

Д.С.Хоружий

Морской гидрофизический институт НАН Украины, г.Севастополь

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИБОРНОГО КОМПЛЕКСА
AS-C3 ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ
УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И КОНЦЕНТРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО
УГЛЕРОДА В МОРСКОЙ ВОДЕ**

Изложены методические аспекты определения парциального давления углекислого газа в атмосфере и морской воде, а также концентрации растворенного неорганического углерода. Детально описаны подготовка к работе и особенности эксплуатации приборного комплекса AS-C3 на базе нерассеивающего инфракрасного газоанализатора LI-7000 DP, приведены метрологические характеристики измерительного оборудования. По результатам определений концентрации растворенного неорганического углерода приведены результаты статистической оценки качества полученных данных.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *измерение парциального давления углекислого газа, определение концентрации растворенного неорганического углерода.*

Повышение содержания углекислого газа в атмосфере Земли является одной из наиболее острых проблем современности. Объемная доля CO_2 в атмосфере в настоящее время составляет 390 частей на миллион (млн.^{-1}) и продолжает возрастать [1]. Верхняя граница диапазона безопасного содержания CO_2 в атмосфере, за которую принято значение 350 млн.^{-1} , была превышена ещё в конце 80-х гг. прошлого века [2].

Изменения, происходящие в атмосфере, затрагивают и Мировой океан, которому принадлежит ключевая роль в биогеохимическом цикле углерода. В этой связи возникает вопрос об ассимиляционной емкости Мирового океана по отношению к углекислому газу атмосферы. По современным оценкам гидросферой поглощается 25 % углекислого газа антропогенного происхождения [1]. Следствием поглощения CO_2 является изменение гидрохимических характеристик вод морей и океанов. В наибольшей степени изменения затрагивают поверхностный слой вод, граничащий с атмосферой. По современным расчетам за последние 250 лет кислотность (сумма содержащихся в воде доноров протонов) поверхностного слоя морской воды возросла на 30 % [1].

Для количественной оценки потоков CO_2 на границе океан – атмосфера необходимо применение методов, позволяющих с высокой точностью определять содержание CO_2 или его парциальное давление ($p\text{CO}_2$) как в атмосфере, так и в морской воде.

Традиционно определение $p\text{CO}_2$ в морской воде выполнялось косвенным путем на основании расчета, исходными данными для которого являлись результаты определений водородного показателя (pH – отрицательного десятичного логарифма активности ионов водорода), общей щелочности (Alk – суммы содержащихся в воде акцепторов протонов), температуры и солености морской воды. Недостатком такого метода является значительное число не-

определенностей, возникающих при измерении каждой из исходных величин, следствием чего является большая погрешность расчетного значения $p\text{CO}_2$.

Более точными и надежными являются методы прямого определения $p\text{CO}_2$. Хотя теоретические основы таких методов были разработаны достаточно давно [3], ограниченность технических возможностей и высокая стоимость необходимого оборудования долгое время препятствовали их широкому использованию. Лишь в последние десятилетия, благодаря появлению компактных, надежных в работе и относительно недорогих анализаторов эти методы нашли повсеместное применение.

Наиболее распространенными в настоящее время являются кулонометрический и инфракрасный методы, позволяющие непосредственно определять парциальное давление углекислого газа ($p\text{CO}_2$) в морской воде и атмосфере, а также концентрацию общего неорганического углерода (TCO_2) в морской воде [4 – 6].

С начала 2009 г. отделом биогеохимии моря Морского гидрофизического института НАН Украины выполняются измерения концентрации TCO_2 в морской воде и $p\text{CO}_2$ в морской воде и атмосфере с использованием приборного комплекса AS-C3 на базе нерассеивающего дифференциального инфракрасного анализатора LI-7000 DP. В настоящей работе обсуждаются особенности методики эксплуатации данного измерительного оборудования, а также схемы определения перечисленных величин.

Принцип работы анализатора LI-7000 DP. В основе метода инфракрасной спектроскопии лежит способность молекул углекислого газа поглощать излучение с длиной волны 4,255 мкм. Концентрация CO_2 в пробе определяется по ослаблению излучения с соответствующей длиной волны после прохождения через анализируемую пробу. Так как в данной области поглощают некоторые другие вещества, присутствующие в воздухе, в частности, пары воды, для получения точных результатов необходимо учитывать их влияние. В анализаторе LI-7000 DP повышение селективности метода достигается путем одновременного измерения содержания в исследуемой пробе как $p\text{CO}_2$, так и $p\text{H}_2\text{O}$ с последующим введением необходимой поправки к полученному значению $p\text{CO}_2$.

