

На правах рукописи

Мельников

МЕЛЬНИКОВ АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ

**ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ
ЭЛЕКТРОЛИТ-ЭЛЕКТРОЛИТ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРХЛОРАТ- И
ПЕРРЕНАТ- АНИОНОВ И КАТИОНОВ ПОЛИГУАНИДИНИЯ В
РЕАЛЬНЫХ ОБЪЕКТАХ**

02.00.02 — Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата химических наук

25 МАР 2015

Москва – 2015



005561100

Работа выполнена на кафедре промышленной экологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина».

Научный руководитель: **Доктор химических наук, доцент
Зайцев Николай Конкордиевич**

Официальные оппоненты: **Слепченко Галина Борисовна**
Доктор химических наук, профессор
Национальный исследовательский Томский
политехнический университет
Воронин Олег Геннадьевич
Кандидат химических наук, ст.н.с.
Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
университет

Защита состоится «15» апреля 2015 года в 16:00 часов на заседании
Диссертационного Совета Д 212.120.05 при Московском государственном
университете тонких химических технологий имени М.В.Ломоносова по
адресу: 119571, Москва, Проспект Вернадского д.86, ауд. М-119.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Московского государственного университета тонких химических технологий
имени М.В.Ломоносова, www.mitht.ru

Автореферат разослан «12» марта 2015г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н., доцент



Никишина Е.Е.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка новых методов анализа, приборов и датчиков была и остаётся актуальной задачей как для экологии, так и для технологии. В последние 20 лет получил развитие метод, являющийся промежуточным между ионометрией и классической вольтамперометрией - вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит, являющийся сравнительно новым направлением в аналитической электрохимии. Этот метод открывает новые возможности в электроаналитической химии, в том числе применительно к объектам, определение которых затруднено, поскольку не удастся подобрать подходящую редокс-реакцию на электроде.

Метод вольтамперометрии на границе раздела двух нерастворимых электролитов (ГРДНРЭ), возможности практического применения которого изучались в настоящей работе, позволяет решить ряд проблем электроаналитической химии.

Одним из новых перспективных направлений использования метода вольтамперометрии на ГРДНРЭ является определение биоцидных веществ нового класса – полиалкилгуадинов (ПАГ). Это гипоаллергенные антисептические средства полимерного строения. В отличие от структуры западных аналогов – дигуанидинов, полимерная структура ПАГ затрудняет их переход сквозь эпителий, что в результате предохраняет организм человека от проникновения в него ПАГ, следовательно применение ПАГ может стать как безопасной альтернативой хлорированию питьевой воды, так и средствам для дезинфекции воды в плавательных бассейнах. Однако на сегодняшний день не существует надёжного способа их аналитического определения, поскольку полиалкилгуанидины бесцветны, не образуют нерастворимых или окрашенных соединений, их полимерная природа затрудняет их хроматографическое определение, они не являются восстановителями или окислителями, а значит, неактивны в классической вольтамперометрии.

Решением проблемы может стать применение метода вольтамперометрии

на ГРДНРЭ, который, как было доказано в настоящем исследовании, позволяет определять ПАГ по току межфазного перехода поликатионов ПАГ через ГРДНРЭ.

В настоящей работе впервые удалось наблюдать ионный ток межфазного перехода ПАГ методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит. Обнаруженное явление положено в основу нового метода определения ПАГ. Другими примерами «трудных» для классической вольтамперометрии компонентов, которые удобно определять методом вольтамперометрии на границе раздела электролит-электролит, являются перренат- и перхлорат-ионы.

Другой областью применения метода вольтамперометрии на ГРДНРЭ является определение рения в растворах подземного выщелачивания при его добыче.

Созданная нами методика позволяет определять рений в природных образцах, тогда как для классической вольтамперометрии определение рения затруднено даже в растворах известного состава. Потребность в рении вызвана его уникальными физическими и химическими свойствами и обнаружением его больших запасов в РФ, однако до проведения настоящего исследования в Российской Федерации не существовало официально аттестованной методики его определения.

Ещё одной перспективной областью применения вольтамперометрии на ГРДНРЭ является контроль содержания перхлорат-ионов в вытяжках из почвы, что имеет большое значение в частности для оценки экологического состояния окружающей среды в местах запуска космических аппаратов и утилизации твердотопливных ракетных двигателей, где перхлораты используются в качестве окислителей. Актуальность задачи разработки новых методов определения перхлорат-ионов на месте отбора пробы почвы связана с тем, что ионная хроматография (основной из существующих методов определения перхлоратов в почве) малоприменяема для работы в полевых условиях, а потенциометрическая ионометрия не селективна к перхлорат-ионам.

Цель работы — разработка аналитической методики определения перренат-ионов в реальных объектах и определение перхлорат-ионов и полиалкилгуанидинов в природных объектах и технологических растворах методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит.

Задачи исследования

Для достижения цели исследования следовало решить следующие задачи:

- найти возможности определять катионы полигуанидиния (ПАГ) методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит;
- определить оптимальные условия определения перхлорат-ионов, перренат-ионов и ПАГ в практических образцах;
- исследовать мешающее влияние сопутствующих компонентов природных объектов, разработка пробоподготовки природных образцов и технологических растворов;
- определить метрологические характеристики полученной аналитической методики.

