

14. Grazhulene S. S., Zolotareva N. I., Telegin G. F., Red'kin A. N. Atomno-spektroskopicheskie metody analiza prirodnykh ob'ektov s ispol'zovaniem uglerodnykh nanotrubok dlya sorbtionnogo kontsentrirvaniya mikroprimesei [Atomic spectroscopic methods of analysis of natural objects using carbon nanotubes for sorption preconcentration of trace components] / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 8. P. 16 – 19 [in Russian].
15. Éksperiandova L. P., Belikov K. N., Khimchenko S. V., Blank T. A. Eshche raz o predelakh obnaruzheniya i opredeleniya / Zh. Analit. Khimii. 2010. Vol. 65. N 3. P. 229 – 234.
16. Afzali D., Jamshidi R., Ghaseminezhad S., Afzali Z. Preconcentration procedure trace amounts of palladium using modified multiwalled carbon nanotubes sorbent prior to flame atomic absorption spectrometry / Arabian J. Chem. 2012. Vol. 5. N 4. P. 461 – 466.

УДК 54.084:543.381

УСТРОЙСТВО ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В ВОДЕ С ФОТОХИМИЧЕСКИМ ПЕРСУЛЬФАТНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ В СИСТЕМЕ НЕПРЕРЫВНОГО ГАЗОВОГО ПОТОКА И ИК-ФУРЬЕ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

© М. Б. Зобков, М. В. Зобкова¹

Статья поступила 6 марта 2015 г.

Предложено автоматизированное простое в изготовлении устройство для определения органического углерода в пресных природных, загрязненных и сточных водах. Принцип действия устройства основан на фотохимическом окислении органического вещества пробы воды в присутствии персульфата аммония в системе непрерывного газового потока до CO_2 с последующим определением его количества с помощью ИК-Фурье спектрометра. Важными преимуществами устройства перед серийными образцами являются простота конструкции и возможность его изготовления в виде дополнительного модуля к ИК-Фурье спектрометру. Устройство позволяет определять общий, растворенный и взвешенный органический углерод при содержании последнего до 470 мг/л. Стандартное отклонение в диапазоне определения от 5,5 до 21 мг/л составляет 0,1 мг/л, а при введении внутреннего стандарта — 0,5 мг/л. Предел определения углерода — 0,5 мг/л.

Ключевые слова: устройство; органический углерод; фотохимическое окисление; химический анализ; персульфат аммония; ИК-Фурье спектрометр.

Органическое вещество (ОВ) — неотъемлемый компонент водных экосистем, оно может образовываться в самом водоеме или поступать с водосборной территории, в том числе со сточными водами. ОВ является важной характеристикой каждого водного объекта, а также показателем качества природных, питьевых и сточных вод. В настоящее время для определения его содержания в воде широко используют косвенные показатели, такие как химическое потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО) и цветность, тогда как концентрация органического углерода является прямым химическим показателем, отражающим количество ОВ в воде. Вместе с тем стоимость промышленных анализаторов органического углерода достаточно высока, и их приобретение не всегда может быть экономически оправдано. В этой связи актуальным является создание дополнительного модуля

для многофункционального оборудования (ИК-Фурье спектрометра), который позволит внедрить определение органического углерода в производственный цикл химической лаборатории. В связи с этим основной задачей данной работы являлось создание автоматизированного, простого в изготовлении устройства для эффективного определения растворенного, взвешенного и общего органического углерода в пробах природной, загрязненной и сточной воды.

В настоящее время существует достаточно большое число методик определения органического углерода ($C_{\text{орг}}$), которые основаны на принципиально различных подходах. Однако необходимо отметить, что не все из них позволяют получать надежные данные по содержанию $C_{\text{орг}}$ в поверхностных водах суши. Существующие методики различаются по способу разложения ОВ: сжигание в высокотемпературной печи при температуре 600 – 1000°С [1 – 4], обработка окислителями либо фотохимическое разложение ультрафиолетовым излучением [5 – 7]. Продукты окисле-

¹ ФГБУН институт водных проблем Севера Карельского научного центра Российской академии наук, г. Петрозаводск, Россия; e-mail: duet@onego.ru

ния ОВ можно регистрировать различными методами: наиболее часто регистрируют количество углекислого газа, выделяющегося при окислении ОВ, несколько реже используют кондуктометрическое [8] и спектрофотометрическое определение при длине волны 254 нм [9], а также прямое определение в УФ диапазоне (230 – 300 нм) с помощью специальных сенсоров *in situ* [10]. Существуют методики определения органического углерода в запаянных пробирках, а также основанные на флуоресценции [10, 11].