Широкие функциональные возможности анализатора LI-7000 DP обуславливают его применение в различных химико-биологических исследованиях. Данный анализатор позволяет определять более 20 параметров исследуемой газовой смеси. Это давление и температура газового потока в измерительной ячейке, парциальное давление, абсолютное и относительное содержание углекислого газа и паров воды в газовой фазе. Анализатор позволяет определять микроколичества CO_2 с разрешением от 1 млн^{-1} без дополнительных операций по концентрированию пробы. Диапазон измеряемых концентраций CO_2 составляет $0 - 3000 \text{ млн}^{-1}$, паров воды от 0 до 60 ммоль/моль (частей на тысячу). Погрешность измерения во всем диапазоне составляет 1 % от измеряемого значения [7].

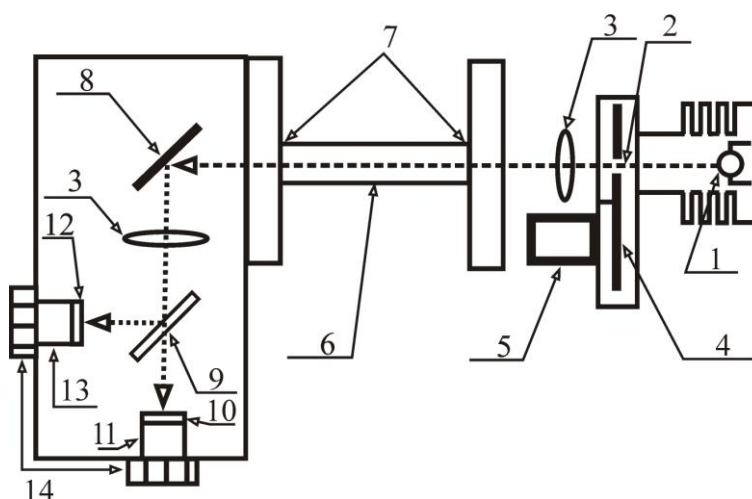
Прибор работает под управлением специального программного обеспечения LI-7000 (Copyright © 2000, 2001, 2005 LI-COR, Inc, Version 2.0.0), которое позволяет записывать полученные данные в файл для последующей обработки. Частота считывания и регистрации данных задается в программе

и может составлять от 2 до 50 Гц.

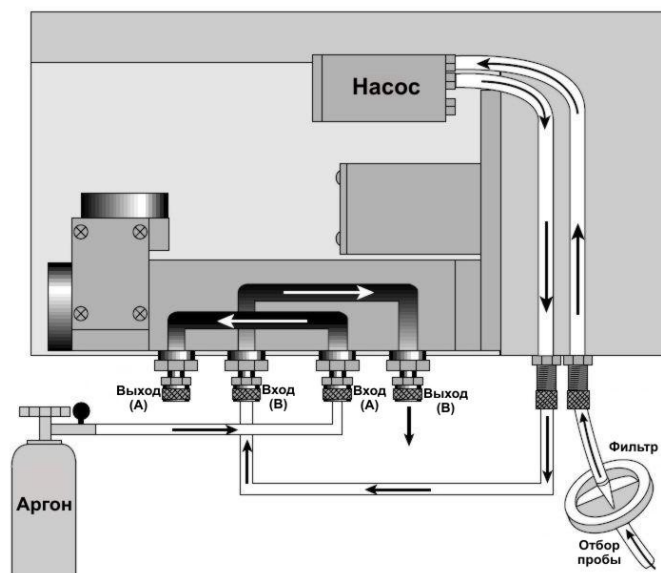
На рис.1 показана схема работы оптического блока анализатора [7]. Возможность одновременного определения содержания в газовой смеси углекислого газа и паров воды конструктивно обеспечивается наличием двух независимых детекторов, изготовленных из селенида свинца. Один из детекторов служит для определения углекислого газа, а второй – паров воды.

Источником излучения является вакуумная лампа с вольфрамовой спиралью. Исходный луч проходит через одну из восьми апертур в дисковом прерывающем затворе. Затвор приводится в движение прецизионным двигателем, который обеспечивает вращение диска с частотой 75 Гц. Таким образом, частота прерывания составляет 600 Гц. Сфокусированный линзой поток направляется на оптическую ячейку, имеющую два окошка. Прошедший через ячейку луч после зеркала и фокусирующей линзы, попадает на дихроичный светоделитель, обеспечивающий разделение луча на два потока. Один из них направляется на детектор CO_2 , а другой – на детектор H_2O . Для обеспечения селективности измерений и устранения мешающего влияния других газов, присутствующих в составе смеси и способных поглощать в инфракрасной области спектра, перед каждым детектором установлен оптический фильтр. Эти фильтры имеют узкие полосы пропускания, соответствующие пикам абсорбции определяемого компонента. Фильтр перед детектором CO_2 пропускает излучение с длиной волны 4,255 мкм, а фильтр перед детектором H_2O – излучение с длиной волны 2,595 мкм.