Научная новизна

- Впервые успешно применена вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит для анализа экологически важных объектов, таких как биоцидные растворы, почвы и технических объектов как растворы подземного выщелачивания. Ранее применяемый в работе метод использовался для анализа модельных растворов известного состава.
- Впервые установлена возможность определения нового класса биоцидных средств полимерной структуры методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит.
- Метод полуинтегральной обработки вольтамперных кривых впервые применен для улучшения сходимости определения полиалкилгуанидинов в водных растворах.

Практическая значимость

Практическая значимость работы состоит в следующем:

- доказана применимость вольтамперометрии на границе электролит-электролит к практически важным и сложным по составу объектам;
- установлено, что потенциал перехода поликатиона полиалкилгуанидина определяется свободной энергией Гиббса перехода элементарного звена;
- продемонстрирована применимость метода полуинтегральной обработки вольтамперных кривых растворов полиалкилгуанидинов для повышения метрологических характеристик определения их концентрации;
- разработана, апробирована на реальных природных образцах и официально метрологически аттестована методика определения ионов рения (VII) в природных объектах, основанная на методе вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит;
- определен круг компонентов, мешающих определению перхлорат- и перренат-ионов методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит в реальных объектах, а также способы устранения их мешающего воздействия.

Апробация работы

Результаты исследований по теме диссертации были доложены на IV международной конференции и выставке «Атомэко-2010», г. Москва, 2010 г. и IV конференции «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования», г. Москва, 2011 г.

Публикации По материалам диссертации опубликовано 8 печатных работ, включая 3 статьи в научных журналах, рекомендуемых ВАК.

Объём и структура работы Диссертация состоит из введения, 7 глав, списка литературы из 114 наименований и 1 приложения. Работа изложена на 171 странице и содержит 65 рисунков и 21 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность проблемы, её практическая значимость, определены цель и задачи диссертации. В частности, обоснована необходимость адаптации АИСЭ к анализу сложных по составу экологически и технически значимых объектов.

В первой главе представлен обзор литературы по вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит.

В обзоре описаны теоретические основы применяемого аналитического метода, а также экспериментальные методы измерений ионных токов на границе раздела фаз электролит-электролит.

Во второй главе дан перечень применяемых средств измерений, реактивов, методик приведения эксперимента.

Для стабилизации границы раздела двух несмешивающихся растворов электролитов (ГРДНРЭ) жидкую органическую фазу, о-нитрофенилоктиловый эфир (о-НФОЭ), загущали поливинилхлоридом (ПВХ) из расчета 10 % по массе. Концентрация фонового электролита - хорошо растворимой в о-НФОЭ гидрофобной органической соли тетраakis-4-хлорфенилборат тетрадециламмония - составляла 10^{-2} М. Такой состав имеет оптимальные параметры по проводимости при достаточно высоких механических характеристиках получаемого геля. Выбор о-НФОЭ как растворителя органической фазы обусловлен его сравнительной безвредностью, связанной с низким давлением насыщенных паров, в отличие от высокотоксичных нитробензола, 1,2-дихлорэтана и других, ранее применявшихся для данных целей растворителей. Исползованный в качестве подложки органического геля полимер отличался большой гидрофобностью, и поэтому его использование предотвращало проникновение воды под слой органической фазы во время проведения измерений в водном растворе. Более того, нанесенная таким образом полимерная мембрана допускала некоторое механическое воздействие

без ухудшения своих свойств.

Гель наносили в расплавленном виде, для чего его предварительно нагревали в термореакторе до 150 °С, после чего наносился на торец электрода при помощи специальной насадки. Конструкция АИСЭ с твердотельным электродом сравнения представлена на рисунке 1.

В объеме органического геля (1), нанесенного на торец полимерного корпуса электрода (4), находился электрод сравнения (2), выполненный из полимера, наполненного графитом с ковалентно связанным ферроценом. В углублении на торце корпуса электрода находился поляризующий (вспомогательный) электрод (3) выполненный в форме кольца.

Описано устройство ячейки, позволяющей работать как с гелеобразной, так и с жидкой органической фазой.

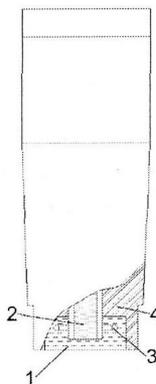


Рис. 1 - АИСЭ в разрезе: 1 - органическая мембрана; 2 - электрод сравнения; 3 - вспомогательный электрод; 4 - корпус АИСЭ.

В работе приведено краткое описание схемы подключения АИСЭ к четырехэлектродному потенциостату Экотест-ВА4 (Эконикс-Эксперт, РФ), а

также описаны основные использованные режимы записи вольтамперограмм: постоянноточковый, циклический, переменноточковый, инверсионный – все режимы аналогичны применяемым в классической вольтамперометрии на твердотельных или ртутных электродах, но относятся к ионным токам.

В работе применялся метод ультразвуковой обработки проб почвы при приготовлении вытяжек из почв, в которых проводили определение перхлорат-ионов. Эксперименты по ультразвуковой обработке проводили на установке, схема которой представлена на рисунке 2, заполненную водой. Вода в ванне подогревалась электронагревателем 3 до заданной температуры ($30 \div 75$ °C). После этого включали излучатели 2 и таймер, и в течение заданного времени проводили УЗ обработку содержимого колбы при постоянной температуре.

