. Кроме того, по значениям концентраций и динамике содержания РОУ можно судить о процессах седиментации и растворения органического вещества (ОВ) [2], о переносе и распределении ОВ как в локальных, так и в глобальных океанических процессах [2–5], а также оценивать глубину антропогенного влияния на морские экосистемы [6].

Морская вода представляет собой весьма сложную матрицу, высокое содержание солей в которой оказывает значительное влияние на определение большинства элементов и соединений и требует специальных подходов к пробоподготовке и проведению анализа. Известно большое число международных и региональных стандартов по определению органического углерода в воде [7–15]. В ходе многолетних исследований химического состава вод морей западного сектора Арктики нами установлено, что при использовании действующего в России ГОСТ 31958 для определения низких значений концентрации растворённого углерода возникает значимая систематическая погрешность, которая может быть связана с интерференциями со стороны солевой матрицы.

В связи с этим целью настоящей работы является совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде и определение его содержания в воде Баренцева моря.

Объекты и материалы исследования

Для приготовления всех растворов использовали деионизованную воду (содержание общего органического углерода менее 5 мг/дм³), полученную с использованием системы Milli-Q (Millipore, Франция). Для приготовления градуировочных растворов с различным содержанием РОУ использовали гидрофталат калия, «puriss» (Sigma-Aldrich, США). Для приготовления модельных образцов морской воды использовали хлорид натрия квалификации «х. ч.» (Нева-реактив, Россия). Для подкисления и консервирования

проб использовали соответственно концентрированные соляную кислоту «х. ч.» (Нева-реактив, Россия) и ортофосфорную кислоту «ос. ч.» (Нева-реактив, Россия).

Объекты исследования. Отбор проб морской воды осуществляли в стеклянные ёмкости «под крышку»; непосредственно после отбора пробы консервировали ортофосфорной кислотой в количестве 0,1 мл на 100 мл воды [14]. Хранение проб осуществляли при температуре 4 °С не более месяца.

На стадии доработки методики в качестве объектов исследования использовали модельные растворы морской воды, которые получали путём внесения определённого количества хлорида натрия до величины солёности S, равной 35, 20 и 10 г/дм³. Концентрацию растворённого углерода создавали внесением необходимого количества гидрофталата калия, традиционно используемого для градуировки при измерении концентрации растворённого углерода [13, 14].

Приготовление растворов. Построение градуировочных зависимостей осуществляли с использованием растворов гидрофталата калия в двух диапазонах концентраций: 1–10 мг/дм³ (1, 2, 4, 5, 6, 8, 10 мг/дм³) и 10–250 мг/дм³ (10, 20, 40, 50, 100, 200, 250 мг/дм³). Диапазоны концентраций выбраны согласно [14]. Вследствие того, что содержание углерода в морских водах невелико (исключение составляют прибрежные участки морей и находящиеся под воздействием антропогенных нагрузок), стремились исключить факторы, приводящие к возникновению систематической и случайной погрешности измерения. Для этого проводили контроль чистоты посуды: сушку посуды перед использованием осуществляли в сушильном шкафу при температуре 120 °С; контролировали качество деионизованной воды и используемых реактивов.

Определение растворённого органического углерода. Содержание РОУ определяли с помощью элементного анализатора MultiEA 5000 (Analytik Jena, Германия), состоящего из модуля сжигания с вертикальной универсальной кварцевой трубкой, мультиматричного автодозатора MMS 5000, и инфракрасного детектора для определения углерода C-NDIR. Условия проведения измерений: температура окисления – 800 °С, газ-носитель – высокочистый кислород (объёмная доля кислорода не менее 99,999%), скорость подачи – 90 мл/мин. Объём вводимой пробы составлял 500 мкл, максимальное время интегрирования – 300 с. Управление анализатором, сбор