Углекислый газ, являющийся результатом разложения ОВ, обладает высокой поглощающей способностью в ИК области спектра в диапазоне 2280 – 2390 см⁻¹ с максимумом при 2050 см⁻¹. Этот факт и используется в большинстве анализаторов для определения количества СО₂, выделившегося при разложении ОВ. Согласно работе [5] в качестве детекторов в анализаторах органического углерода применяют недорогие недиспергирующие фотометры, использование же диспергирующих спектрометров для регистрации спектра поглощения СО₂ затруднено в связи со смещением базовой линии [5] вследствие их малого быстродействия. В данном исследовании в качестве детектора СО₂ использовали ИК-Фурье спектрометр, который имеет гораздо более высокие технические характеристики [12] по сравнению с обычными ИК-спектрометрами, а также отличается значительно меньшим временем записи спектра.

Техническая реализация. Для разложения ОВ выбрали фотохимический способ окисления в присутствии персульфата аммония. Для аппаратной реализации окисления была восстановлена и существенно доработана установка по определению органического углерода в природных водах [13]. Немаловажно, что данный способ разложения наиболее прост в техническом плане и реализован в ряде аналогичных приборов [14]. Однако в большинстве из них используется замкнутый газовый контур: накопление углекислого газа в замкнутом пространстве устройства обуславливает высокий фон помех, что ограничивает чувствительность измерений и ухудшает воспроизводимость результатов. Кроме того, при работе устройства с замкнутым газовым контуром часто происходит разрыв стеклянных деталей, в частности, фотохимической ячейки, что небезопасно и требует их массового изготовления из дорогостоящего оптического кварца. Перечисленные недостатки были устранены в установке по определению органического углерода в воде с непрерывным газовым потоком [13], которую и выбрали в качестве прототипа. Недостатками этой установки являются узкий диапазон определяемых концентраций $C_{орг}$, что обусловлено невозможностью определения высоких содержаний углекислого газа оптического-акустическим анализатором, и недостаточная точность измерений. Кроме того, срок службы оптического-акустического анализатора в составе устройства достаточно мал и ограничивается периодом 1 – 3 года,

что вызвано поступлением остаточных паров воды из фотохимической ячейки и последующей коррозией оптических компонентов, которые не подлежат замене.

Преимущества предложенного нами устройства по сравнению с прототипом заключаются в расширении диапазона определяемых концентраций органического углерода, повышении точности анализа и увеличении срока службы устройства.

Использование в качестве анализатора управляемого компьютером ИК-Фурье спектрометра, улучшение окисления ОВ путем добавления персульфата аммония и ряд других технических изменений позволили достичь указанной цели. Для исключения мешающего влияния атмосферы рабочую зону прибора очищали от СО₂ по следующей схеме. Герметичный отсек блока интерферометра, в котором размещены источник излучения, He-Ne лазер, подвижное зеркало, делитель луча и блок управления, заполняли азотом квалификации хч, в то время как сообщаемое с атмосферой кюветное отделение и сопряженные с ним блоки детектора и объектива продували дополнительным очищенным от СО₂ потоком воздуха. Для подачи газов в корпус прибора были врезаны штуцеры, а сопрягаемые детали — стенки и крышки — обклеены уплотнительной лентой. Воздух очищали путем его последовательной продувки через патрон с осушителем (CaCl₂) и поглотителем СО₂ (аскаритом). Установка перистальтического насоса для подачи газа-носителя позволила регулировать его поток. Для увеличения полноты и скорости разложения ОВ в оригинальной методике [13] сенсibilизатором служила соль HgCl₂, а в предлагаемом методе вместо сенсibilизатора использовали сильный окислитель (NH₄)₂S₂O₈.