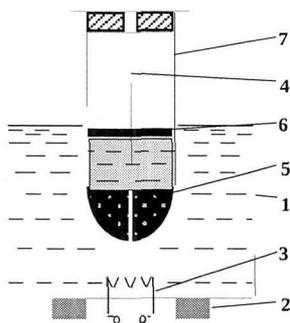


Рис. 2 - Аппаратурная схема экспериментальной установки: 1– УЗ ванна, 2– излучатели, 3 – электронагреватель, 4– датчик цифрового термометра, 5 – слой песка, 6 – нефтяной слой, 7 – стеклянная емкость.

Пробу почвы, смешанную с водой взвешивали и помещали в стеклянную колбу 7 объемом 500 мл. В колбу вводили зачехленную термопару 4, соединенную с цифровым термометром. Плотную закрытую колбу устанавливали на дно УЗ ванны 1.

Охарактеризовано использованное измерительное и вспомогательное

оборудование – рН-метры, кондуктометры, фотометр, фотореактор для окисления образцов пероксидом водорода при УФ-облучении. Перечислены также использованные реагенты и степень их чистоты.

Третья глава посвящена обоснованию выбора подходов к решению проблем, возникших при разработке методики определения ионов рения (VII). В ней описывается разработка аналитической методики определения их концентрации в водных растворах.

Часто в классической вольтамперометрии определению одного металла может мешать другой за счет близости соответствующих редокс-потенциалов. Аналогичные наложения потенциалов переходов ионов возможны в вольтамперометрии на границе раздела фаз. На рисунке 3 представлены вольтамперные кривые стандартных растворов перрената калия в присутствии молибдата аммония. Большинство металлов находятся в растворе в виде катионов, сигнал которых на границе жидкость-жидкость находится в противоположной анионам области потенциалов. На вольтамперных кривых, представленных на рисунке 3, сигналы ионов перрената и молибдата находятся в отрицательной области потенциалов. Один из мешающих ионов в обычной потенциометрии при определении перренат-иона — это молибдат-ион (MoO_4^{2-}). Как видно из рисунка 3, в растворе, содержащем оба иона, потенциалы волн межфазного перехода перренат-иона (250 мВ на вольтамперных кривых выхода аниона из органической фазы) и молибдат-иона отличаются примерно на 250 мВ. Это позволяет исключить из процесса пробоподготовки устранение присутствующих в растворе молибдат-ионов. При проведении вольтамперометрии в переменноточковом режиме сигнал молибдат-иона не наблюдается.

На этом рисунке также видно, что при увеличении концентрации перрената калия, высота токовых пиков равномерно возрастает.

В качестве основного режима проведения измерений применяли инверсионную переменноточковую вольтамперометрию. Такой выбор

обусловлен недостаточной чувствительностью режимов без накопления и удобством обработки пиков на вольтамперных кривых переменного тока вместо полярографических волн.

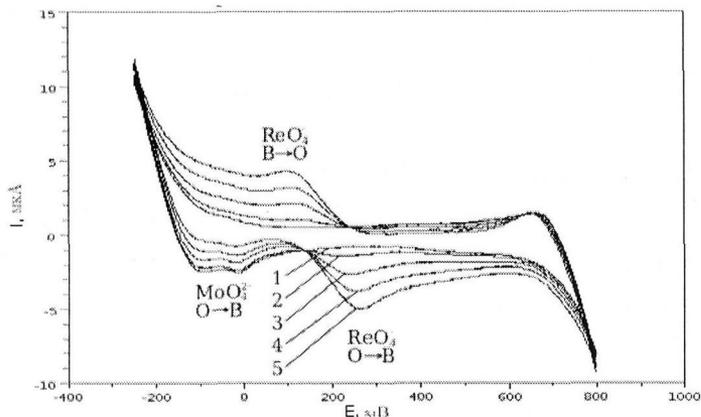


Рис. 3 - Циклические вольтамперные кривые модельных растворов перманганата калия при совместном присутствии молибдата натрия

Концентрации ионов рения (VII) - 1 - 0.0; 2 - 1.7; 3 - 4.6; 4 - 7.2; 5 - 9.4 мг/л, ионов молибдена (VI): 10 мг/л)

В отличие от классической вольтамперометрии, при проведении инверсионной вольтамперометрии на границе раздела двух несмешиваемых растворов электролитов (ГРДНРЭ) на вспомогательные электроды контактирующих фаз подается напряжение, вызывающее межфазный перенос определяемого вещества из водной фазы в органическую, где оно накапливается. При подаче напряжения, вызывающего обратный переход ионов, происходит их одновременный переход в водную фазу. Измеряемый при этом ток имеет большее значение амплитуды. Этим и достигается повышенная чувствительность инверсионного режима. Переменноточковый режим позволяет,

как и в случае классической вольтамперометрии, отделить ток заряжения двойного слоя от фарадеевского.

Правомерность применения инверсионного режима была подтверждена экспериментально. На рисунке 3 представлены данные зависимости площади пика тока сигнала перренат-иона от времени его накопления, из чего следует, что данная зависимость линейна в диапазоне 0 - 80 секунд.

С целью выяснения зависимости площади пика ReO_4^- от его концентрации в растворе был проведён эксперимент, в результате которого был определён вид уравнения указанной зависимости.

Пределы обнаружения, диапазоны линейности определяемых концентраций для перренат-ионов представлены в таблице 1. Так же определены параметры уравнений регрессии вида $I = a \cdot c + b$, где I - площадь пика силы тока, мВ·мкА; c - концентрация перренат-ионов, мг/л, $r^2_{\text{корр}}$ - достоверность аппроксимации.

