

И.Г. Кирющенко

*Морской гидрофизический институт НАН Украины, г. Севастополь*

### МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПРОФИЛЯ РАСТВОРЕННОГО СЕРОВОДОРОДА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

На базе экспедиционных исследований предложен метод определения профиля растворенного сероводорода в водоемах и применение его для других диссоциирующих веществ в водоемах с недостаточно изученной по химическому составу структурой.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *натурные исследования, растворенный сероводород, Черное море.*

**Введение.** В настоящее время широко распространены чисто химические методы определения растворенного сероводорода в водных средах [1]. Однако эти методы для автоматизации исследований в рабочих условиях требуют наличия либо кассеты батометров на зондирующем устройстве, либо насоса для отбора проб, что существенно усложняет технологию процесса. В работе [2] отмечено, что вертикальное распределение сероводорода, например, в Черном море, остается слабо изученным до настоящего времени. Геометрические размеры батометров и их ограниченное количество в используемых кассетах делают невозможным получение вертикальных профилей с высоким разрешением.

Для получения подробного профиля распределения исследуемого вещества применяют автоматизированные методы анализа, среди которых наиболее распространены потенциометрические технологии [3]. Полученный автоматизированным методом профиль распределения вещества уточняют по полученным значениям с помощью прямого химического анализа проб. Морским гидрофизическим институтом НАН Украины, в 29-ом рейсе НИС (Научно-исследовательское судно) «Профессор Колесников» с помощью потенциометрического анализа были получены уточненные границы залегания верхнего слоя сероводорода в Черном море [4]. В 33-ем рейсе НИС «Профессор Колесников» была обнаружена ступенчато-возрастающая структура профиля сульфидов на глубинах 450 – 600 м, которая отличается от ранее предполагаемой монотонно возрастающей [5].

Известен потенциометрический метод определения сероводорода, согласно которому осуществляется поглощение сероводорода раствором гидроксида калия и последующее потенциометрическое титрование поглощенного раствора раствором азотнокислого серебра в присутствии аммиака [6]. Недостатками этого метода являются отсутствие измерений *in situ*, т.е. обязательное наличие пробы, и преобладание чисто химической технологии определения сероводорода. Потенциометрическая технология применяется лишь на этапе титрования пробы.

© И.Г. Кирющенко, 2012

Наиболее осуществимым является метод, примененный в гидролого-химических зондах «Исток-7» и «Микрозонд-5» для измерения показателей концентрации ионов  $S^{2-}$  с последующей оценкой концентрации сероводорода в полученном его профиле распределения по глубине в водах Черного моря по градуировочной характеристике [7]. Метод заключается в том, что градуируют измерительный преобразователь показателя концентрации растворенного сероводорода на базе сульфидсеребряного электрода, обладающего высокой ионоселективностью к ионам  $S^{2-}$ , по пробам, полученным с помощью кассеты батометров зонда на соответствующих горизонтах, при индивидуальной градуировке на каждой станции химико-аналитическим определением концентрации сероводорода. С учетом полученной градуировочной характеристики определяют текущие значения  $C_{SVi}$  концентрации растворенного сероводорода по формуле

$$C_{SVi} = 10^{pSV_i},$$

где  $pSV_i$  – текущий измеренный показатель концентрации растворенного сероводорода по полученному после градуировки преобразователя уравнению

$$pSV_i = c_1 N_i + c_0, \quad (1)$$

где  $c_1$  и  $c_0$  – коэффициенты, полученные при градуировке преобразователя по данным химико-аналитических определений с помощью подвешенных к зонду батометров;  $N_i$  – текущий выходной код преобразователя.

Появление электродов с высокой ионоселективностью, у которых выходной сигнал практически не зависит от посторонних ионов, делает их практически незаменимыми в процессе автоматизации электрохимического анализа растворов. В паспорте на сульфидселективный электрод ХС-S-001 фирмы «Вольта» Санкт-Петербург приводится электродная характеристика, близкая к нернстовской. Отличия состоят лишь в крутизне электродной характеристики, которая зависит от конструктивно-технологических особенностей выполнения конкретных измерительных электродов [8].

Несмотря на то, что известный метод уже позволяет получить подробный профиль распределения растворенного сероводорода по глубине, он имеет существенный недостаток – определяет только ионную серу  $S^{2-}$ , а не суммарный растворенный сероводород  $H_2S$ , диссоциация которого в водном растворе зависит от ряда влияющих факторов. Станция от станции порою отделены на многие мили, где влияющие факторы могут существенно отличаться друг от друга. Та же ситуация – и по глубине. Поэтому, чтобы уменьшить влияние этих факторов, известный метод требует проведения индивидуальной градуировки на каждой станции и, как следствие, большого количества батометров, что существенно снижает основное качество технологии измерения – автоматизацию получения профиля растворенного сероводорода, а также снижает точность измерения при недостаточном количестве батометров, если влияющие факторы изменчивы по глубине.