Устройство для определения органического углерода в воде (рис. 1) содержит блок подачи газа-носителя 1, включающий перистальтический насос 2 и стабилизатор давления 3, а также расположенные на газовой магистрали 4 ареометр 5, патрон с осушителем CaCl₂ 6, патрон с аскаритом 7, фотохимический блок 8 с двумя ртутно-кварцевыми лампами ДРТ-230 9 и размещенной между ними фотохимической ячейкой 10. На выходе фотохимической ячейки установлен обратный холодильник 11, к нему последовательно подсоединены патрон с осушителем Mg(ClO₄)₂ 12 и измерительный блок 13, в котором размещен анализатор — управляемый компьютером (на блок-схеме не указан) ИК-Фурье спектрометр 14. В его рабочей зоне помещена газовая кювета 15 толщиной 10 см со стеклами KBr, сообщающаяся с атмосферой и герметично соединенная с детектором 16 и объективом 17. К детектору и объективу спектрометра подсоединен блок продувки 18, включающий микрокомпрессор 19, патрон с CaCl₂ 20 и патрон с аскаритом 21, последовательно расположенные на дополнительной газовой магистрали 22. Интерферометр 23 спектрометра 14 заполнен азотом.

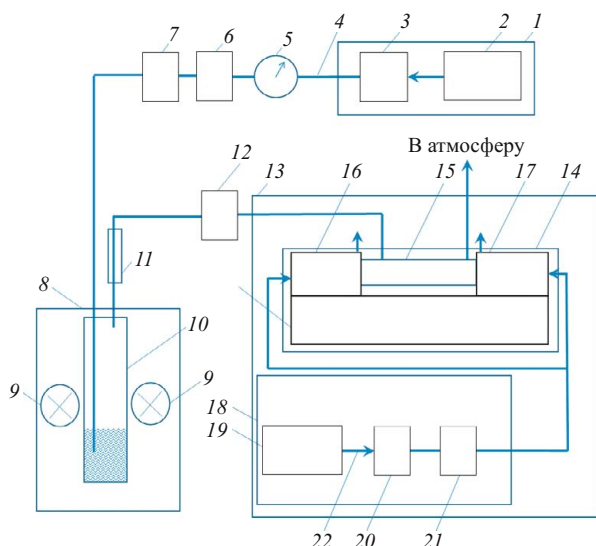


Рис. 1. Схема устройства для определения органического углерода в воде

Подготовку устройства к работе проводят перед каждой серией измерений путем предварительного включения спектрометра 14, перистальтического насоса 2 и микрокомпрессора 19 для вытеснения атмосферной влаги и углекислого газа из объектива 17 и детектора 16 спектрометра 14, а также газовой магистрали 4.

Согласно руководству по технической эксплуатации для прогрева прибора требуется не менее 60 мин [12, 15]. Как показали измерения, этого времени вполне достаточно, чтобы удалить большую часть атмосферного углекислого газа из рабочей зоны прибора и достичь постоянной концентрации CO_2 . Во время работы рабочая зона находилась под постоянным избыточным давлением очищенного воздуха для предотвращения загрязнения атмосферным CO_2 . После нагрева прибора и окончания продувки производили холостой запуск устройства с загруженной в фотохимическую ячейку 10 дистиллированной водой вместе с полным комплектом реактивов, что позволяет избежать загрязнения проб, описанного в работе [5] и проявляющегося в росте бактерий на внутренней поверхности фотохимической ячейки и соединительных трубках.

Для подготовки фотохимической ячейки перед каждым измерением в нее помещали 0,3 г кристаллического персульфата аммония, 0,75 мл 1 М раствора H_3PO_4 и 15 мл водной пробы, собирали фотохимическую ячейку 10 с обратным холодильником 11 и устанавливали в фотохимический блок 8.

Перистальтический насос 2 подавал атмосферный воздух (газ-носитель) в газовую магистраль 4 через стабилизатор давления 3, сглаживающий колебания потока газа-носителя на выходе из насоса. Далее газ-носитель поступал в систему подготовки, состоящую из патрона-осушителя (CaCl_2) 6 и патрона с аскаритом 7, где происходила его очистка от паров воды и

углекислого газа соответственно. Поток газа-носителя, проходящий через фотохимическую ячейку 10, в которую помещена проба воды с окислителем (персульфатом аммония), должен оставаться постоянным на протяжении всего хода измерений. Его расход контролировали с помощью ареометра 5 по падению давления газа-носителя при прохождении через калиброванную трубку. Продувку пробы воды продолжали до тех пор, пока сигнал, регистрируемый измерительным блоком 13, не перестанет изменяться, что соответствовало моменту выхода растворенного углекислого газа и CO_2 гидрокарбонатов из пробы воды. Далее с помощью измерительного блока 13 регистрировали фоновое значение, которое соответствует остаточному содержанию CO_2 в газе-носителе.