и обработку данных проводили с использованием специализированного программного обеспечения multiWin (Analytik Jena AG, Германия). Предварительно пробу подкисляли соляной кислотой с концентрацией 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 моль/дм³ до рН 2 с целью удаления неорганического углерода путём перевода его в газовую фазу в виде СО₂ и последующей отдувкой высокочистым кислородом, и далее подвергали анализу. Эксперимент проводили по полученным градуировочным зависимостям в диапазонах 1–10 мг/дм³ и 10–250 мг/дм³. Полученные градуировочные зависимости для обоих диапазонов концентраций носили линейный характер с высоким коэффициентом корреляции (не менее $R^2 = 0,999$). Учёт фона производился автоматически путём предварительного измерения содержания углерода в холостой пробе с последующим вычитанием полученного значения из получаемых при градуировке данных.

Результаты и обсуждение

При проведении анализа на стадии подкисления анализируемой пробы для перевода неорганического углерода в диоксид углерода с последующей его отдувкой используется введение фиксированного объёма кислоты, учитываемого при обработке получаемых данных. В связи с этим при использовании в качестве подкисляющего агента 0,1 моль/дм³ раствора HCl в соответствии с действующим стандартом [14] не достигается требуемое значение рН 2, и график выходного сигнала имеет два пика определяемого вещества. При этом первый пик (в диапазоне от 30 до 50 с), относится к присутствию в аналитической системе остаточного неорганического углерода, не перешедшего в газообразную форму. Погрешность определения составила 12% с учётом исключения двух отличающихся значений из вариационного ряда, которые являлись грубым промахом. Оценку проводили, используя статистический критерий Диксона (Q -критерий) [15].

В экспериментах по увеличению концентрации кислоты нами установлено, что начиная с концентрации HCl, равной 2 моль/дм³, выходной сигнал приобретает форму чёткого одиночного пика, что свидетельствует о достижении полного удаления неорганического углерода из раствора. Относительная погрешность в результатах параллельных определений снизилась до величины менее 5%, а грубые промахи не наблюдались. Таким образом, нами установлено, что при первона-

чальном автоматическом подкислении пробы необходимо использовать раствор соляной кислоты с концентрацией 2,0 моль/дм³.

С целью оценки влияния солёности проводили измерение содержания РОУ модельных растворов гидрофталата калия в деионизованной воде. Солёность варьировала в пределах от 0 до 35 г/дм³ с целью корректного использования данной методики для любых морских вод, в том числе в эстуариях, где солёность изменяется в широких пределах. Из полученных данных следует, что в области низких концентраций гидрофталата калия при солёности до 20 г/дм³ погрешность определения при использовании метода «введено–найдено» не превышала 8%. Одновременно с этим при солёности 35 г/дм³ погрешность определения варьировала от 17% до 109%. Таким образом, с увеличением солёности растёт ошибка определения РОУ. Это связано с появлением фактора влияния матрицы анализируемой пробы, т. е. наличием высокой концентрации неорганических солей, что приводит к изменению соотношения отдуваемых и неотдуваемых форм углерода. При этом, существующий ГОСТ [14] предусматривает учёт значения РОУ холостой пробы, получаемого при анализе деионизованной или дистиллированной воды. Для анализа морских вод нами предложено использовать в качестве холостой пробы воду с заданным значением солёности. Наиболее заметное влияние оказывает наличие высокой солёности пробы при определении низких концентраций углерода.

При использовании в качестве холостой пробы раствора с заданным значением солёности погрешность определения РОУ в диапазоне от 10 мгС/дм³ и выше снижается до приемлемого уровня. При анализе более низких концентраций использование данного приёма оказывается недостаточным. Для образцов воды с низкими концентрациями углерода при солёности 35 г/дм³ погрешности достигали более 100%.

