

А. А. СПЕРАНСКАЯ, И. Ш. ХАЙДАРОВ

ПОЛЯРОГРАФ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОРОДА В ПРЕСНЫХ ВОДОЕМАХ

Дано описание конструкции полярографа для определения концентрации кислорода в природных водоемах. Используется полярограф с твердыми электродами без внешнего источника напряжения. В кислородомере применяется вынужденное омывание электродов исследуемой водой. Кислородомер описываемой конструкции дает возможность сбора массового материала и получения непрерывной записи изменения содержания кислорода в водоеме *in situ*.

Гидрохимики и гидробиологи в своей повседневной практике сталкиваются с необходимостью определения кислорода, растворенного в воде природных водоемов. Заинтересованы в таких измерениях и гидрофизики, занимающиеся изучением влияния плотностной стратификации на интенсивность вертикального обмена водных масс.

Общепринятым методом определения кислорода, растворенного в водоемах, является химический метод Винклера, требующий тщательного взятия проб с последующим их титрованием в лабораторных условиях. Метод этот обладает высокой точностью, но трудоемок и позволяет вести лишь дискретные наблюдения. Проводить титрование в экспедиционных условиях трудно, и точность метода при этом снижается.

В последнее время в печати появились материалы по применению физико-химического метода полярографии для определения содержания кислорода в водах естественных водоемов.

Полярографический метод, при несколько меньшей по сравнению с методом Винклера точности, дает возможность сбора массового материала и проведения измерений содержания кислорода в водоемах *in situ*.

Эти особенности полярографического метода привлекают к нему все большее внимание. Однако электрохимические кислородомеры еще нельзя считать достаточно разработанными для применения в полевых условиях.

Идея определения концентрации растворенного в воде кислорода с помощью двух разнородных металлических пластин, погруженных в исследуемую воду, была, по-видимому, впервые реализована Тодтом. Исследованиями в этом направлении занимались также Кольвиц, Оле и др.

Описанный в работе В. Оле [1] кислородный лот является полярографом с твердыми электродами, в котором отсутствует внешний

источник напряжения. В качестве электродов используются соединенные через гальванометр золотая и цинковая пластинки. Цинковая пластинка (анод), растворяясь, посылает в воду катионы. Гальваническая пара Au—Zn приобретает разность потенциалов, и в воде возникает электрический ток. Находящиеся в воде ионы водорода, разряжаясь на катоде (золотой электрод), превращаются в молекулярный водород, который мономолекулярным слоем покрывает поверхность катода, поляризуя его. При этом нарушается непосредственный контакт золотой пластинки с водой и электрический ток прекращается. Если же в воде присутствует кислород, то последний на поверхности катода вступает в реакцию с водородом, в результате которой образуется вода. При этом в цепи вновь появится электрический ток, величина которого в известных пределах пропорциональна концентрации кислорода, растворенного в исследуемой воде. Такой метод определения кислорода в водоемах является оправданным, так как основным деполяризатором в природных водоемах является растворенный в воде кислород.

Принцип кислородного лота, разработанный В. Оле, был использован сотрудником Учинской лаборатории Мосводопровода И. М. Эпштейном при исследованиях кислородного режима Учинского водохранилища [2].

Конструкция кислородомера, предложенная И. М. Эпштейном, была нами с несущественными изменениями повторена и испытана летом 1960 г. на том же Учинском водохранилище.

В процессе проведенных испытаний обнаружен ряд существенных недостатков кислородомера, описанного в работах [1] и [2].

Прежде всего использование кислородомера, основанного на замере остаточного тока, так же как метод Винклера, позволяет определить кислород лишь дискретно, т. е. в отдельных точках, и не дает возможности получить непрерывную запись изменения содержания кислорода по горизонтали или вертикали водоема, что в целом ряде случаев является существенно необходимым. Кроме того, удовлетворительная устойчивость показаний прибора наблюдается лишь при работе в штилевую погоду, так как при наличии даже слабого волнения оказалось практически невозможным добиться неподвижности воды в исследуемом объеме у электродов. И, наконец, отдельное измерение занимает достаточно много времени (около 5 минут).