На следующем этапе включали УФ-лампы 9 (ДРТ 230) в фотохимическом блоке 8, с помощью которых проводили разложение органического вещества в пробе воды с выделением углекислого газа. Выделившийся при разложении CO_2 и пары воды с потоком газа-носителя поступали в обратный холодильник 11, где происходило отделение водного пара от основного потока газа-носителя. Сконденсированная вода стекала обратно в фотохимическую ячейку 10, а углекислый газ с потоком газа-носителя проходил по газовой магистрали 4 в патрон с ангидроном $[\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2]$ 12, где обезвоживался и далее поступал в газовую кювету 15 измерительного блока 13. Измерительный блок 13 регистрировал оптическую плотность поглощения ИК-излучения углекислым газом, находящимся в газовой кювете 15, относительно фоновых значений, измеренных ранее. Аналитический сигнал формируется путем двойного численного интегрирования оптической плотности (D) в диапазоне волновых чисел (ν) $2285 - 2390 \text{ см}^{-1}$ с шагом $\Delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$, а затем по времени (t):

$$DV = \sum_{\nu=2285}^{\nu=2390} \sum_{t=0}^{t=\Delta t \cdot n} D \Delta \nu \Delta t.$$

Суммирование проводится в реальном времени через равные промежутки ($\Delta t = 2 \text{ с}$, n — число измерений), пока сигнал детектора не опустится ниже предварительно заданного значения.

Вычисленная двойным интегрированием оптическая плотность (DV) является основным измеряемым параметром, пропорциональным количеству CO_2 , выделившегося при разложении OB . Данная зависимость близка к линейной, а ее слабая нелинейность вызвана рассеянием ИК-излучения на остаточных количествах CO_2 внутри прибора. Для компенсации этого рассеяния был введен экспериментально определяемый поправочный коэффициент, который зависит только от технических характеристик устройства. Коэффициент задается программно и может быть изменен в случае необходимости.

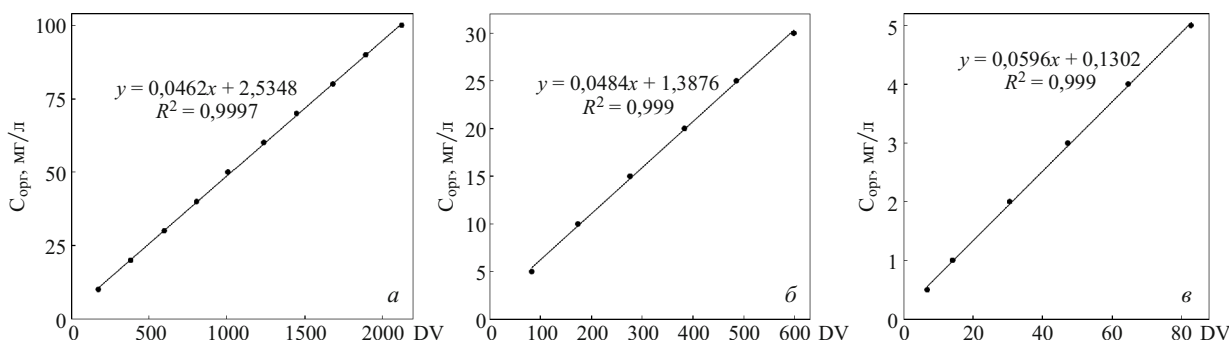


Рис. 2. Градуировочные графики для определения $C_{\text{орг}}$ в различных концентрационных диапазонах (мг/л): а — 10 – 100 мг/л; б — 3 – 30; в — 0,5 – 5 (DV — площадь под кинетической кривой)

Для проб воды и стандартных растворов предусмотрена унифицированная процедура измерений, после окончания которой оператор добавляет полученное значение DV в калибровочную таблицу либо в список проб. Калибровку установки проводят путем обработки калибровочной таблицы и построения градуировочного графика (рис. 2) на основе стандартных растворов. Градуировочный график сохраняет линейный характер в пределах одного порядка величины концентрации $C_{\text{орг}}$, в связи с чем для анализа проб с различным содержанием $C_{\text{орг}}$ использовали разные градуировочные графики: для проб сточной и загрязненной воды — построенные в диапазоне концентрации $C_{\text{орг}}$ от 10 до 100 мг/л (см. рис. 2, а); для природных вод, где концентрация обычно не превышает 20 мг/л, — от 3 до 30 мг/л (см. рис. 2, б), а для вод с низким содержанием органического вещества — от 0,5 до 5 мг/л (см. рис. 2, в).