Первая попытка оценить степень влияния факторов на диссоциацию растворенного сероводорода была проведена в экспедиции 5-го рейса НИС «Эксперимент» 7 декабря 2007 г. при следующих погодных услови-

ях: ветер восточный 5 м/с, волнение моря до 1,5 м, температура воздуха +7 °С. Натурные испытания измерителей растворенного в воде сероводорода проводились в составе гидрозондов «ГАП-А-16Р» (гидрозонд автономный портативный аккумуляторный 16 разрядный), и «ШИК-03» (шельфовый измерительный комплекс серии 03), разработанных и эксплуатируемых в МГИ НАН Украины. Результаты экспедиционных работ изложены в работе [9], где приведен профиль сероводорода, полученный на траверсе Ялты в декабре 2007 г. Работа проведена в рамках натурных испытаний после технологической доработки аппаратной части с целью выявления дополнительных характеристик прибора, но с предварительно полученной градуировочной характеристикой прибора в лабораторных условиях. Из работы следует, что при глубине 319,46 м концентрация сероводорода составила всего 12,5 мкМ. Полученный в результате натурных испытаний результат весьма занижен, так как в базе данных МГИ НАН Украины зафиксировано, что на этих глубинах и координатах концентрация сероводорода значительно выше – порядка 60 мкМ. Поиск влияющего фактора показал, что градуировка прибора проводилась при рН, равном 9,18 (требование заводской инструкции по градуировке ионо-селективного электрода), а на этих глубинах и соответствующих координатах рН равна около 8,05 (как известно из базы данных МГИ НАН Украины). Устраняют этот недостаток в известном методе путем градуировки преобразователя показателя растворенного сероводорода прямо в исследуемой среде, да еще на каждой станции, что связано с особенностями вертикальной стратификации – изменчивостью гидрохимических параметров моря по глубине, а также изменчивостью их от станции к станции. Многократные градуировки с привлечением для этого химиков-аналитиков резко снижают автоматизацию процесса получения профиля растворенного сероводорода. Основным недостатком является то, что известный метод, не позволяет проводить градуировку прибора предварительно до экспедиции и одновременно.

**Цель статьи** – предложить метод определения профиля растворенного сероводорода в водной среде, в котором за счет признаков, характеризующих особенности проведения градуировки прибора и процесса определения значений показателя концентрации растворенного сероводорода, обеспечить возможность учитывать влияние заданного количества влияющих факторов среды на степень диссоциации растворенного сероводорода, не проводя в процессе измерений градуировку прибора.

Приведем хронологию получения метода определения профиля растворенного сероводорода на примере исследования сероводородных зон Черного моря. Примем погрешность измерения концентрации растворенного сероводорода, приведенную к значению 100 мкМ, находящемуся в пределах шкалы измерений, равной 5 %.

Натурные испытания показали, что необходимо учитывать конкретные, влияющие на диссоциацию растворенного в водной среде сероводорода, факторы, причем в различных средах – различные, количество  $n$  которых устанавливают в зависимости от заданной погрешности измерения. Проана-

лизируем, какие именно факторы и в какой функциональной зависимости они влияют на показания прибора, чтобы войти в заданную погрешность.

Из приведенного в работе [9] профиля сероводорода, полученного на траверсе Ялты в декабре 2007 г., очевидно, что одним из существенно влияющих факторов на показания прибора является рН среды.

Известно, что растворенный в водных растворах сероводород является слабой сероводородной кислотой. Равновесие концентрации ионов и молекулярной формы сероводородной кислоты определяется следующим уравнением [10]:

$$C_{\text{общ}} = [S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S], \quad (2)$$

или с учетом констант диссоциации  $K_1$  и  $K_2$

$$C_{\text{общ}} = [S^{2-}] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \right), \quad (3)$$

где  $C_{\text{общ}}$  – общая концентрация растворенного в среде сероводорода;  $[H^+]$  – концентрация ионов водорода.

В принципе, если точно знать константы диссоциации  $K_1$  и  $K_2$ , и если бы они не изменялись от состава водной среды, по известному уравнению диссоциации растворенного сероводорода можно было получать профиль сероводорода, предварительно проградуировав прибор в лабораторных условиях. Однако в разных источниках константы диссоциации  $K_1$  и  $K_2$  различны, хоть и близок порядок, и на практике результаты также различны. Поэтому был предложен другой подход при разрешении противоречия между реакцией преобразователя на ионную серу и требованием измерить общую концентрацию растворенного в среде сероводорода. В предложенном методе при получении текущего значения показателя растворенного сероводорода предложено учитывать эффект диссоциации растворенного сероводорода, вводя понятие не константы диссоциации, а влияющие факторы на диссоциацию растворенного сероводорода.

Согласно паспорту на ионоселективный электрод коэффициент  $c_1$  градуировочного уравнения (1), характеризует его чувствительность и не должен зависеть от состава среды. В паспорте прямо указано, что на другие ионы электрод практически не реагирует. Коэффициент  $c_0$  градуировочного уравнения (1) характеризует потенциал электрода сравнения, по отношению к которому ведутся измерения, стандартный электродный потенциал информационного электрода [11], а также смещение электронной схемы вторичного измерительного преобразователя. В предложенном техническом решении разрешение противоречия между реакцией преобразователя на ионную серу и требованием измерить весь растворенный в исследуемой среде сероводород состоит в том, что в предложенном методе при получении текущего значения показателя растворенного сероводорода предложено учитывать эффект диссоциации растворенного сероводорода. При этом исключена необходимость применения кассеты с батометрами, что резко облегчает процесс зондирования среды. Это выгодно отличает предлагаемый

метод от известного метода. В принципе, в известном методе также можно увеличить точность и информативность между взятыми пробами, привязав к ним профиль, но это можно осуществить только за счет увеличения количества батометров в кассете, т.е. прямого увеличения габаритов прибора. В предлагаемом методе это противоречие устранено.