В связи с этим нами предложено для построения градуировочной зависимости использовать растворы гидрофталата калия в воде с добавкой NaCl с концентрацией 35 г/дм³, соответствующей типичному уровню солёности морской воды. Получаемые при этом аналитические сигналы корректируются на результат анализа холостой пробы, представляющей собой раствор NaCl в деионизованной воде без добавления гидрофталата калия. Значения РОУ, определённые с использованием такой калибровочной зависимости для

исследуемых растворов с солёностью 35 г/дм³, показали, что величина погрешности, рассчитанная по *t*-критерию для доверительной вероятности 95% [15], составила для диапазона низких концентраций (1–10 мг С/дм³) от 11 до 17%, а для диапазона высоких концентраций (10–250 мг С/дм³) – от 3 до 5%. Это свидетельствует о корректности использования предложенных подходов для определения РОУ в морской воде.

Анализ проб воды Баренцевого моря. В Баренцевом море наблюдаются повышенные средние концентрации как растворённого, так и взвешенного органического углерода относительно других арктических морей. Согласно [16], эти значения составляют 2,2 мгС/дм³ и 87 мкг/дм³ соответственно. Это связано с тем, что в Баренцевом море, несмотря на короткий вегетационный период, синтезируется значительное количество ОВ, и скорость его трансформации ниже, чем в окраинных и внутренних морях низких широт. Изменение кинетики трансформации ОВ в арктических морях обусловлено в основном низкой температурой воды, которая снижает суммарную активность большинства микроорганизмов, а, следовательно, и процесс биодegradации ОВ. Отбор проб морской воды производился на разрезе «Кольский меридиан» в зоне влияния баренцевоморской ветви атлантической водной массы. Отбор проводился как в деятельном фотическом слое, так и на глубинах 50, 100 и 150 м (рис. 1, см. цв. вкладку IV).

Согласно модифицированной нами методике, мы провели определение содержания РОУ. Полученные значения содержания органического углерода составили от 1,60 до 4,20 мг/дм³, что коррелирует со средними значениями, имеющимися в литературных источниках [17]. Максимальные концентрации органического углерода отмечены в верхних слоях воды в южной части разреза на станциях 39 и 41 (3,80 и 4,20 мг/дм³) и в северной части на станции 55 (4,10 мг/дм³). Относительно низкие концентрации РОУ наблюдаются на участках, соответствующих залеганию менее тёплых атлантических водных масс или арктических и баренцевоморских вод. В южной части максимальные концентрации углерода обусловлены в основном высокой продуктивностью прибрежных вод, поступающих с материковым стоком и втекающих из Норвежского моря с прибрежным течением вдоль берегов Норвегии (рис. 1, 2, см. цв. вкладку IV).

Для всех определений получен низкий коэффициент вариации, что свидетельствует

о незначительном разбросе данных. Относительная погрешность не превысила 7%, что в 3 раза меньше по сравнению с результатами определения по действующему стандарту [14].

Заключение

Солевая матрица морской воды оказывает существенное влияние на результаты определения РОУ методом высокотемпературного каталитического окисления. С целью снижения погрешности определения РОУ в диапазоне содержаний 10–250 мгС/дм³ в качестве холостой пробы рекомендуется использовать водный раствор NaCl с концентрацией, соответствующей солёности анализируемой морской воды. При определении малых содержаний РОУ (1–10 мгС/дм³) градуировочную зависимость необходимо получать с использованием растворов со значением солёности, соответствующим анализируемой пробе. Предлагаемый нами подход позволил снизить относительную погрешность определения РОУ с 22,7 до 7,0%. С помощью усовершенствованного подхода проведён количественный химический анализ проб морской воды Баренцева моря. Полученные значения содержания органического углерода составили от 1,60 до 4,20 мг/дм³. Низкие концентрации РОУ наблюдаются на участках, соответствующих залеганию менее тёплых атлантических водных масс или арктических и баренцевоморских вод. В южной части Баренцевого моря максимальные концентрации углерода обусловлены в основном высокой продуктивностью прибрежных вод, приходящих с материковым стоком и втекающих из Норвежского моря с прибрежным течением вдоль берегов Норвегии.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКПНО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (проект № 0793-2020-0007).