Градуировочные растворы готовили на основе химически чистой лимонной кислоты ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$) и дистиллированной воды. Навеску лимонной кислоты массой 0,2917 г растворяли в воде и доводили объем раствора до 1 л, тщательно взбалтывая и давая настояться в течение суток. Навеску рассчитывали теоретически исходя из содержания углерода в лимонной кислоте. Полученный таким образом основной градуировочный раствор с концентрацией углерода 100 мг/л использовали для приготовления градуировочных растворов с необходимой концентрацией от 0,05 до 90 мг/л.

Для управления ИК-Фурье спектрометром ФСМ-1201 производителем не предусмотрено программное обеспечение для проведения измерений в режиме кинетики, поэтому авторами была разработана специализированная программа для ЭВМ «Количественное определение концентраций химических веществ по их кинетическим характеристикам» ChemQuantTime [16] (рис. 3).

Длительность измерения. Для продувки пробы с целью удаления минеральных форм углерода, как правило, требуется от 6 до 10 мин (в зависимости от концентрации гидрокарбонатов), а время разложения ОВ с концентрацией углерода в диапазоне от 2 до

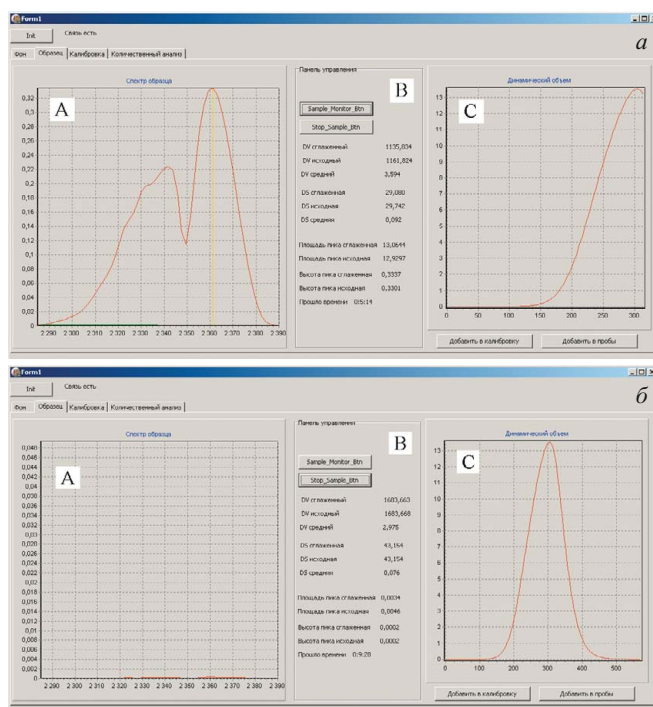


Рис. 3. Результаты определения $C_{\text{орг}}$ с помощью программы ChemQuantTime: а — в момент пикового выделения CO_2 ; б — в момент окончания измерений (А — спектр поглощения анализируемого образца; В — блок индикации основных показателей и управления экспериментом; С — кинетическая кривая, полученная путем измерения площади пика оптической плотности)

100 мг/л составляет от 7 до 10 мин соответственно. Таким образом, время анализа одной пробы — не более 20 мин.

Полнота разложения ОВ. Полноту разложения взвешенного органического вещества проверяли путем анализа последовательно разбавленных проб воды, содержащих высокие концентрации взвешенных веществ, в роли которых выступала планктонная взвесь, полученная в лабораторных условиях при цветении хлореллы. Концентрация взвешенного вещества в исходной пробе воды составляла 471,4 мг/л, ХПК — 552 мг/л. Исходную пробу последовательно разбавляли в 2, 4 и 8 раз. Установили линейный характер зависимости измеряемого показате-

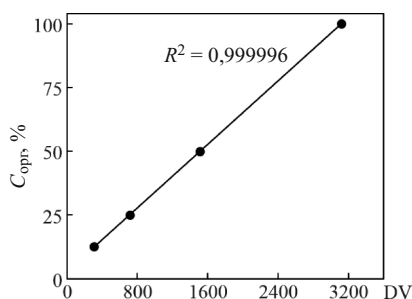


Рис. 4. Зависимость общего содержания $C_{\text{орг}}$ в растворе планктонной взвеси от показателя DV

ля (DV) от содержания общего органического углерода в растворе (рис. 4), что подтверждает равномерность и полноту разложения как растворенного, так и взвешенного органического вещества с помощью разработанной установки при концентрации последнего не менее 470 мг/л.