Ранее было упомянуто, что результаты получения профиля растворенного сероводорода сильно зависят от pH исследуемой среды. В [10] приведена таблица составляющих диссоциированного сероводорода при различных значениях pH. Таблица составлена по данным, вычисленным из известного уравнения равновесия концентраций ионов и молекулярной формы диссоциированного сероводорода [там же]. Если теперь значения этих составляющих прологарифмировать, т.е. перевести в показатели, соответственно,  $pHS^-$ ,  $pS^{2-}$  и  $pH_2S$ , то вырисовывается наглядная картина этих зависимостей, приведенная в работе [12]. На рис. 1 приведены результаты двухступенчатой диссоциации сероводорода в зависимости от pH среды. Границы pH, где залегает сероводород в Черном море, также отображены на рис. 1 (область  $7,7 < pH < 8,2$ ) [12]

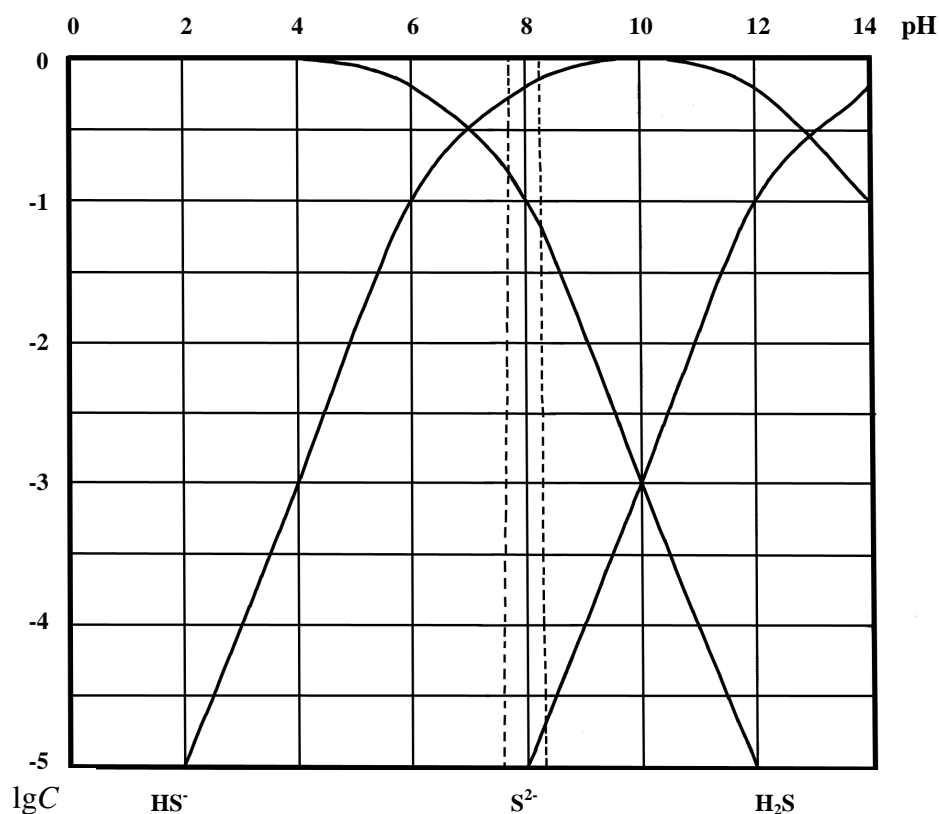


Рис. 1. Диссоциация сероводорода в зависимости от pH среды.

Из приведенного на рис. 1 графика видно, что зависимость компоненты  $S^{2-}$  от pH в границах залегания сероводорода практически линейна. Эта же особенность вытекает из уравнения равновесия (3). Если в этом уравнении

выражение в круглых скобках раскрыть, подставив коэффициенты диссоциации  $K_1$  и  $K_2$ , и подставив рН из границ залегания сероводорода, например, 8,05, получим  $(1 + 0,1 + 6865,4)$ . Значениями 1-й и 2-й составляющих можно пренебречь по сравнению с 3-й, а показатель третьей составляющей равен  $-2\text{pH}$ , т.е. зависимость от рН линейна, только знак для составляющей  $[S^{2-}]$  будет «плюс», а не «минус», т.к. рН при ее расчете оказывается в знаменателе. Поэтому для определения текущего значения концентрации растворенного сероводорода достаточно знать показатель концентрации ионов  $S^{2-}$  и ввести функцию влияния рН  $-F_1(\Phi_1)$ , получив ее в лабораторных условиях по двум точкам следующим образом:

Руководствуясь паспортом и инструкцией по эксплуатации на сульфидселективный электрод, например, *XC-S-001*ст, готовят две емкости с буферными растворами с одним и тем же значением рН 9,18 и с разными значениями  $pSV$ , например, 2 и 3 ( $C_{SV1} = 100$  мкМ и  $C_{SV2} = 1000$  мкМ). Используя коды  $N_{SV1}$  и  $N_{SV2}$ , полученные соответственно при концентрациях  $C_{SV1}$  и  $C_{SV2}$ , получают градуировочное уравнение (1) в лабораторных условиях при рН 9,18.