Таблица 1 - Пределы обнаружения и линейные интервалы концентраций и характеристики уравнений регрессии для определения перхлорат-ионов

Предел обнаружения, мг/л	Диапазон линейности определяемых концентраций, мг/л	Уравнение регрессии		$r^2_{\text{корр}}$
		a	b	
0.01	0.1-1.5	200.5	1.886	0.974

При анализе растворов подземного выщелачивания необходимо учитывать характерные особенности объектов - малую величину рН растворов, высокую концентрацию форм железа.

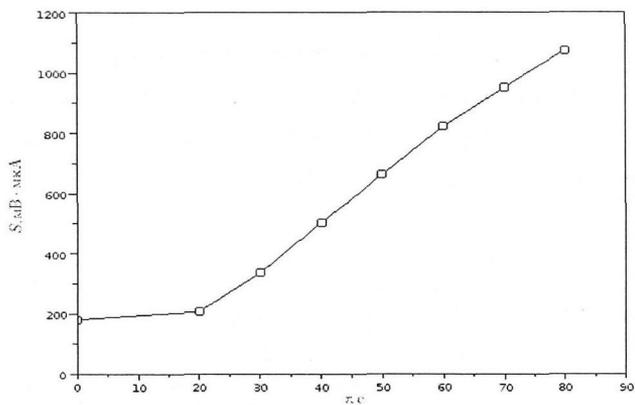


Рис. 3 - Зависимость площади пика тока перренат-иона от времени его накопления на поверхности АИСЭ

В промышленных образцах рений может существовать в формах с различной степенью окисления. Разработанный нами АИСЭ чувствителен только к рению, находящемуся в виде перренат-иона, что может привести к заниженным значениям его содержания при анализе. Поэтому разработанная пробоподготовка заключалась в доокислении всех форм рения до перрената, маскировании железа и нейтрализации раствора до приемлемых значений рН (не менее 3).

Методика определения концентрации ионов рения (VII) включает следующие стадии:

- Регистрация вольтамперной кривой чистого фонового электролита для

определения площади остаточного пика перрената;

- Разбавление пробы фоновым электролитом;
- Маскирование железа добавлением Трилона-Б;
- Нейтрализация раствора твердым карбонатом кальция;
- Регистрация вольтамперной кривой пробы с использованием АИСЭ;
- Численная обработка полученных данных.

При проверке правильности методики определения перренат-ионов использовали образцы реальных природных и техногенных вод с добавками стандартных растворов перренат-ионов, которые проводили через все стадии пробоподготовки и регистрации сигналов.

Разработанная нами методика определения рения (VII) внесена в Федеральный Реестр аттестованных методик измерений, допущенных к применению в сферах государственного регулирования обеспечения единства измерений. В таблице 2 представлены её основные метрологические характеристики, оценка которых проводилась по ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и РМГ 61-2003 с помощью метрологической службы Томского политехнического университета:

Таблица 2 - Диапазоны определяемых концентраций рения, относительные значения показателей точности, повторяемости и воспроизводимости методики при доверительной вероятности $P=0,95$

Диапазон концентраций, мг/дм ³	Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости), σ_R , %	Показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики), δ , %
От 0,010 до 0,10 включ.	40	15	20
Св. 0,1 до 1,0 включ.	30	10	15
Св. 1,0 до 10,0 включ.	25	8	12

На рисунке 4 представлены вольтамперные кривые при анализе раствора подземного выщелачивания, прошедшего указанную пробоподготовку методом стандартных добавок. На вольтамперных кривых анализируемого раствора наблюдали пик ионного тока перехода перренат-иона в диапазоне потенциалов - 470 ÷ - 200 мВ. В раствор внесены две добавки, соответственно 1.4 (кривая 2) и 1.5 мл (кривая 3). Расчетное значение концентрации ионов рения (VII) составило 0.38 ± 0.04 мг/л. Концентрация стандартного раствора ионов рения (VII) - 10 мг/л.

В четвертой главе рассматриваются вопросы, связанные с определением перхлората в водно-солевых вытяжках из почвы, которые включают проблемы мешающего действия нитрат-ионов и гуминовых веществ. Применён метод ультразвуковой обработки смеси почвы с выщелачивающим агентом при приготовлении вытяжек.

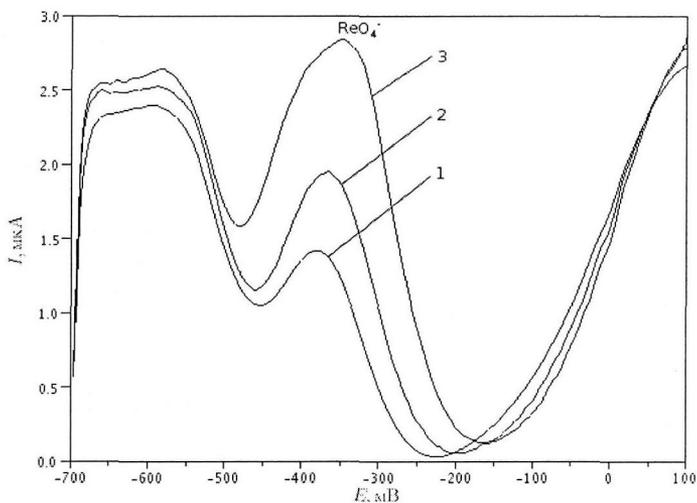


Рис. 4 - Вольтамперные кривые раствора подземного выщелачивания, содержащего рений с внесенными стандартными добавками перрената калия.