Оба детектора имеют термоэлектрические охладители – элементы Пельтье с электронной системой контроля температуры. Охладители поддерживают температуру детекторов на уровне $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, что обеспечивает высокую стабильность получаемых показаний.



Р и с . 1 . Схема работы оптического блока анализатора LI-7000 DP: источник излучения (1); апертура (2); линзы (3); дисковый затвор (4); двигатель (5); ячейка (6); окошки (7); зеркало (8); дихроичный светоделитель (9); оптический фильтр (10); детектор CO_2 (11); оптический фильтр (12); детектор H_2O (13); элементы Пельтье (14).



Р и с . 2 . Направление газовых потоков в анализаторе LI-7000.

На рис.2 приведена общая схема движения газовых потоков в анализаторе. Входные и выходные патрубки ячеек обозначены, соответственно, как «вход» и «выход».

Газ-носитель (аргон) из баллона, снабженного редуктором-регулятором расхода, поступает в ячейку сравнения (А), после чего удаляется в атмосферу. Для установки нуля и последующих измерений в качестве газа-носителя использовался аргон высшего сорта (объемная доля аргона 99,993 %, объемная доля водяного пара 0,0009 %, объемная доля углеродсодержащих соединений в пересчете на CO_2 – не более 0,00034 %).

Для определения парциального давления CO_2 и паров воды в исследуемом газе используется измерительная ячейка (В). Анализируемая газовая смесь может подаваться в неё встроенным насосом анализатора, как показано на рисунке, или непосредственно из баллона со стандартной смесью или парогенератора. Также возможна подача смеси с использованием внешнего насоса.

Для удаления механических примесей анализируемый газ после отбора проходит через мембранный фильтр из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с размером пор 1,0 мкм.

Первичная калибровка анализатора обеспечивается фирмой-производителем в заводских условиях. Для калибровки используется серия из 13 газовых смесей с заданным содержанием углекислого газа и воды. Точность приготовления использованных газовых смесей проверялась по отношению к первичным стандартам WMO (Всемирной метеорологической организации) и достигала 0,06 %. Концентрации углекислого газа и воды в калибровочных смесях охватывали весь диапазон измерений. Полученные в ходе заводской калибровки коэффициенты полиномиальных кривых сохраняются в памяти прибора и фиксируются в сопроводительной документации. Первичная калибровка характеризуется высокой стабильностью во времени. Необходи-

мость корректировки коэффициентов, полученных в ходе заводской калибровки, может возникнуть только в случае ремонта прибора (замене источника излучения или детектора), или при значительном загрязнении ячеек.

Вследствие этого калибровка в период эксплуатации в большинстве случаев ограничивается введением поправки для учета различий оптических характеристик ячеек. Необходимость учета этой разницы обусловлена тем, что газ-носитель и исследуемый газ прокачиваются через разные ячейки, и вводимая поправка нивелирует разницу между ячейками, а также возможный дрейф нуля вследствие загрязнения ячеек. Следует отметить, что результаты измерения, как в ячейке сравнения, так и в измерительной ячейке, зависят от целого ряда характеристик – температуры и давления, влажности газа. Для достижения равновесия между ячейками и получения корректного результата прибор должен прогреться в течение 2 часов.

Настройка анализатора может быть выполнена как с использованием клавиатуры прибора, так и из управляющей программы.

В процессе эксплуатации прибора необходимо периодически проводить контроль стабильности калибровочных характеристик ячейки сравнения по одной точке и вводить соответствующую поправку в соответствии с инструкцией к прибору [7].

Перед началом выполнения настройки должно пройти не менее 10 мин. с момента включения подачи газа, что обусловлено инерционностью датчиков. Первоначально выполняют калибровку ячейки «А» для измерения мольной доли паров воды и углекислого газа. Такая калибровка может быть выполнена с использованием газа-носителя или эталонной газовой смеси, содержание углекислого газа в которой известно и укладывается в диапазон измеряемых значений.

После калибровки ячейки сравнения вводят поправку, учитывающую разность оптических характеристик ячеек. Как и в случае калибровки ячейки сравнения, первоначально вводят поправку для H_2O , а затем для CO_2 . Такая последовательность обусловлена тем, что поправка, полученная в результате измерения содержания H_2O , используется при дальнейшем расчете мольной доли CO_2 .

Процесс калибровки датчика занимает 5 – 10 с, после чего регистрируемое значение мольной доли H_2O в измерительной ячейке стабилизируется, а на экране анализатора высвечивается индикатор окончания калибровки. Затем выполняют аналогичную процедуру для углекислого газа.