Затем для оценки влияния конкретного фактора среды, например, рН, готовят емкость с концентрацией растворенного сероводорода  $C_{SV} = \text{const}$  с заданным значением рН. После чего либо используют уже имеющийся буферный раствор, изменяя в нем значение рН до другого заданного значения, например до 6,86, либо готовят соответствующий раствор в другой емкости – это зависит от применяемой методики изготовления растворов. Например, используем уже готовый раствор, применяемый для градуировки преобразователя, с показателем концентрации 3 ( $C_{SV} = 1000$  мкМ) и  $\text{pH}_1 = 9,18$ . Обозначим выходной код, полученный на выходе прибора, как  $N_1$ . Затем готовят емкость с той же концентрацией растворенного сероводорода, но с другим значением рН –  $\text{pH}_2$ , равным, например, 6,86, и фиксируют выходной код  $N_2$  преобразователя показателя растворенного сероводорода. Коэффициент влияния фактора рН среды  $K_{\text{pH}}$  рассчитывают по формуле

$$K_{\text{pH}} = \left( \frac{N_2}{N_1} - 1 \right) \cdot \frac{\text{pH}_1}{\Delta\text{pH}},$$

где  $\Delta\text{pH} = \text{pH}_2 - \text{pH}_1$ .

Корректируют текущий полученный код  $N_i$  в процессе зондирования среды, используя выражение

$$N_{i\text{кор}} = \frac{N_i}{1 + K_{\text{pH}} \frac{\Delta\text{pH}}{\text{pH}_1}}.$$

В результате натурных испытаний в Черном море измеренные значения концентрации растворенного сероводорода прибором не совпадали со значениями, полученными при прямом химическом анализе проб.

Особенность состояла в том, что при данном подходе подвергались коррекции обе части полученного кода, как мультипликативная, определяемая «крутизной» преобразователя, так и аддитивная в одинаковом соотношении – делением на одни и те же функции влияния. Но эффект дис-



а при  $pH_1 = pH_{гр}$

$$F(pH) = K_{pH}(pH - pH_{гр}),$$

где  $K_{pH} = \frac{F_2(pH) - F_1(pH)}{pH_2 - pH_1}$ .

Соответственно текущее значение функции влияния  $F_i(pH_i)$

$$F_i(pH) = K_{pH}(pH_i - pH_{гр}).$$

Определяем скорректированное текущее значение показателя  $pSV_{i\text{ кор}}$  по формуле

$$pSV_{i\text{ кор}} = pSV_i - F_i(pH),$$

или более подробно

$$pSV_{i\text{ кор}} = c1 N_i + c0 - K_{pH}(pH_i - pH_{гр}).$$

Как видим, градуировочное уравнение с коэффициентами  $c1$  и  $c0$  осталось прежним, лишь удалено смещение, вызванное изменением количества ионов серы из-за диссоциации сероводорода в связи с изменением pH. В рабочих условиях эта корректировка отслеживает общую концентрацию растворенного в среде сероводорода при изменении фактора влияния pH по формуле

$$C_{SV_i} = 10^{c1N_i + c0 - K_{pH}(pH_i - pH_{гр})}.$$

Если придется работать в более щелочной среде, где зависимость от pH нелинейна [12], то при получении функции влияния необходимо задавать более двух значений pH, при одном и том же значении показателя концентрации  $pSV$ , и определять вид функции влияния, используя один из алгоритмов регрессионного анализа, как приближение функций по методу наименьших квадратов, например, определение уравнения линии тренда, в программе *Excel*.

На рис. 2 приведены профили растворенного сероводорода, полученные в экспедиции научно-исследовательского судна «Сапфир» на траверсе мыса Фиолент 24 ноября 2009 г. [13], откорректированные по pH и снятые с помощью батометров.

Сравнивая эти профили, мы видим, что откорректированный по pH профиль уже ближе отражает картину распределения сероводорода по глубине по сравнению с профилем растворенного сероводорода, полученным на траверсе Ялты в декабре 2007 г., однако несколько не совпадает с батометрическими данными, особенно в области с большей концентрацией сероводорода. Это свидетельствует о том, что на диссоциацию сероводорода влияют еще факторы, которые не отражены в уравнении диссоциации (2). Лабораторные исследования показали, что на диссоциацию сероводорода заметно влияет также и соленость  $S$  исследуемой среды.

Определим текущее значение функции влияния  $F_i(S)$  от  $S$  в процессе зондирования с помощью измерителя солености, которым, как правило, снабжен гидрологогидрохимический комплекс, и вычтем его из текущего измеренного значения  $pSV_i$ . При определении текущего значения функции



влияния солёности  $F_i(S)$  логика рассуждений такая же, как и при определении текущего значения функции влияния от фактора рН.