1 - анализируемый раствор, 2 - добавка 1 (1.4 мл), 3 - добавка 2 (1.5 мл)

Ультразвуковое воздействие несёт в себе потенциал гидродинамического, теплового и химического воздействия. Оно вызывает кавитацию, нагрев и интенсивное перемешивание в жидкой среде или взвеси, приводит к ускорению химических и интенсификации тепло- и массообменных процессов. Ультразвуковые колебания достигают области неоднородной системы и участки межфазных поверхностей (закрытые поры, трещины), недоступные при других методах физико-химического и механического воздействия в процессе пробоподготовки. Воздействие кавитации и ударных волн приводит к разрушению агломератов твёрдых частиц, растрескиванию и разрушению окружающих частицы плёнок загрязнений. Это делает возможным проникновение растворителя в поры

частиц под действием капиллярных сил, усиленным ультразвуком капиллярным эффектом и повышает эффективность выщелачивания.

В работе доказана эффективность ультразвуковой обработки при приготовлении вытяжек из почвы при определении концентрации перхлорат-ионов в почве. В таблице 3 представлены результаты анализа вытяжек, приготовленных с применением и без применения ультразвукового воздействия на смесь фонового электролита (0.01 М $MgSO_4$) и образца почвы. В случае отсутствия ультразвукового воздействия время перемешивания составляло 20 минут. В случае применения ультразвукового воздействия время его воздействия также составляло 20 минут. Стандартный образец создавали внесением в навеску почвы нужного количества раствора перхлората лития. Концентрация перхлорат-ионов в вытяжке составляла 0.20 мг/л.

Таблица 3 - Результаты определения концентрации ионов ClO_4^- в вытяжке с ультразвуковой обработкой и без нее.

Способ приготовления вытяжки	Концентрация ClO_4^- , мг/л
Внесенная	
Без ультразвуковой обработки	0.14±0.05
С ультразвуковой обработкой	0.17±0.03

Как видно из таблицы 3, при экстракции с ультразвуковой обработкой, теоретическое значение попадает в доверительный интервал результатов измерения.

В почвах, особенно сельскохозяйственного назначения, возможно большое содержание нитрат-ионов, которые мешают определению перхлорат-ионов. Хотя токовые пики нитрат- и перхлорат-ионов заметно разделены, 100-кратный избыток нитрат-ионов затрудняет определение перхлорат-ионов при их содержании порядка десятых мг/л. При концентрации нитрат-ионов в растворе 12 мг/л пик нитрат-ионов полностью маскирует пик перхлорат-ионов. В рамках проведенной работы нами были предприняты попытки устранить эту проблему.

Сначала была опробована возможность селективного восстановления

нитрат-ионов цинком, алюминием и сплавом Дебарда в щелочной среде. Восстановление нитрат-ионов было достигнуто, но вместе с этим восстанавливались и перхлорат-ионы, что неприемлемо.

Следующим способом, найденным при анализе литературы, было осаждение нитрат-ионов специальным реагентом - нитроном ($C_{20}H_{16}N_4$). Нитрон эффективно осаждал нитрат, но было обнаружено, что он оказывает деполяризующее действие на применяемый АИСЭ, что также представляется неприемлемым.

Последним из опробованных методов было электрохимическое разделение пиков нитрат-иона и перхлората, но из-за близости потенциалов пиков данный метод оказался неэффективным. До настоящего времени вопрос устранения мешающего действия 100-кратного избытка нитрат-ионов остается нерешенным. Других мешающих анионов не было обнаружено и определение малых количеств перхлорат-ионов в низких концентрациях вполне возможно. Десятикратный избыток нитрат-ионов не препятствует определению перхлорат-ионов.

При анализе водных вытяжек из реальной почвы возникает проблема, связанная с нестабильным поведением АИСЭ, вызванным адсорбцией на поверхности АИСЭ компонентов почвы.

При анализе водных вытяжек из реальной почвы возникает проблема, связанная с нестабильным поведением АИСЭ, вызванным адсорбцией на поверхности АИСЭ компонентов почвы.

Проверка возможности отделения гуминовых и фульво-кислот от исследуемой вытяжки проводилась путём пропускания вытяжки через трековый фильтр. При этом концентрация перхлорат-ионов в вытяжке составило 10^{-5} моль/л.

Было обнаружено, что трековый фильтр надёжно удерживает гуминовые и фульво-кислоты, и в то же время не препятствует прохождению через неё перхлорат-ионов. На измеренной при этом вольтамперной кривой наблюдается как токовый пик перхлорат, так и нитрат-ионов (см. рисунок 5).

Сравнение концентраций ClO_4^- в вытяжке до и после фильтрования проводилось методом введено-найдено. Результаты определения концентрации перхлората в растворах методом вольтамперометрии с применением АИСЭ представлены в табл. 4.

Таким образом в ходе эксперимента было доказано, что использование трековой мембраны позволяет устранить мешающее действие гуминовых и фульво-кислот и не удерживает содержащиеся в растворе перхлорат-ионы.