Результаты корректировки сохраняются в памяти прибора.

Для калибровки детектора паров воды используется генератор водяного пара LI-610, поставляемый в комплекте с анализатором. LI-610 обеспечивает получение влажного воздуха с известным содержанием паров воды. Его подготовку к работе выполняют в соответствии с руководством [8]. Для насыщения парами воды используется атмосферный воздух, который перед подачей в парогенератор освобождают от водяных паров и углекислого газа пропусканием через скруббер, наполненный соответствующими сорбентами. Для связывания CO_2 используется аскарит – волокнистый сорбент, представляющий собой асбест, пропитанный расплавленным гидроксидом натрия. Для поглощения паров воды служит ангидрон – безводный перхлорат магния

$Mg(ClO_4)_2$. Сорбенты в скруббер засыпаются в виде двух слоев, между которыми помещается стеклопористый фильтр. Первоначально очищаемый воздух должен проходить через слой аскарита, а затем – через слой ангидрона.

Необходимая концентрация паров воды задается установкой на панели управления LI-610 соответствующей температуры точки росы. Точность поддержания заданной температуры составляет $\pm 0,2$ °C. Во избежание возможной конденсации, значение температуры точки росы генерируемого влажного воздуха устанавливается на 3 – 5 °C ниже температуры окружающего воздуха. Так как пары воды могут сорбироваться на различных, в том числе гидрофобных поверхностях, длина соединительной трубки между выходным патрубком LI-610 и анализатором LI-7000 должна быть минимальной. Стабилизация показаний занимает не менее 10 – 15 мин.

Если требуется корректировка заводских коэффициентов, используют две газовых смеси. В качестве одной из смесей может быть использован газ-носитель. В этом случае содержание CO_2 и H_2O будет равно «0».

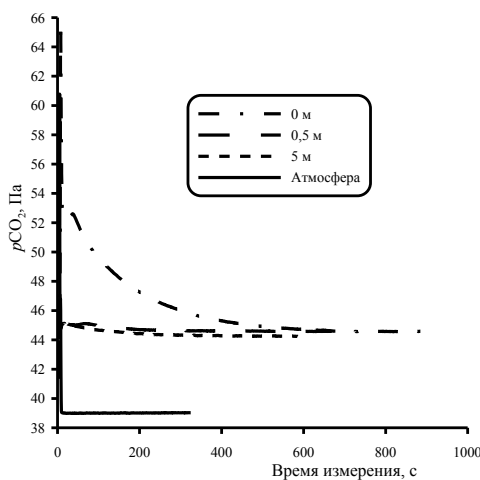
Перед началом корректировки устанавливают нулевое значение и выполняют измерения содержания углекислого газа и паров воды в эталонных смесях. Программное обеспечение обеспечивает возможность просмотра и визуального сравнения исходной и полученной после корректировки калибровочных кривых.

Если сбой в работе прибора был обусловлен внешними причинами (перебои энергоснабжения и т.п.), то существует возможность восстановить заводские установки.

Измерение pCO_2 в атмосфере и в морской воде. При исследовании атмосферного воздуха или газовых смесей, давление которых не превышает атмосферного, для отбора используется встроенный насос анализатора. Скорость прокачки исследуемого газа устанавливается в управляющей программе и может составлять от 50 до 255 см³/мин.

Опыт использования анализатора при измерении pCO_2 в атмосфере и в морской воде показал, что скорости достижения равновесия и стабилизации показаний анализатора зависят от характеристик объекта анализа.

На рис.3 приведены образцы первичных графиков pCO_2 , построенных на основании результатов измерений. По оси абсцисс указано время с момента начала измерения, по оси ординат – pCO_2 (Па). Состоянию равновесия соответствуют горизонтальные участки кривых. Форма кривых свидетельствует о том, что наименьшее время для достижения равновесия необходимо при измерении pCO_2 в атмосфере. Это обусловлено особенностями процедуры измерения, которая описана ниже для каждого случая.



Р и с . 3 . Образцы первичных графиков pCO_2 .