Погрешность и чувствительность. Испытания устройства были проведены с использованием проб воды четырех разнотипных озер Карелии: Онежского, Сямозера, Шотозера и Каменного в различные гидрологические сезоны года. Всего было проанализировано 76 проб воды. Для каждой из них проводили по два последовательных определения $C_{\text{орг}}$, что позволило провести статистическую обработку результатов и оценку погрешности измерения. В результате было определено, что в исследованных пробах концентрация $C_{\text{орг}}$ составляла от 5,5 до 21,0 мг/л, стандартное отклонение — 0,1 мг/л. Дополнительно были проведены эксперименты с градуировочными растворами лимонной кислоты, содержащими от 0,05 до 100 мг/л углерода, которые показали, что предел определения углерода составляет 0,5 мг/л, а при его концентрации 100 мг/л не наблюдается зашкаливания детектора устройства.

Верификация результатов. Правильность определения органического углерода с помощью предлагаемого устройства проверяли при анализе модельного раствора, содержащего 10 мг/л углерода [$c = 10,0 \pm \pm 0,1$ мг/л, $S_r = 0,16$ ($n = 10$; $P = 0,95$)] и методом «введено – найдено» (см. таблицу). Высокая погрешность при введении внутреннего стандарта объясняется увеличением объема пробы воды. В результате этого понижается стабильность потока газа-носителя и уменьшается точность измерений.

Результаты определения общего содержания $C_{\text{орг}}$ с помощью предлагаемого устройства в воде рек Лососинка и Неглинка, мг/л ($n = 5$; $P = 0,95$)

Проба воды	Введено	Найдено	S_r
р. Лососинка	0,0	$10,0 \pm 0,6$	0,4
	10,0	$19,8 \pm 0,7$	0,5
р. Неглинка	0,0	$6,1 \pm 0,4$	0,3
	10,0	$16,0 \pm 0,6$	0,4

Таким образом, можно заключить, что разработанное устройство для определения органического углерода в пробах воды с УФ-персульфатным окислением в системе непрерывного газового потока с ИК-Фурье спектрометрическим детектированием позволяет проводить прямое определение органического углерода в пробах воды в диапазоне концентраций от 0,1 до 100 мг/л. Как показали эксперименты со взвесью планктонного ОВ, с помощью устройства можно определять и высокие содержания органического углерода. Применение мощного УФ излучения в сочетании с сильным окислителем — персульфатом аммония — позволяет полностью окислять как растворенное, так и взвешенное ОВ в концентрациях до 470 мг/л. С применением разработанного устройства можно с достаточной точностью ($S = 0,1 - 0,5$ мг/л) определять взвешенный, растворенный и общий органический углерод в диапазоне от 5 до 25 мг/л в пробах природной, загрязненной и сточной воды. Предлагаемое устройство может быть изготовлено в виде дополнительного модуля к ИК-Фурье спектрометру, что значительно удешевит и унифицирует внедрение определения $C_{\text{орг}}$ в производственный цикл лаборатории. Устройство защищено патентом на полезную модель [17]. Разработанную программу ChemQuantTime можно использовать не только для определения органического углерода в пробах воды, но и в других исследованиях, где необходимы регистрация динамических спектров и расчет кинетических характеристик для газообразных, жидких или твердых сред в диапазоне частот от 400 до 5000 см^{-1} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Spyres G., Nimmo M., Worsfold P. J., Achterberg E. P., Miller A. E. J. Determination of Dissolved Organic Carbon in Seawater using High Temperature Catalytic Oxidation Techniques / Trends Anal. Chem. 2000. Vol. 19. P. 498 – 506.
2. ГОСТ Р 52991–2008. Вода. Методы определения содержания общего и растворенного органического углерода. — М.: Стандартинформ, 2009. — 15 с.
3. Пат. 2053507 РФ, МПК G 01 N 27/417. Способ определения общего содержания органических веществ в воде и устройство для его осуществления / Зуев Б. К., Тимонина О. К. Заявл. 24.06.1993; опубл. 27.01.1996.
4. Пат. 2347221 РФ, МПК G 01 N 33/18. Способ определения состава воды и устройство для его осуществления / Арте В., Мартинс Б. Заявл. 06.12.2004; опубл. 20.02.2009. Бюл. № 5.
5. Urbansky E. T. Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters / J. Env. Monit. 2001. Vol. 3. N 1. P. 102 – 112.
6. Гоголашвили Э. Л., Нутриев М. И. Органический углерод в водах. Методы анализа и приборы / Экология Татарстана. 2010. № 3. С. 82 – 88.
7. Orawan O., Tue-Ngeun, Sandford R. C., Jakmunee J., Grudpan K., McKelvie I. D., Worsfold P. J. Determination of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) in Freshwaters by Sequential Injection Spectrophotometry with Online UV Photo-oxidation / Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 554. P. 17 – 24.