Авторы выражают благодарность проекту «Арктический плавучий университет» за предоставленную возможность отбора проб.

References

1. Environmental hydrochemical indicators: reference materials / Ed. T.V. Guseva. Moskva: FORUM: INFRA-M, 2007. 192 p. (in Russian).
2. Carnero-Bravo V., Sanchez-Cabeza J.-A., Ruiz-Fernandez A.C., Merino-Ibarra M., Corcho-Alvarado J.A.,

А. С. Почтовалова, А. Ю. Кожевников, Д. С. Косяков
«Совершенствование методики определения растворённого органического углерода в морской воде». С. 97.



Рис. 1. Места отбора проб воды в Баренцевом море
Fig. 1. Sea water sampling sites in the Barents Sea

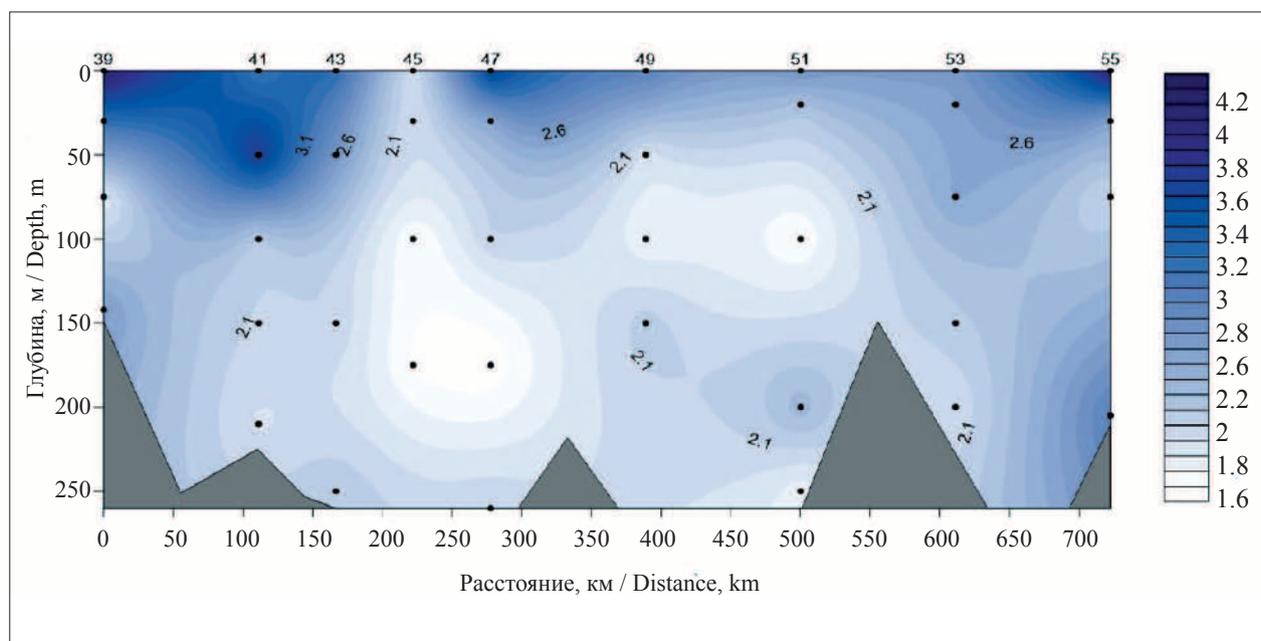


Рис. 2. Распределение растворённого органического углерода (мг/дм³)
на разрезе «Кольский меридиан»
Fig. 2. Distribution of dissolved organic carbon (mg/dm³)
at the Kola Meridian section