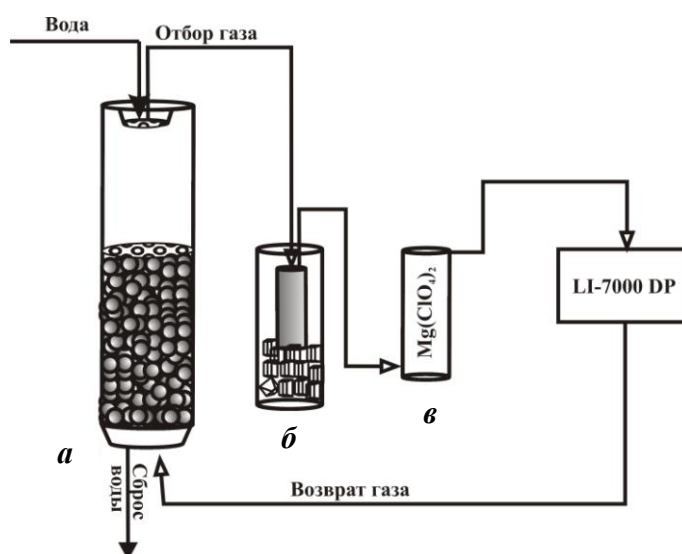
При измерении $p\text{CO}_2$ в атмосфере анализируемый воздух прокачивается через ячейку В, после чего удаляется в атмосферу. Равновесие в этом случае наступает очень быстро, так как состав и температура анализируемого воздуха постоянны.

Для измерения парциального давления углекислого газа в атмосфере к входному патрубку встроенного насоса анализатора *LI-7000 DP* присоединяют полипропиленовый газоотборный шланг, конец которого выводится за пределы помещения. Выходной патрубок насоса соединяют с входным патрубком измерительной ячейки. Скорость прокачки атмосферного воздуха через измерительную ячейку составляет 200 мл/мин. Через ячейку сравнения в процессе измерения пропускают аргон.

Как показала практика, при анализе атмосферного воздуха для достижения равновесия и стабилизации показаний анализатора требуется 3 – 5 мин. Дальнейшие изменения показаний анализатора, как правило, незначительны. Все результаты измерений сохраняются в файл, но при их обработке используются результаты, полученные после стабилизации показаний, и на их основании выводится среднее значение для данного измерения.

Общая схема измерения $p\text{CO}_2$ в морской воде представлена на рис.4. Для измерения равновесного парциального давления углекислого газа в морской воде используется эквипратор (рис.4, *а*) – специальный модуль, обеспечивающий контакт анализируемой воды и фиксированного объема воздуха, циркулирующего между газообменной камерой эквипратора и измерительной ячейкой до момента достижения равновесного парциального давления CO_2 в газовой фазе.

Цилиндрический корпус эквипратора изготовлен из оргстекла, его внутренний диаметр составляет 100 мм, общая высота газообменной камеры 250 мм. Внутри камеры находится слой шариков ($d = 10$ мм), высотой 125 мм. Подаваемая внешним насосом вода поступает в верхнюю часть эквипратора и при помощи специального штуцера разбрызгивается над поверхностью



Р и с . 4 . Схема измерения $p\text{CO}_2$ в морской воде.

шариков. Это обеспечивает большую площадь контакта между жидкой и газообразной фазами. Скорость протока воды через эквilibратор составляет 3,7 – 4,0 л/мин. Для регулирования скорости протока перед эквilibратором устанавливается тройник с краном, через который сбрасывается избыток воды. Сброс воды, прошедшей через эквilibратор, происходит в его нижней части через водяной затвор, который предотвращает контакт газовой фазы с окружающим воздухом.

Эквilibратор соединен с газоанализатором полипропиленовыми трубками, через которые осуществляется отбор газа из эквilibратора, подача его в измерительную ячейку и возврат в эквilibратор. Замкнутость системы циркуляции газа обеспечивает получение газовой смеси, находящейся в равновесии с водной фазой.

Отбор газа для анализа осуществляется в верхней части эквilibратора, а возврат газа – в нижней его части. Таким образом, движение газовой фазы внутри эквilibратора направлено навстречу потоку воды.

Непосредственно после отбора газа из эквilibратора проводится его осушение, осуществляемое в два этапа. На первом этапе газ пропускают через сосуд-холодильник, помещенный в стакан со льдом (рис.4, б). Понижение температуры газа вызывает интенсивную конденсацию и эффективное удаление аэрозоля воды из газового потока.

На втором этапе газ проходит через слой осушителя для удаления паров воды (рис.4, в). В качестве водопоглощающего вещества используется ангидрон – безводный перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$. Выбор этого осушителя обусловлен его селективностью – в отличие от большинства сорбентов ангидрон активно поглощает пары воды, но не взаимодействует с CO_2 и не влияет на результаты анализа [7].

Для отбора газа и его прокачки через измерительную ячейку используется встроенный насос анализатора. Скорость газового потока задается в программе управления анализатором и поддерживается постоянной. На практике использовалась скорость 200 мл/мин.

Перед подачей в измерительную ячейку анализатора газовая смесь проходит через мембранный фильтр с размером пор 1,0 мкм для удаления механических примесей.