8. **Kanayathu Koshy, Melchior Matakai.** Photochemical Oxidation and Flow Injection Conductivity Determination of Dissolved Organic Carbon in Estuarine and Coastal Waters / Laboratory Robotics and Automation. Special Issue: Flow-Injection Analysis in the Pacific Rims. 2000. Vol. 12. Issue 3. P. 157 – 163.
9. USEPA, Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water, EPA/600/R-09/122,2009: U.S. EPA: Washington, DC.
10. **Sandford R. C., Bol R., Worsfold P. J.** In situ determination of dissolved organic carbon in freshwaters using a reagentless UV sensor / J. Env. Monit. 2010. Vol. 12. P. 1678 – 1683.
11. **Baker A., Spencer R. G. M.** Characterization of Dissolved Organic Matter from Source to Sea using Fluorescence and Absorbance Spectroscopy / Sci. Total Environ. 2004. Vol. 333. P. 217 – 232.
12. Фурье-спектрометры инфракрасные ФСМ. Руководство по эксплуатации СПБИ.001.00.000.00 РЭ. — СПб.: ООО «Мониторинг», 2004. — 38 с.
13. **Мартынова Н. Н., Лозовик П. А., Глинский А. М.** Определение органического углерода в природных водах с использованием системы непрерывного газового потока / Органическое вещество и биогенные элементы в водах Карелии. — Петрозаводск, 1985. С. 191 – 203.
14. Пат. 395755 СССР, МПК G 01 N 31/16. Способ фотохимического определения органического углерода в водных растворах / Соьер В. Г., Семенов А. Д. Заявл. 27.11.1971; опубл. 05.01.74. Бюл. № 35.
15. Методика поверки Фурье-спектрометров инфракрасных ФСМ. Приложение к Руководству по эксплуатации СПБИ.001.00.000.00 РЭ. — СПб.: ООО «Мониторинг», 2004. — 7 с.
16. А. с. 2014610314 РФ. Количественное определение концентраций химических веществ по их кинетическим характеристикам («ChemQuantTime») / Зобков М. Б., Мусатова М. В. Заявл. 08.11.2013; опубл. 20.02.2014. Бюл. № 2.
17. Пат. 148307 РФ. МКП G01 N33/18. Устройство для определения органического углерода в воде / Зобков М. Б., Мусатова М. В. Заявл. 25.04.2014; опубл. 27.11.2014. Бюл. № 33.
5. **Urbansky E. T.** Total organic carbon analyzers as tools for measuring carbonaceous matter in natural waters / J. Env. Monit. 2001. Vol. 3. N 1. P. 102 – 112.
6. **Gogolashvili E. L., Nutriev M. I.** Organicheskie uglerod v vodakh. Metody analiza i pribory [Organic carbon in waters. Analyzing methods and instruments] / Ékol. Tatarstana. 2010. N 3. P. 82 – 88 [in Russian].
7. **Orawan O. Tue-Ngeun, Sandford R. C., Jakmunee J., Grudpan K., McKelvie I. D., Worsfold P. J.** Determination of Dissolved Inorganic Carbon (DIC) and Dissolved Organic Carbon (DOC) in Freshwaters by Sequential Injection Spectrophotometry with Online UV Photo-oxidation / Anal. Chim. Acta. 2005. Vol. 554. P. 17 – 24.
8. **Kanayathu Koshy, Melchior Matakai.** Photochemical Oxidation and Flow Injection Conductivity Determination of Dissolved Organic Carbon in Estuarine and Coastal Waters / Laboratory Robotics and Automation. Special Issue: Flow-Injection Analysis in the Pacific Rims. 2000. Vol. 12. Issue 3. P. 157 – 163.
9. USEPA, Determination of Total Organic Carbon and Specific UV Absorbance at 254 nm in Source Water and Drinking Water, EPA/600/R-09/122,2009: U.S. EPA: Washington, DC.
10. **Sandford R. C., Bol R., Worsfold P. J.** In situ determination of dissolved organic carbon in freshwaters using a reagentless UV sensor / J. Env. Monit. 2010. Vol. 12. P. 1678 – 1683.
11. **Baker A., Spencer R. G. M.** Characterization of Dissolved Organic Matter from Source to Sea using Fluorescence and Absorbance Spectroscopy / Sci. Total Environ. 2004. Vol. 333. P. 217 – 232.
12. Fourie-spektrometry infrakrasnye FSM. Rukovodstvo po éksploatatsii [Infrared fourie-spectrometer FSM. Instruction manual]. SPBI.001.00.000.00 RE. — St. Petersburg: JSC «Monitoring», 2004. — 38 p. [in Russian].
13. **Martynova N. N., Lozovik P. A., Glinskii A. M.** Opredelenie organicheskogo ugleroda v prirodnykh vodakh s ispol'zovaniem sistemy nepreryvnogo gazovogo potoka [Determination of organic carbon concentrations in natural waters with continuous gas flow] / in: Organicheskoe veshchestvo i biogennye elementy v vodah Karelii [Organic matter and biogenic elements in waters of Karelia]. — Petrozavodsk, 1985. P. 191 – 203 [in Russian].
14. Pat. USSR 395755. G01N31/16. Sposob fotokhimicheskogo opredeleniya organicheskogo ugleroda v vodnykh rastvorakh [Photochemical method for organic carbon determination in water solutions] / Soier V. G., Semenov A. D. Applied 27.11.1971, published 05.01.1974. Bull. Otkryt. Izobret. N 35 [in Russian].
15. Metodika poverki Fourie-spektrometrov infrakrasnykh FSM. Prilozhenie k rukovodstvu po éksploatatsii [Verification method of IR fourie-spectrometer FSM. Appendix to instruction manual] SPBI001.00.000.00 RE. — St. Petersburg: JSC «Monitoring», 2004 [in Russian].
16. RF Inventor's Certificate N 2014610314. Kolishestvennoe opredelenie koncentratsii khimicheskikh veshchestv po ikh kineticheskim kharakteristikam («ChemQuantTime») [Quantitative analysis of chemical compounds by it's kinetic characteristics] / Zobkov M. B., Musatova M. V. Applied 08. 11. 2013, published 20.02. 2014. Bull. Otkryt. Izobret. N 2 [in Russian].
17. Pat. RF N 148307 RU.G01 N33/18. Ustroistvo dlya opredeleniya organicheskogo ugleroda v vode [Device for organic carbon determination] / Zobkov M. B., Musatova M. V. Applied 25.04.2014, published 27.11.2014. Bull. Otkryt. Izobret. N 33 [in Russian].