Таблица 4 - Результаты определения содержания перхлорат-ионов в индивидуальных растворах методом «введено-найдено» ($n=10$, $P=0.95$)

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r
0.07	0.07 ± 0.03	0.37
0.15	0.14 ± 0.04	0.25
0.30	0.30 ± 0.04	0.15

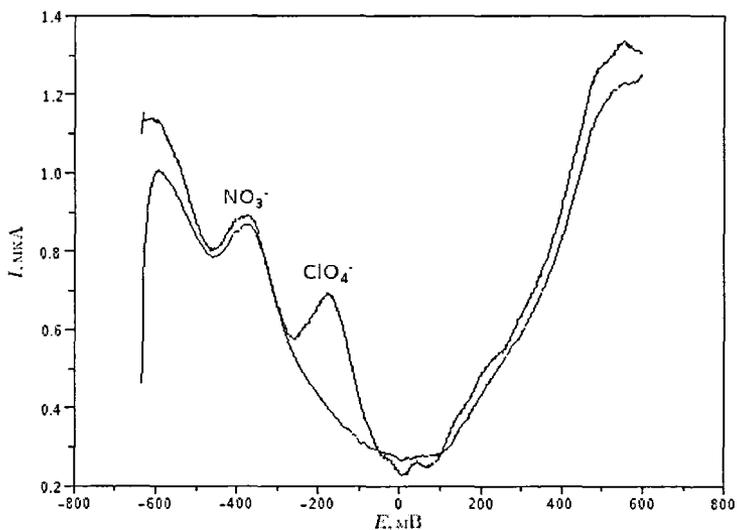


Рис. 5 - Вольтамперная кривая водной вытяжки из почвы после фильтрования раствора через трековую мембрану (потенциал пика нитрат-иона - минус 380 мВ) и вытяжки из подзолистой почвы с заранее внесенной стандартной добавкой перхлорат-ионов (потенциал пика перхлорат-иона - минус 190 мВ, концентрация перхлорат-ионов - 10^{-5} моль/л)

Пятая глава посвящена проблеме обнаружения полиалкилгуанидинов в воде и водных растворах и разработке методики определения концентрации ПАГ с минимальным пределом обнаружения 0.05 мг/л определению полиалкилгуанидинов с помощью методов ГРДНРЭ. С этой целью нами была опробована возможность применения вольтамперометрии на ГРДНРЭ. В ходе ряда экспериментов были получены аналитические сигналы препаратов трех марок биоцидов – «Экосепт», «Полисепт», «Биопаг-Д».

Препараты «Полисепт» и «Биопаг-Д» представляют собой хлориды

полигексаметиленгуанидина (рис. 6 (1)), в то время как в элементарных звеньях цепочки препарата «Экосепт» наряду с метильными группами присутствуют также и атомы кислорода (рис. 6 (2)).

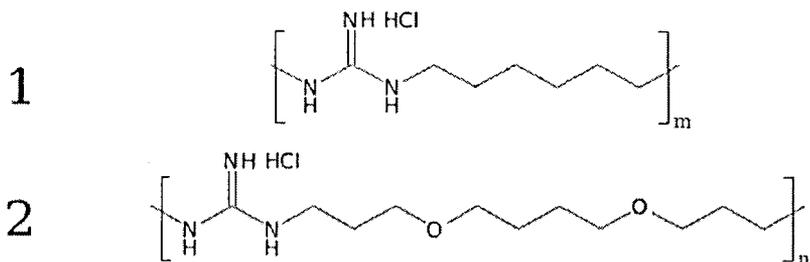


Рис. 6 - Элементарные звенья полиалкилгуанидинов

При измерениях циклических постоянных вольтамперограммах всех проанализированных препаратов нами наблюдались характерные полярографические волны, соответствующие межфазному переходу поликатиона.

На рисунке 7 представлены вольтамперные кривые растворов «Экосепт» разной концентрации. Вольтамперметрические измерения проводили при скорости развертки потенциала 32 мВ/с. Применяли датчик с жидким органическим электролитом, не загущенным полимером. При определении зависимости высоты токового пика от концентрации «Экосепт» в растворе были использованы токи его перехода из водной фазы в органическую, наблюдаемые в положительной области потенциалов как наиболее четкие и пригодные для обработки, поскольку на них легко выделяется базовая линия и начало пика.

В результате было установлено, что для всех трех образцов полиалкилгуанидинов ионный ток, соответствующий переходу, наблюдается в центральной части рабочего окна потенциалов на удалении не менее 200 мВ от перехода катионов фонового электролита.

Принимая во внимание, что все три препарата отличаются друг от друга по структуре цепи полимера и количеству звеньев в цепочке, совпадение

потенциалов их перехода, проявляющееся на вольтамперных кривых, не может быть вызвано особенностями строения цепи поликатиона. Следовательно, оно определяется потенциалом перехода элементарного звена полиалкилгуанидина.

Таким образом, вольтамперометрия на границе раздела фаз электролит-электролит предложена как метод определения суммарной концентрации полиалкилгуанидинов.

В табл. 5 представлены результаты определения концентрации препарата «Экосепт» в индивидуальных растворах.

Таблица 5 - Результаты определения содержания «Экосепт» в индивидуальных растворах методом «введено-найденно» (n=10, P=0,95)

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r
2.00	2.06±0.36	0.18
4.00	3.82±0.59	0.15
6.00	6.01±0.53	0.09

Пределы обнаружения, диапазоны линейности определяемых концентраций «Экосепта» и представлены в таблице 6. Так же определены параметры уравнений регрессии вида $I=a \cdot c+b$, где I - высота пика силы тока, мкА; c - концентрация «Экосепта», мг/л, $r^2_{\text{корр}}$ - достоверность аппроксимации.