Так как при измерении pCO_2 в морской воде воздух после измерения не удаляется, а вновь поступает в эквilibратор, его температура до определенного момента изменяется во времени. Вследствие этого увеличивается время достижения равновесия. Температура в эквilibраторе первоначально равна температуре в лаборатории, которая значительно выше температуры анализируемой воды. При измерениях в летний период разность составляла 10°C и более. Измерения pCO_2 выполнялись вначале для горизонта 0 м, затем – для горизонтов 0,5 м и 5,0 м. Соответственно время достижения равновесия было максимальным для первого горизонта (0 м), так как в этом случае перепад температуры был наиболее значительным.

Для горизонтов 0,5 м и 5,0 м время достижения равновесия было меньше, так как температура внутри эквilibратора успевала понизиться за время измерения pCO_2 на первом горизонте.

Определение растворенного неорганического углерода. Для определения концентрации TCO_2 в морской воде применяется приборный комплекс AS-C3 производства компании *Apollo SciTech, Inc.* (США). Метод прямого определения TCO_2 основан на переводе всех растворенных в морской воде неорганических соединений углерода в углекислый газ, который затем количественно определяют с помощью анализатора *LI-7000 DP*. Для разложения неорганических соединений углерода используется реагент – водный раствор, содержащий 10% ортофосфорной кислоты (H_3PO_4) и 10% хлорида натрия (NaCl) [9].

В числе преимуществ метода определения концентрации TCO_2 следует отметить малый объем пробы, необходимый для анализа: объем аликвоты для разового измерения составляет $0,500 \text{ см}^3$, а при выполнении параллельных измерений необходимый объем не превышает $5,0 \text{ см}^3$.

В процессе измерения отбор необходимых объемов анализируемой пробы и реагента осуществляется прецизионным поршневым насосом *Kloehn VersaPump 6 (V6)*, входящим в состав приборного комплекса. Объем аликвоты устанавливается в управляющей программе с точностью до $0,001 \text{ см}^3$.

Аликвота анализируемой пробы и реагент подаются во фторопластовый реактор анализатора в автоматическом режиме. Во время измерения через реактор проходит газ-носитель, обеспечивающий перенос CO_2 , выделяющийся в результате взаимодействия между анализируемой пробой и реагентом, в измерительную ячейку анализатора *LI-7000 DP*, где происходит его определение.

Приборный комплекс работает под управлением специальной компьютерной программы *DIC-LI7000*. Программа обрабатывает сигнал анализатора, строит кривую и рассчитывает площадь пика под кривой. Для выполнения параллельных измерений предусмотрена работа в режиме повтора. После нажатия кнопки «Т» и ввода требуемого числа замеров прибор без вмешательства оператора выполняет серию измерений, выдерживая одинаковые промежутки времени (50 с) между измерениями. Благодаря этому обеспечивается единообразие условий измерения и сводится к минимуму влияние случайных факторов.

Для калибровки приборного комплекса используется раствор карбоната натрия (Na_2CO_3). Реактив высушивают в течение двух часов при 284°C и охлаждают в эксикаторе над силикагелем. Для приготовления раствора навеску соли массой 424,8 мг растворяют в подготовленной воде и доводят объем до $1,0 \text{ дм}^3$. Полученный раствор эквивалентен концентрации TCO_2 $4000,0 \text{ мкмоль/дм}^3$.

Стандартный раствор, а также реагент готовят на деионизированной воде, предварительно освобожденной от углекислого газа кипячением в течение 30 минут и последующей продувкой аргоном.

Так как при калибровке используется один и тот же раствор, изменение количества неорганического углерода, вносимого в реактор, достигается за счет варьирования объема аликвоты, отбираемой для анализа. При построении графика градуировочной зависимости было использовано шесть значений аликвоты – от $0,250$ до $1,500 \text{ см}^3$.

В процессе эксплуатации приборного комплекса AS-C3 был выявлен ряд конструктивных особенностей, которые не нашли отражения в техниче-

ской документации. В частности, приборный комплекс имеет значительный «мертвый объем» на участке между склянкой с пробой и реактором. Вследствие малого объема пробы, используемого для анализа, остатки дистиллированной воды или предыдущей пробы, остающиеся в трубках пробоотборного блока, могут искажать результаты. Вследствие этого необходимо выполнять не менее трех измерений каждой пробы. Возможное влияние «мертвого объема» на результаты измерений следует учитывать и в тех случаях, когда концентрация TCO_2 в пробах варьирует: при переходе от низких концентраций к более высоким и наоборот для повышения точности необходимо увеличивать число параллельных измерений до 4 – 5. Результаты первых измерений в таких случаях значительно отличаются от конечных значений, в связи с чем их исключают при расчете среднего.