Перечисленные недостатки кислородного лота делают очевидной необходимость разработки новых конструкций. Нами был сконструирован и опробован в природных условиях кислородомер с вынужденным омыванием электродов исследуемой водой с постоянной скоростью.

В качестве чувствительного элемента использовалась гальваническая пара золото—цинк.

На рис. 1 показан внешний вид кислородомера. На рис. 2 приведен разрез кислородомера с вынужденным омыванием электродов.

Электроды (1) помещаются в трубке из плексигласа (2), где создается движение воды снизу вверх с постоянной скоростью (10 см/сек). Тяга воды у электродов осуществляется центробежным механизмом аспиратора, приводимым во вращение электромотором. Для связи оси центробежного механизма аспиратора (3) с осью электромотора (4) служит переходная ось (5), которая крепится к оси электромотора и к оси аспиратора упорными винтами (6). Чтобы электромотор мог работать в воде, используется принцип колокола. Двигатель помещается в латунный цилиндр и заливается парафином. К цилиндру четырьмя болтами через резиновую прокладку (12) крепится латунный стакан (7). В водоемах с глубинами ~20—30 м такой способ опускания

двигателя в воду вполне себя оправдал, так как во время работы между двигателем и водой всегда остается воздушная прослойка. Сбоку трубки (2) делается отверстие для микротермометра на термисторе типа МТ-54 (9). Сетка (10) на конце трубки (2) предохраняет прибор от загрязнения. На латунном корпусе прибора (8) имеется петля (11) для крепления кислородомера к тросу.

Градуировка кислородомера осуществляется в воде водоема, для которого готовится прибор. Вода для тарировки освобождается от ки-

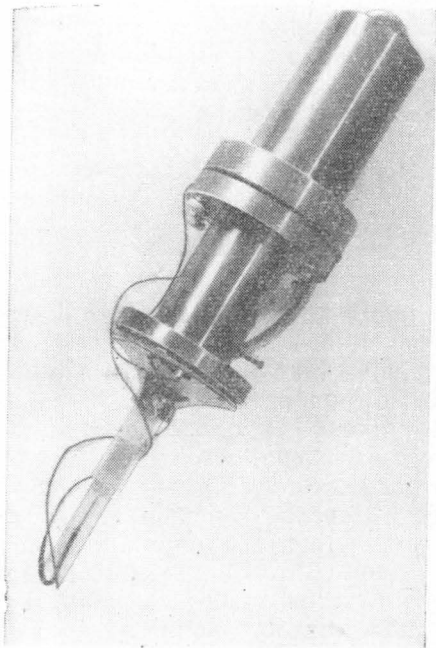


Рис. 1. Внешний вид кислородомера с вынужденным омыванием электродов исследуемой водой

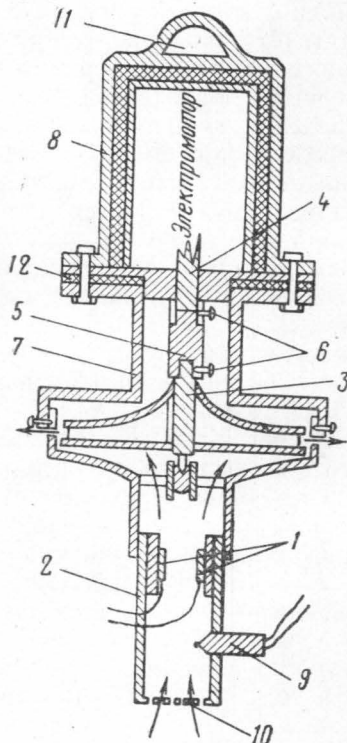


Рис. 2. Разрез кислородомера с вынужденным омыванием электродов исследуемой водой

слорода длительным кипячением или продуванием азота. В процессе тарировки необходимо учитывать температуру воды. В качестве эталонного метода используется химический метод Винклера. На рис. 3 приведен тарировочный график кислородомера с вынужденным омыванием электродов исследуемой водой. Точки, помеченные крестиками, кружками и треугольниками, получены при повторных градуировках. Погрешность при градуировках не превышает 3%.