REFERENCES

1. **Spyres G., Nimmo M., Worsfold P. J., Achterberg E. P., Miller A. E. J.** Determination of Dissolved Organic Carbon in Sea-water using High Temperature Catalytic Oxidation Techniques / Trends Anal. Chem. 2000. Vol. 19. P. 498 – 506.
2. State Standard GOST R 52991–2008. Voda. Metody opredeleniya sodershaniya obshego i rastvorenno go organicheskogo ugleroda [Water. Analytical methods of total and dissolved organic carbon determination]. — Moscow: FGUP «Standartinform», 2009. — 15 p [in Russian].
3. Pat. RF 2053507 RU.G01 N27/417. Sposob opredeleniya obshego sodержaniya organicheskikh veshchestv v vode i ustroistvo dlya ego opredeleniya [Method of total organic matter content determination in water and device for it's realize] / Zuev B. K., Timonina O. K. Applied 24.06.1993, published 27.01.1996 [in Russian].
4. Pat. RF 2347221 RU.G01N33/18. Sposob opredeleniya sostava vody i ustroistvo dlya ego osushchestvleniya [Method of determination of water composition and device for it's realize] / Arts V., Martins B. Applied 06.12.2004, published 20.02.2009. Bull. Otkryt. Izobret. N 5 [in Russian].