Таблица 6 - Пределы обнаружения и линейные интервалы концентраций и характеристики уравнений регрессии для определения перхлорат-ионов

Предел обнаружения, мг/л	Диапазон линейности определяемых концентраций, мг/л	Уравнение регрессии		$r^2_{\text{корр}}$
		a	b	
0.5	1-30	0.1161	0.0462	0.997

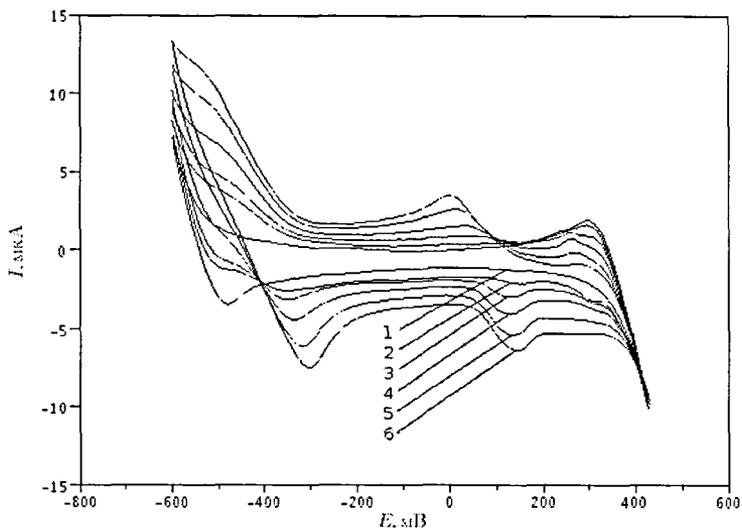


Рис. 7 - Вольтамперные кривые стандартных растворов «Экосетта»
Концентрации «Экосетта» - 1 - 0; 2 - 4; 3 - 7; 4 - 15; 5 - 24; 6 - 33 мг/л

В шестой главе показана возможность определения йодид-иона с помощью АИСЭ. Было показано, что метод вольтамперометрии на ГРДНРЭ позволяет определять миллиграммовые концентрации йод-ионов в воде без предварительного накопления, что в свою очередь помогает быстро проводить измерение концентрации йода в пластовых водах. Потенциальное присутствие бромид- и хлорид-ионов определению не мешает.

В седьмой главе представлены результаты применения метода полуинтегральной обработки вольтамперных кривых. Данный метод был применён для обработки вольтамперных кривых межфазного перехода поликатионов впервые.

Метод полуинтегрирования позволяет при помощи численных методов

приводить вольтамперные кривые, измеренные на статическом электроде к виду стандартной полярографической волны, устраняя влияние нестационарной диффузии. Полуинтеграл описывается уравнением:

$$m = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int \frac{I(\tau)}{\sqrt{t-\tau}} d\tau$$

где $I(\tau)$ - ток в момент времени τ перед моментом измерения $m(t)$.

На рисунке 8 представлены циклические вольтамперные кривые раствора перхлората лития с концентрацией $3.10 \cdot 10^{-5}$ моль/л (сплошная линия) и они же, преобразованные методом полуинтегрирования (пунктирная линия).

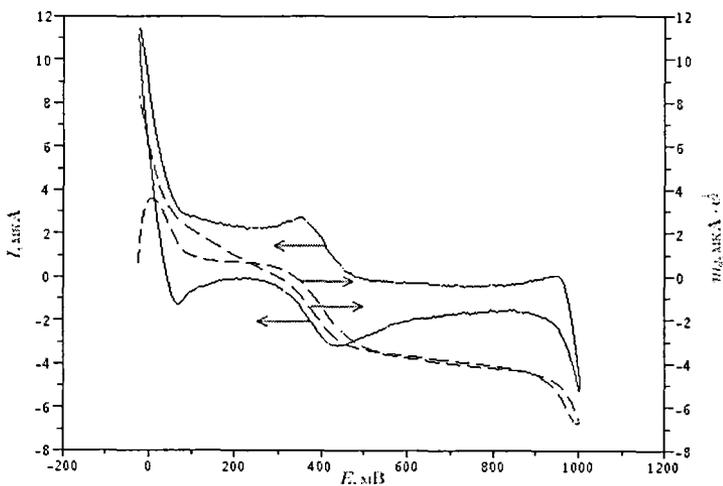


Рис. 8 - Циклические вольтамперные кривые раствора перхлората лития (см. текст).

Полученная таким образом полярографическая волна может быть спрямлена с применением следующего уравнения (в предположении высокой скорости химической реакции):

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \lg \frac{m_d^{-m}}{m} \quad (1)$$

где m - полуинтеграл от тока, m_d - значение полуинтеграла, аналогичное диффузионному току. Наклон полученной прямой характеризует количество зарядов, участвующих в обратимом межфазном переходе и обратимость этого перехода. Обратимый переход единичного заряда соответствует наклону линейной зависимости (1) в 59 мВ/декаду, а наклон функции для двухэлектронного процесса соответствует 28.5 мВ/декаду.

На рис. 9 представлены полярографическая волна межфазного перехода перхлорат-иона и она же, спрямленная при помощи логарифмического преобразования, представленного выше. На рисунке ось ординат волны представлена слева, а ось ординат спрямленной волны - справа. Значение потенциала, при котором спрямленная функция принимает нулевое значение соответствует точке перегиба полярографической волны.