- Sahli H., Hélie J.-F., Preda M., Zavala-Hidalgo Jh., Díaz-Asencio M., Hillaire-Marcel C. Sea level rise sedimentary record and organic carbon fluxes in low-lying tropical coastal ecosystem // *Catena*. 2018. V. 162. P. 421–430. doi: 10.1016/j.catena.2017.09.016
3. Kaiser D., Konovalov S., Schulz-Bull D.E., Wainek J.J. Organic matter along longitudinal and vertical gradients in the Black Sea // *Deep-sea Research Part I*. 2017. V. 129. P. 22–31. doi: 10.1016/j.dsr.2017.09.006
4. Zhu W.-Z., Zhang H.-H., Zhang J., Yang G.-P. Seasonal variation in chromophoric dissolved organic matter and relationships among fluorescent components, absorption coefficients and dissolved organic carbon in the Bohai Sea, Yellow Sea and the East China Sea // *Journal of Marine Systems*. 2018. V. 180. P. 9–23. doi: 10.1016/j.jmarsys.2017.12.003
5. Wu K., Dai M., Chen J., Meng F., Li X., Liu Z., Du C., Gan J. Dissolved organic carbon in the South China Sea and its exchange with the Western Pacific Ocean // *Deep Sea Research II*. 2015. V. 122. P. 41–51. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.06.013
6. Shi Y., Xu L., Gong D., Lu J. Effects of sterilization treatments on the analysis of TOC in water samples // *Journal of Environmental Sciences*. 2010. V. 22. No. 5. P. 789–795. doi: 10.1016/j.dsr2.2015.06.013
7. ISO 8245:1999 Water quality – Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC) and dissolved organic carbon (DOC) 1999 [Internet resource] <http://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso:8245:ed-2:v1:en> (Accessed: 17.04.2020).
8. EPA Methods 415.1 “Total organic carbon in water” (combustion or oxidation) [Internet resource] http://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/415_1dqi.pdf (Accessed: 17.04.2020).
9. EPA Methods 415.2 “Total organic carbon in water” (UV Promoted, Persulfate Oxidation) [Internet resource] http://19january2017snapshot.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/415_1dqi.pdf (Accessed: 17.04.2020).
10. EPA Method 9060A “Total Organic Carbon” (for organic carbon above 1 mg/L) [Internet resource] <http://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/9060a.pdf> (Accessed: 17.04.2020).
11. Standard Method 5310C “Total Organic Carbon (TOC)” (the persulfate-ultraviolet or heated-persulfate oxidation method) [Internet resource] http://www.edge-analytical.com/wp-content/uploads/Inorganic_SM5310.pdf (Accessed: 17.04.2020).
12. ASTM D4839-03(2017) Standard Test Method for Total Carbon and Organic Carbon in Water by Ultraviolet, or Persulfate Oxidation, or Both, and Infrared Detection // ASTM International. Document Number ASTM-D4839-03R17. Publication Date: 15 December 2017. 6 p. doi: 10.1520/D4839-03R17; ICS Code: 71.060.10
13. GOST R 52991-2008. Water. Methods for determining the content of total and dissolved organic carbon. Water quality control. Moskva: Standartinform, 2010. 17 p. (in Russian).
14. GOST 31958-2012. Water. Methods for determining the content of total and dissolved organic carbon. Moskva: Standartinform, 2013. 13 p. (in Russian).
15. Smagunova A.N., Karpukova O.M. Methods of mathematical statistics in analytical chemistry. Rostov-na-Donu: Feniks, 2012. 346 p. (in Russian).
16. Romankevich E.A., Vetrov A.A. The carbon cycle in the Russian Arctic seas. Moskva: Nauka, 2001. 302 p. (in Russian).
17. Kodryan K.V., Torgunova N.I., Agatova A.I. Dissolved and suspended organic matter during the period of variability of the ice cover of the Barents Sea // *Trudy VNIRO*. 2017. V. 169. P. 91–103 (in Russian).