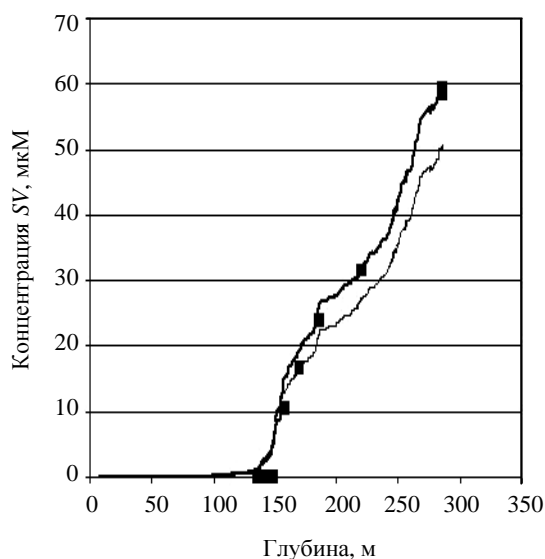


Рис. 2. Профили растворенного сероводорода, полученные в экспедиции научно-исследовательского судна «Сапфир» с помощью прибора (откорректированная жирная линия и не откорректированная – тонкая линия) и с помощью батометров (квадратные метки).

Оценка влияния другого существенно влияющего на диссоциацию растворенного сероводорода фактора – солёности  $S$  – выполнялась следующим образом. Для создания солевого раствора заданной солёности (14, 18 и 22‰ – это максимально возможный диапазон изменения солёности в Черном море, не считая устья рек и других пресноводных источников) в буферный раствор с показателем концентрации растворенного сероводорода 3 ( $C_{SV} = 1000$  мкМ) добавлялось последовательно соответствующее количество морской соли (14 г, 4 г и 4 г соответственно). Для простоты рассуждений начальная солёность буферно-

го раствора не учтена, т.к. измеритель солёности, с которым работает измеритель  $C_{SV}$ , показал солёность значительно меньше морской – меньше 1‰. На рис. 3 приведена характеристика зависимости показателя растворенного в воде сероводорода от солёности для концентрации 1000 мкМ, откуда видно, что эта зависимость линейна [13].

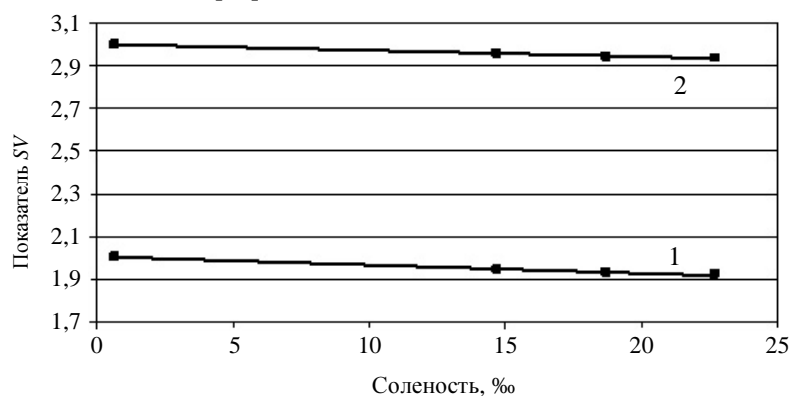


Рис. 3. Зависимости показателя концентрации растворенного в воде сероводорода от солёности: 1 – при концентрации раствора 100 мкМ; 2 – при концентрации раствора 1000 мкМ.



Если диапазон изменения солёности исследуемой водной среды окажется большим и зависимость станет нелинейной, то при получении функции влияния  $F(S)$  необходимо задавать более двух значений  $S$ , при одном и том же значении показателя концентрации  $pSV$ . При определении вида функции влияния можно использовать один из алгоритмов регрессионного анализа, как приближение функций по методу наименьших квадратов, например, определение уравнения линии тренда, в программе *Excel*.

Если обозначить влияющий фактор рН как  $\Phi_1$ , влияющий фактор солёности  $S$  как  $\Phi_2$ , заданное количество факторов влияния  $n$ , заданное количество значений одного из  $n$  факторов как  $z$ , и, соответственно, заданное значение влияющего фактора как  $\Phi_{nz}$ , то  $z$ -тое значение функции влияния  $F_n(\Phi_n)$  от этого фактора можно обозначить как  $F_z(\Phi_{nz})$  и вычислять по формуле

$$F_z(\Phi_{nz}) = (c1 N_{nz} + c0) - pC_{SV}$$

Текущие значения  $n$ -го влияющего фактора обозначим как  $\Phi_{ni}$ , функции влияния от текущих значений как  $F_n(\Phi_{ni})$ , и с учетом, что функции влияния могут быть нелинейными, обобщенная формула определения текущего значения концентрации растворенного сероводорода будет иметь вид