Описанная конструкция кислородомера была испытана на Учинском водохранилище. Для контроля параллельно с работой кислородомера брались пробы воды, содержание кислорода в которых определялось по методу Винклера. В процессе испытаний оказалось, что незначительная разница химического состава воды в разных частях водохранилища не сказывается на показаниях прибора.

Прибор практически безынерционен, что позволяет получить непрерывную запись изменения концентрации кислорода в исследуемой среде. Для этого вместо гальванометра в измерительную схему кислородомера следует включить гальваногрaф.

В кислородомере с вынужденным омытием электродов резко снижается потеря чувствительности за счет отложения пленки на поверхности золотого электрода. Эта особенность, по-видимому, связана с тем, что концентрация ионов гидроксила у золотого электрода в приборе, работающем в проточной воде, меньше, нежели в приборе, основанном на замере остаточного тока.

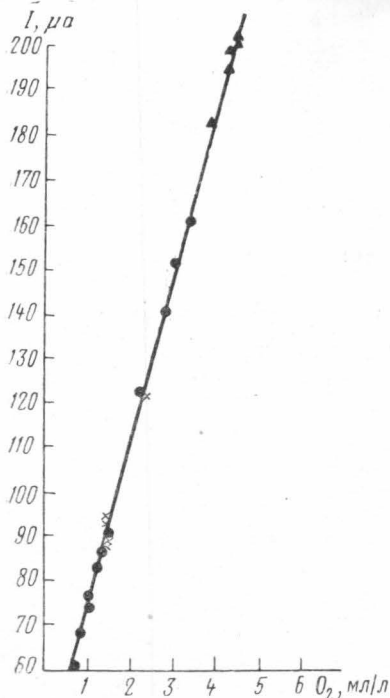


Рис. 3. Образец градуировочного графика кислородомера. По оси абсцисс отложено содержание кислорода в мл/л, по оси ординат — ток в микроамперах

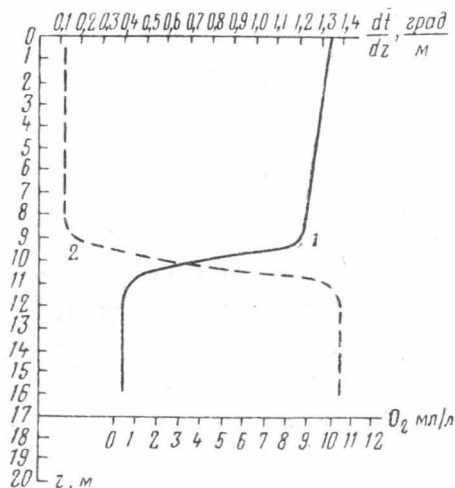


Рис. 4. Пример распределения концентрации кислорода и устойчивости водных масс по вертикали Учинского водохранилища, полученных с помощью описанного кислородомера. За величину устойчивости в пресном водоеме принят вертикальный градиент средней температуры воды $\frac{dt}{dz}$: 1 — O_2 мл/л,

$$2 — \frac{dt}{dz} \text{ в град/м}$$

На рис. 4 приведен пример измерений концентрации кислорода и устойчивости водных масс по вертикали Учинского водохранилища, полученных с помощью описанного кислородомера. За величину устойчивости водных масс в пресном водоеме была принята статическая устойчивость, т. е. вертикальный градиент средней температуры воды $\left(\frac{dt}{dz}\right)$. На рисунке видно, как четко вертикальное распределение кислорода отражает ход устойчивости. Таким образом, кривая вертикального расположения кислорода в водоеме может служить одним из индикаторов поведения слоя скачка плотности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohle W. Die chemische und elektrochemische Bestimmung des molekular ulösten Sauerstoffs der Binnengewässer. Stuttgart, 1953.
2. Эпштейн И. М. Тр. Всесоюзного Гидробиологического о-ва, т. 9. Изд-во АН СССР, М., 1959.
3. Sbornik I. Mezinarodniho polarografickeho sjezdu. Praha, 1953.
4. Wasserwirtschaft, 51, No. 4, 1961.
5. Фрейер Р. Приготовление воды для питания паровых котлов высокого и среднего давления. Мосэнергиздат, М. — Л., 1960.

Поступила в редакцию
18. 7 1962 г.

Кафедра
физики моря и вод суши