Для получения стабильных показаний скорость газового потока в процессе измерения должна быть постоянной. Регулирование давления и скорости потока газа в приборном комплексе осуществляется встроенным электронным редуктором-расходомером. Для его эффективной работы необходимо постоянное избыточное давление газа, подаваемого в анализатор. Для контроля стабильности показаний расходомера перед началом измерений проводят 5 – 10 холостых определений.

Одной из проблем, возникших в процессе эксплуатации приборного комплекса, стало попадание жидкости в газоотводную трубку, по которой газ-носитель направляется от реактора к измерительной ячейке.

В процессе измерения подача газа-носителя осуществляется в нижней части реактора. Поток газа барботирует через слой жидкости, вследствие чего происходит насыщение газовой фазы, как парами, так и микроскопически малыми каплями жидкости. При постоянной скорости газового потока капли конденсированной фазы оседают на стенках реактора. Однако при перепадах скорости газового потока возникает опасность их выброса в газоотводную трубку. Вероятность выброса жидкости резко возрастает при наличии в составе пробы или реагента органических веществ, способных к пенообразованию. Для исключения влияния органических примесей, способных вызывать пенообразование, для анализа использовались особо чистые реактивы. Хлористый натрий, используемый для приготовления реагента, предварительно прокаливали в течение двух часов при 600 °С. Потенциальным источником попадания органических веществ в реактор являются анализируемые пробы воды. Под действием реагента органические вещества, в том числе обладающие поверхностно-активными свойствами, коагулируют. Реактор изготовлен из фторопласта, вследствие чего на его стенках может идти интенсивная адсорбция органических веществ. По мере накопления в полости реактора эти вещества могут снова попадать в раствор и вызывать пенообразование.

Как показали наблюдения, образование капель конденсата на стенках газоотводной трубки происходит и при работе приборного комплекса в штатном режиме. Чаще всего это наблюдалось в летний период, когда температура окружающего воздуха была достаточно высокой. Предусмотренное конструкцией охлаждение реактора в этих условиях оказывается недостаточно эффективным и не обеспечивает необходимого снижения влажно-

сти газа-носителя на выходе из реактора.

Конденсацию паров воды и улавливание капель жидкости обеспечивает каплеуловитель, через который проходит газ после выхода из реактора. Капли жидкости удаляются из каплеуловителя обратно в реактор после измерения. Для этого перед началом каждого измерительного цикла предусмотрена продувка системы потоком аргона в обратном направлении. Полное удаление остатков конденсата из газоотводной трубки является критически важным для стабильной работы анализатора. Наличие микрокапель влаги на ее стенках в дальнейшем приводит к их росту и попаданию жидкости в систему.

В случае попадания в газоотводную трубку капль конденсированной фазы продувка оказывается неэффективной. Жидкость, содержащая ортофосфорную кислоту и соль, испаряется медленнее, чем вода и возникает опасность попадания ее в газовую трубку после каплеуловителя. Пенообразование в реакторе многократно увеличивает такую опасность, так как вызывает лавинообразное увеличение количества жидкости в каплеуловителе.

Газ, прошедший через каплеуловитель, поступает в трубчатый осушитель, обеспечивающий удаление паров воды. Перед охладителем расположен мембранный фильтр, исключающий попадание в осушитель конденсата. При работе в штатном режиме в газе, проходящем через фильтр, конденсат отсутствует. Если же происходит выброс жидкости в газоотводную трубку и на фильтр попадают капли конденсата, происходит резкое снижение скорости потока газа.

Другой причиной резкого падения скорости газового потока может стать засорение отверстия трубки, по которой газ подается в реактор. В частности, это наблюдалось при регулярной эксплуатации прибора без тщательной промывки реактора. Промывка по схеме, предлагаемой в руководстве по эксплуатации прибора, не обеспечивает удаление из реактора остатков реагента. В результате испарения воды происходит образование кристаллов соли в нижней части реактора и засорение ими подводящей трубки. При этом скорость протока газа через расходомер перед измерением остается стабильной, так как газ в это время не проходит через реактор. Падение скорости отмечается с началом измерительного цикла.

Опыт использования приборного комплекса показал, что обычная промывка водой, предусмотренная в инструкции к приборному комплексу, не обеспечивает удаления из реактора осадка солей и сорбированных органических веществ. Наилучший эффект достигается при промывке реактора вручную деионизированной водой через газоотводный капилляр. Для этого трубку, предназначенную для сброса отработанной жидкости, высвобождали из зажимного клапана. Через газоотводный капилляр в реактор заливали деионизированную воду с помощью шприца. Избыток воды сливался через сбросную трубку. Процедуру повторяли 2 – 3 раза, после чего остатки воды из газоотводной трубки удаляли многократной продувкой воздухом. Такую промывку реактора необходимо проводить после каждой серии проб (приблизительно после каждых 100 измерений).