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni})} \quad (4)$$

Сравнивая профили растворенного сероводорода, приведенные на рис. 2, мы видим, что откорректированный по рН и по солёности  $S$  профиль практически совпадает с результатом, полученным с помощью анализа проб, отобранных батометрами. Отклонения между ними на глубинах 285,5 м, 220,9 м, 186,86 м, 169,57 м, 157,06 м составили 1 мкМ, 0,6 мкМ, 2,2 мкМ, 2,4 мкМ, 4,7 мкМ соответственно и вошли в заданную погрешность 5% , приведенную к значению 100 мкМ. Мало того, при низких концентрациях сероводорода предложенный метод имеет преимущество перед прототипом не только по степени автоматизации, но и по чувствительности, т.к. пробы, отобранные батометрами, порою не выдерживают транспортировку до лабораторного стола. В работе [14] отражено, что минимально определяемые концентрации растворенного сероводорода чисто химическим методом порядка 1,9 мкМ, а в известном методе [7] именно так проводят градуировку прибора.

На рис. 4 показаны вышеупомянутые профили в увеличенном масштабе, на которой видно, что на глубине 100 м индицируется сероводород на уровне 0,13 мкМ благодаря высокой чувствительности ионоселективного электрода. Только, в отличие от известного метода, в предложенном учитываются факторы диссоциации на каждом участке глубины в соответствии с имеющейся частотной разрешающей способностью прибора.

В большинстве случаев текущие значения  $C_{SVi}$  концентрации растворенного сероводорода предполагается определять по формуле (4), например, как в экспедиции научно-исследовательского судна «Сапфир» на тра-

версе мыса Фиолент 24 ноября 2009 г. [13]. Особенностью метода является то, что градуировки прибора проводится вне процесса измерений, на лабораторном столе до начала зондирования среды. Но в некоторых случаях определение профиля сероводорода в водоеме, структура которого недостаточно изучена, невозможно заранее знать все факторы, которые существенно влияют на диссоциацию растворенного сероводорода. Какой-то из факторов влияния на диссоциацию сероводорода в исследуемой водной среде по всей глубине может оказаться неучтенным при использовании формулы (4).

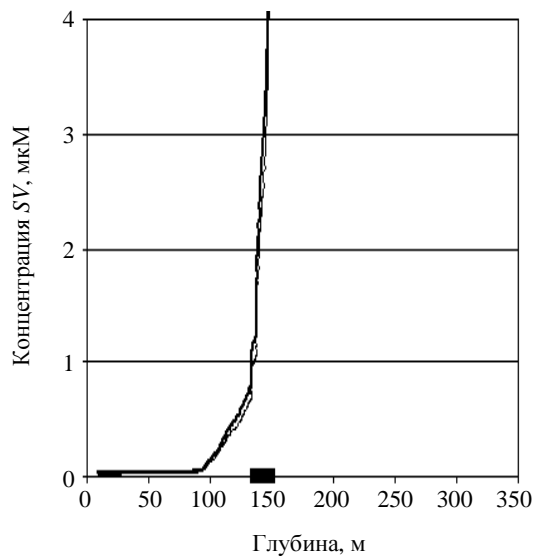


Рис. 4. Профили, полученные с помощью прибора и батометров при малых концентрациях растворенного сероводорода.

Определим, как влияет неучтенный влияющий фактор по всей глубине на погрешность измерения концентрации растворенного сероводорода. Представим измеренное текущее значение концентрации в виде уравнения

$$C_{SV_i} = 10^{c_1 N_i + c_0 + F_n(\Phi^*)},$$

где  $F_n(\Phi^*)$  — обобщенная функция влияния от неучтенного фактора диссоциации  $\Phi^*$ , зависимость которой от  $\Phi^*$  неизвестна.

Примем ее за переменную и рассчитаем погрешность измерения текущего значения концентрации растворенного

сероводорода как частную производную от этой функции влияния:

$$\frac{dC_{SV_i}}{dF_n(\Phi^*)} = 10^{c_1 N_i + c_0} \times 10^{F_n(\Phi^*)} \times 2,3.$$

Из полученного выражения видно, что при постоянно присутствующим во время одного зондирования неучтенном факторе диссоциации  $\Phi^*$  погрешность измерения растет с ростом концентрации растворенного сероводорода, и определяется первым сомножителем выражения.

Для уменьшения погрешности от неучтенного фактора диссоциации неучтенное значение обобщенной функции влияния предложено учесть путем измерения контрольного значения концентрации растворенного сероводорода,  $C_{SV \text{ контр}}$ , близкое к максимальному значению  $C_{SV \text{ max}}$ , методом, принятым за достоверный, например, с помощью прямого химического анализа и использовать его для «привязки» к нему полученного профиля с помощью прибора. На больших глубинах, где изменчивость концентрации растворенного сероводорода не высока, но есть вероятность наличия неизвестных

факторов влияния, например, вследствие тектонических природных процессов, с определенной степенью достоверности можно использовать в качестве  $C_{SV \text{ контр}}$  значения из базы данных заявителя или из международной базы данных этого параметра.

Из выше изложенного сформулируем предложенный метод.