Таким образом, на основании определения концентрации перхлорат- и перренат-ионов, а также препарата «Полисепт» в растворах с их известным содержанием показано что полуинтегральная обработка вольтамперных кривых позволяет уменьшить относительную погрешность определения. В табл. 7 представлены значения относительной погрешности измерений для перренат-, перхлорат- ионов и поликатионов полугексаметиленгуанидиния.

Таблица 7 - Стандартное отклонение измерения концентрации перренат-, перхлорат- и полуалкилгуанидиний- ионов на основании обработки вольтамперных и полуинтегральных кривых

Ион	Направление перехода	S_r	
		Вольтамперные кривые	Полуинтегральные кривые
Перренат	o → w	0.15	0.09
Перхлорат	o → w	0.32	0.24
Полигуанидиний	w → o	0.09	0.12

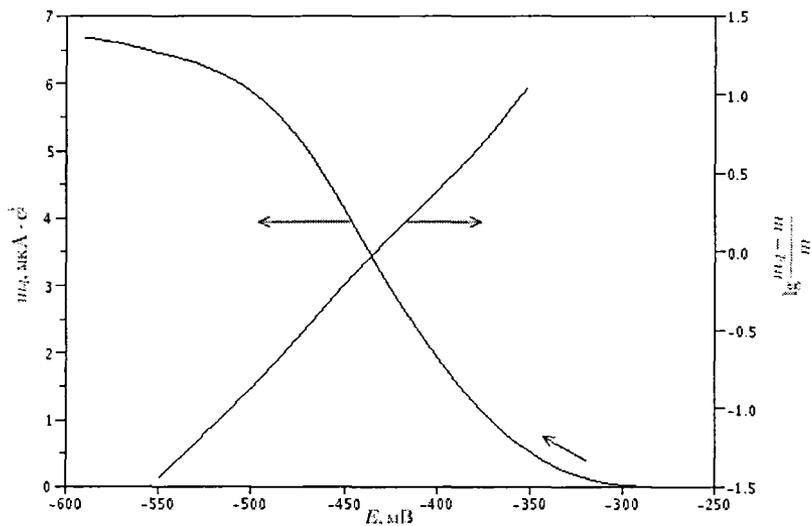


Рис. 9 - Исходная полуинтегральная и спрямленная логарифмическим преобразованием волны. Стрелка в основании волны указывает направление развертки потенциала

Полуинтегральное преобразование может быть использовано для повышения точности метода вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит, поскольку измеренная вольтамперограмма обрабатывается как целое, что уменьшает зависимость результата от шумов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит исследованы растворы полиалкилгуанидинов; обнаружена возможность определения катионов полигуанидиния (ПАГ) указанным методом, продемонстрирована возможность определения биоцидных препаратов марок «Биопаг-Д», «Экосепт», «Полисепт». Потенциал перехода поликатиона определяется свободной энергией Гиббса перехода элементарного звена.
2. Продемонстрирована возможность применения вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит для определения перхлорат-ионов в почве. Ультразвуковая обработка ускоряет процесс. Фильтрация через трековую мембрану позволяет удалить органические остатки.
3. Впервые разработана, апробирована и метрологически официально аттестована методика определения массовой концентрации рения в реальных природных образцах методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит.
4. Метод полуинтегральной обработки вольтамперных кривых впервые применен для улучшения сходимости определения полиалкилгуанидинов в водных растворах.

Список публикаций по теме диссертации

1. Зайцев Н.К., Шорин С.В., Мельников А.П. Новые методы анализа в водоподготовке // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. 2011. №11. С. 20-27.
2. Мельников А.П., Шорин С.В., Зайцев Н.К. Новый метод вольтамперометрического определения йода в природных объектах с помощью амперометрических ионоселективных электродов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2012. № 2. С. 9-18.

3. Мельников А.П., Ловчиновский И.Ю., Шорин С.В., Зайцев Н.К. Определение перренат-иона в технологических и природных объектах методом вольтамперометрии на границе раздела фаз электролит-электролит // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 1. С. 29-33.
4. Мельников А.П., Шорин С.В., Зайцев Н.К. Определение перренат-иона в технологических и природных объектах с помощью амперометрических ионоселективных электродов // Труды РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина. 2012. № 1. С. 78-91.
5. Мельников А.П., Шорин С.В., Рассоха Н.В., Панов А.В., Зайцев Н.К. Применение вольтамперометрии для оперативного контроля содержания полиалкилгуанидинов в водных растворах // Вода Magazine. 2012. №3. С. 12-15.
6. Мельников А.П., Зайцев Н.К., Шорин С.В. Мобильные методы контроля состава промышленных растворов // IV международная конференция и выставка «Атомэко-2010». Тезисы докладов, М. 2010. С. 32.
7. Мельников А.П., Зайцев Н.К., Шорин С.В. Новые методы химико-аналитического определения биоцидных средств на основе полимерных гуанидинов // Семинар «Химический анализ медицинских объектов» в рамках выставки «Аналитика экспо 2011». Тезисы докладов, М. 2011. С. 47-49.
8. Мельников А.П., Зайцев Н.К., Шорин С.В. Современные методы химико-аналитического определения биоцидов нового поколения для предотвращения биологических обрастаний в системах оборотного водоснабжения // IV конференция «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». Тезисы докладов. М. 2011. С. 81-84.

Подписано в печать: 27. 02. 2015
Объем: 1,0 усл. п. л.
Тираж: 100 шт. Заказ № 097
Отпечатано в типографии «Реглет»
125009, г. Москва, Страстной бульвар, д. 4
+7(495)978-43-34; www.reglet.ru