Учет указанных особенностей при эксплуатации приборного комплекса позволяет обеспечить его стабильную работу и получать надежные данные.

Оценка качества данных. Согласно паспортным данным, при использовании стандартного раствора с концентрацией TCO_2 2000 мкмоль/дм³, точность измерений достигает 0,1 %. Так как концентрации TCO_2 в черноморских водах примерно в 1,5 раза выше этого значения, при калибровке анализатора использовался стандартный раствор с концентрацией TCO_2 4000 мкмоль/дм³. Согласно данным, полученным в нашей лаборатории, точность результата измерения концентрации TCO_2 при такой концентрации стандартного раствора достигает 0,24 % [10].

В качестве критерия оценки рассеивания значений был выбран коэффициент вариации, представляющий собой относительную меру рассеивания, выраженную в процентах. Этот коэффициент показывает, какую долю среднего значения исследуемой величины составляет ее средний разброс. Он вычисляется по формуле [11]:

$$\nu = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где ν – коэффициент вариации, σ – среднее квадратичное отклонение, $\bar{X}$ – средняя величина.

Для оценки качества данных было выполнено по 10 параллельных измерений каждого объема стандартного раствора. Коэффициент вариации внутри серий составил от 0,04 до 0,2 %.

Также был проведен эксперимент по оценке рассеивания результатов, получаемых при работе с натуральной морской водой. С этой целью было выполнено 25 параллельных измерений одной и той же пробы. Коэффициент вариации составил 0,075 %. Полученные значения свидетельствуют о высокой надежности результатов.

Заключение. Опыт использования приборного комплекса AS-C3 позволил оптимизировать некоторые методические аспекты его эксплуатации применительно к особенностям исследования черноморских вод и обеспечить надежность получаемых результатов. Данные, получаемые с использованием данного измерительного оборудования, оказались сопоставимыми с полученными ранее результатами расчетов, что позволяет выполнять ретроспективную оценку динамики $p\text{CO}_2$ в водах Черного моря [10]. К преимуществам описанного метода относится более высокая точность получаемых данных.

Выводы. Метод прямого определения парциального давления углекислого газа и концентрации растворенного неорганического углерода позволяет повысить надежность исходных данных для расчета компонентов карбонатной системы морской воды.

Использование описанных методов прямого определения позволяет исследовать содержание углекислого газа не только в воде, но и в атмосфере, что особенно важно при изучении направления потоков CO_2 .

Работа выполнена в рамках национальных проектов «Экошельф», «Океанография», «Морские исследования» и международного проекта НАНУ-РФФИ «Взаимодействие» № 05-05-10 (У) и 10-05-90401 (Р).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guide to best practices for ocean acidification research and data reporting* / Eds by Riebesell U., Fabry V.J., Hansson L., Gattuso J.-P. – Luxembourg: Publications Of-

- fice of the European Union, 2010.– 260 p.
2. *Hansen J., et al.* Target atmospheric CO₂: where should humanity aim? // *Open Atmosph. Scien. J.*– 2008.– v.2.– P.217-231.
 3. *Parkinson K.J.* Carbon dioxide infra-red gas analysis: Effects of water vapour // *J. Experim. Botany.*– 1971.– v.22, iss.1.– P.169-176.
 4. *Guide to best practices for ocean CO₂ measurements* / Eds by Dickson A.G., Sabine C.L., Christian J.R.– PICES Special Publication.– 2007.– 3.– 191 p.
 5. *Millero F.J.* The marine inorganic carbon cycle // *Chem. Rev.*– 2007.– v.107, № 2. – P.308-341.
 6. *Zeebe R.E., Wolf-Gladrow D.* CO₂ in seawater: equilibrium, kinetics, isotopes.– Elsevier, 2001.– 346 p.
 7. *LI-7000 CO₂/H₂O Analyzer Instruction Manual.*– LI-COR, Inc., 2004.– 222 p.
 8. *LI-610 Portable Dew Point Generator Operating and Service Manual.*– LI-COR, Inc., 2004.– 82 p.
 9. *AS-C3 DIC Analyzer Instruction Manual.*– Apollo SciTech, Inc., 2004.– 20 p.
 10. *Хоружий Д.С., Овсяный Е.И., Коновалов С.К.* Сопоставление результатов расчета компонентов карбонатной системы морской воды при использовании различных исходных параметров // *Морской гидрофизический журнал.*– 2011. (в печати)
 11. *Елисеева И.И., Юзбашев М.М.* Общая теория статистики.– М.: Финансы и статистика, 2005.– 656 с.

Материал поступил в редакцию 12.11.2010 г.