Метод определения профиля растворенного сероводорода в водной среде, заключается в том, что среду зондируют преобразователем, содержащим ионоселективный электрод, реагирующий на ионы двухвалентной серы, и электрод сравнения, преобразуют полученные текущие потенциалы ионоселективного электрода, по отношению к потенциалу электрода сравнения, в выходные коды, осуществляют градуировку преобразователя, по полученным значениям выходных кодов с использованием полученных коэффициентов  $c1$  и  $c0$  градуировочного уравнения определяют текущие значения показателя концентрации растворенного сероводорода, по которым определяют текущие значения  $C_{SVi}$  концентрации растворенного сероводорода, и отличается от известного тем, что преобразователь градуируют в буферных растворах с разными заданными значениями концентрации растворенного сероводорода и с одинаковыми значениями каждого из  $n$  заданных факторов  $\Phi_n$ , влияющих на диссоциацию растворенного сероводорода, по полученным кодам, соответствующим концентрациям растворенного сероводорода в каждом из буферных растворов, получают коэффициенты  $c1$  и  $c0$  градуировочного уравнения, затем используют растворы с разными заданными значениями  $\Phi_{nz}$  каждого из  $n$  факторов влияния  $\Phi_n$ , где  $n = 1, 2, \dots, m$  и с одним и тем же значением  $C_{SV}$  концентрации растворенного сероводорода, определяют выходные коды  $N_{nz}$ , соответствующие значениям  $\Phi_{nz}$ , где число  $z$  задается для каждого из факторов влияния  $\Phi_n$  в зависимости от допустимой погрешности преобразования, по полученным значениям  $N_{nz}$  выходных кодов определяют  $z$ -ые значения  $F_z(\Phi_{nz})$  функции влияния  $F_n(\Phi_n)$  для каждого из факторов влияния  $\Phi_n$  по формуле

$$F_z(\Phi_{nz}) = (c1 N_{nz} + c0) - pC_{SV},$$

по значениям  $F_z(\Phi_{nz})$  функции влияния и значениям  $\Phi_{nz}$  влияющего фактора выбирают вид аппроксимирующей функции  $F_n(\Phi_n)$  с определением коэффициентов функции влияния для каждого из факторов влияния  $\Phi_n$ , используя один из алгоритмов для расчета линии тренда, а во время зондирования среды измеряют текущие значения  $\Phi_{ni}$  каждого из  $n$  факторов влияния на диссоциацию растворенного сероводорода и определяют текущие значения  $C_{SVi}$  концентрации растворенного сероводорода по формуле

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni})},$$

где  $N_i$  – текущие значения выходного кода преобразователя, или дополнительно определяют контрольное значение  $C_{SV \text{ контр}}$  концентрации растворенного сероводорода на глубине, где значение  $C_{SVi}$  максимально и равно  $C_{SVi \text{ max}}$ , методом, принятым за достоверный, например, с помощью прямого химического анализа пробы среды, вычисляют коэффициент поправки  $K_{\Pi}$  по формуле

$$K_{\Pi} = \lg \frac{C_{SV \text{ контр}}}{C_{SVi \text{ max}}}$$

и определяют текущие значения  $C_{SVi}$  концентрации растворенного сероводорода с учетом поправки по формуле

$$C_{SVi} = 10^{c1N_i + c0 - \sum_{n=1}^m F_n(\Phi_{ni}) + K_n} .$$

Именно в этой формулировке метод прошел экспертизу в институте интеллектуальной собственности и защищен патентом Украины № 98700 от 11.06.2012 г.

Известно, что в условиях научных организаций, где технологическая база невысока, при проведении экспедиционных работ бывают отказы научно-исследовательской аппаратуры. И, если эти отказы от станции к станции проявляются в виде медленных изменений параметров аппаратуры, то их можно принять за неучтенный влияющий фактор и для коррекции результата получения профиля растворенного сероводорода применить контрольное измерение одним батометром на максимальной глубине. Подобные технологические отказы имели место в глубоководных экспедициях, например, в 67-м и 69-м рейсах НИС «Профессор Водяницкий», где длительное нахождение прибора в сероводородной зоне, свыше 1 000 м, приводило к медленному изменению потенциала электрода сравнения, по отношению к которому измерялся потенциал ионоселективного электрода. Над технологической проблемой сейчас работают, но научно-исследовательские результаты – тонкоструктурные аномальные профили  $H_2S$ , при совместном зондировании американского гидролого-химического зонда «SBE-911» и нашего «ГАП-А-16Р», были получены благодаря предложенному методу и изложены в Отчете о научно-техническом задании мониторинг концентрации сероводорода в ресурсно-перспективных районах Черного моря («Сероводород-мониторинг») за 2011 г., а также использован для получения научных данных в работе [15].

**Выводы.** Учет влияющих факторов, от которых зависит степень диссоциации растворенного сероводорода, позволил оценить суммарную концентрацию растворенного сероводорода в исследуемой среде, переложив информационную нагрузку с батометров на измерители, резко уменьшив габариты зонда, т.к. существенно влияющих факторов не так уж и много. Как

показано выше, при известном методе измерений для увеличения разрешающей способности профиля необходимо увеличивать количество батометров. Предложенный метод позволил исключить это противоречие, т.к. современный уровень техники позволяет выполнить измерители значительно меньше самих батометров.

Достоинством предложенного метода является то, что для повышения точности всего полученного профиля растворенного сероводорода, в случае появления неизвестного влияющего фактора, требуется всего один батометр для измерения контрольного значения, что значительно повышает степень автоматизации по сравнению с известным методом.

Еще одним важным достоинством предложенного метода является то, что он применим не только для получения профиля концентрации растворенного сероводорода, но и для экспресс-исследования других веществ, диссоциирующих в водной среде.

*Автор выражает признательность научным сотрудникам МГИ НАН Украины Забурдаеву В.И. и Шаповалову Ю.А. за обсуждение подходов к созданию метода получения профиля концентрации растворенного сероводорода, представляющих практическую ценность в автоматизации океанологических исследований.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скопинцев Б.А. Формирование современного химического состава вод Черного моря. – Л. Гидрометеиздат, 1975. – 336 с.
2. Внуков Ю.Л., Коновалов С.К., Романов А.С. Оценка возможности использования зондирующих комплексов для количественного определения сульфидов // Морской гидрофизический журнал. – 2003. – № 4. – С. 80-84.
3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Изд. 2-е, перераб. – М.: Высшая школа, 1969. – 512 с.
4. Забурдаев В.И., Нечесин Е.Г., Кирющенко И.Г. «Опыт использования зонда «Исток-7» для измерения растворенного кислорода, показателя ионов водорода и определение верхней границы сероводородной зоны». Школа «Автоматизация гидрологических исследований». Тезисы докладов. – Севастополь, 1992. – С. 48-52.
5. Забурдаев В.И., Кирющенко И.Г., Иванов А.Ф., Клидзио А.Н., Нечесин Е.Г., Присекин В.А. К вопросу методики выполнения высокоточных измерений гидрологических и гидрохимических элементов морской воды СТД – зондом «ИСТОК-7» // Морское и экологическое приборостроение: Сб. тр. международного НТС МГИ НАН Украины. – Севастополь, 1995. – С. 57-59.
6. ГОСТ 22387.2-97. Межгосударственный стандарт «Методы определения сероводорода и меркаптановой серы». Введен в действие 01.07.1999 г.
7. Забурдаев В.И., Иванов А.Ф., Греков Н.А., Кирющенко И.Г., Клидзио А.Н., Присекин В.А., Романов А.С. Предварительные результаты исследования сульфид-серебряного электрода в зондирующих приборах для измерения концентрации сульфидов (сероводорода) / В кн.: Диагноз состояния экосистемы Черного моря и зоны сопряжения суши и моря. – Севастополь, 1997. – С.170-172.
8. Савенко В.С. Введение в ионометрию природных вод (применение ионо-селективных электродов в гидрохимии) – Л.: Гидрометеиздат, 1986. – 77с.

9. Разработка методики оперативного обнаружения аномальных концентраций сероводорода в Черном море: отчет о НИР / Морской гидрофизический институт НАН Украины; рук. В.А. Иванов; № Госрегистрации 0107U001654; Севастополь, 2007. 82 с.
10. *Алексеев В.Н.* Количественный анализ. – М.: Химия, 1972. – 504 с.
11. *Глинка Н.Л.* Общая химия: Учебное пособие для вузов: Изд.20-е, пер. / Под.ред. Рабиновича В.А. – Л.: Химия, 1979. – 720 с.
12. *Никитин А.В., Никитин А.А.* Анализ условий работы измерительных средств при определении состава природной воды и ее экологического состояния // Системы контроля окружающей среды. – Севастополь: МГИ НАН Украины, 1998. – С. 72-73.
13. Методика определения зон выделения сероводорода в придонных областях»: отчет о НИР / Морской гидрофизический институт НАН Украины, рук. В.А. Иванов; № Госрегистрации 0109U0034374; Инв. № 0710U00312. – Севастополь, 2009. – 64 с.
14. *Еремеева Л.В., Романов А.С., Овсяный Е.И., Долотов В.В., Коновалов С.К.* Гидрохимические исследования в 33 рейсе научно-исследовательского судна «Профессор Колесников» / Препринт МГИ НАН Украины. – Севастополь.: Изд-во СО «ЭКОСИ-Гидрофизика», 1995. – 42 с.
15. *Шнюков Е.Ф., Емельянов В.А., Кобелев В.П., Кузнецов А.С., Куковская Т.С., Иноземцев Ю.И.* Мониторинг содержания сероводорода в ресурсно-перспективных районах Черного моря / Геолого-океанологические исследования континентальной окраины Крыма и прилегающей котловины Черного моря – Киев: ОМГОР, 2012. – 160 с.

Материал поступил в редакцию 25.10.2012 г.

**АНОТАЦІЯ** На базі експедиційних досліджень запропонований метод визначення профілю розчиненого сірководня у водоймищах і застосування його для інших речовин, які дисоціюють у водоймищах з недостатньо вивченою по хімічному складу структурою.

**ABSTRACT** On the base of expeditionary researches there is the offered method of determination of type of the dissolved hydrogen sulfide in reservoirs and application of him for other matters which dissociate in reservoirs with a not enough trained on chemical composition structure.