

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Малинина Юлия

**Расширение аналитических возможностей
кариллярно-электрофоретического определения
низкомолекулярных аминов в водных средах**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Института Химии Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: **Москвин Леонид Николаевич**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Официальные оппоненты: **Карцова Людмила Алексеевна**
доктор химических наук, профессор, профессор кафедры органической химии Института химии Санкт-Петербургского государственного университета

Пирогов Андрей Владимирович
доктор химических наук, профессор, в.н.с. химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Чернобровкин Михаил Геннадьевич
кандидат химических наук, старший руководитель проектов НИОКР ООО "Технология лекарств"

Защита состоится «28» октября 2020 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета МГУ.02.05 Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д.1, стр.3, МГУ имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, аудитория 446.

E-mail: dissovet02.00.02@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27).

С диссертацией, а также со сведениями о регистрации участия в удаленном интерактивном режиме в защите можно ознакомиться на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/259954331/>.

Автореферат разослан «22» сентября 2020 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
 кандидат химических наук

Ананьева И.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

Актуальность. Известно, что низкомолекулярные амины относятся к числу токсичных соединений и их содержание в водных средах нормируется на достаточно низких уровнях: от десятых долей до единиц мг/л в питьевой воде и технологических водных средах и от сотых долей до единиц мг/л в воде рыбохозяйственных водоемов.

Органические амины находят широкое применение в химической, фармацевтической, текстильной, нефтехимической и других отраслях промышленности, в частности в энергетике. На тепловых и атомных электростанциях (АЭС) целый ряд аминов используют в качестве ингибиторов коррозии. Соединения этого класса образуются в процессе производства пластмасс, красителей, лекарственных средств, ингибиторов окисления, взрывчатых веществ и в нефтехимической промышленности. Во всех перечисленных случаях они неизбежно попадают в водные сбросы, что делает их обязательным показателем загрязненности воды при экологическом контроле. Кроме того, алифатические амины являются обязательными компонентами биологических систем в виде продуктов разложения компонентов биологических сред, таких как аминокислоты и белки. Из-за резкого запаха указанные соединения являются раздражителями кожи, глаз, слизистой оболочки и дыхательных путей. Алкиламины могут реагировать с определенными азотсодержащими соединениями с образованием нитрозоаминов, которые являются канцерогенами. В связи с вышеизложенным постоянно существует необходимость контроля содержания аминов как в технологических средах, так и в объектах окружающей среды. Поскольку многие амины, как уже отмечалось выше, нормируются на уровне сотых долей мг/л, методы их определения должны обладать высокой селективностью и чувствительностью. Таким образом, определение аминов в водных средах входит в круг повседневных аналитических задач.

Задача создания адекватных методов их аналитического контроля до сих пор не имеет однозначного решения. Существующие методы во многих случаях недостаточно чувствительны и селективны (фотометрические методы) или требуют применения относительно сложной и дорогостоящей аналитической техники (ионная хроматография и масс-спектроскопия).

Одним из альтернативных методов определения аминов, позволяющих преодолеть многие из отмеченных недостатков перечисленных методов, является метод капиллярного электрофореза (КЭ). К его достоинствам относятся минимальный объем пробы, малый расход реактивов и отсутствие необходимости в дериватизации анализаторов с низким поглощением в УФ-области, благодаря возможности использовать косвенное фотометрическое детектирование.

Представленная работа посвящена расширению аналитических возможностей метода капиллярного электрофореза для определения в водных средах ряда алкил- и алканоламинов.

Работа выполнена при поддержке гранта Российской Научного Фонда № 16-13-10117 и Научного парка СПбГУ.

Цель работы. Поиск новых методических подходов к определению аминов в водных средах на принципах КЭ за счет разработки гибридных схем анализа, включающих *on-line* и *off-line* концентрирование анализаторов, а также за счет создания новой, более эффективной схемы их косвенного детектирования.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить следующие задачи:

1. Выбрать адекватные схемы *on-line* и *off-line* концентрирования аминов для решения конкретных экоаналитических и технологических задач.

2. Применительно к решаемым задачам найти поглощающие ионы, чтобы включить их в состав фонового электролита для косвенного детектирования анализаторов.

3. С учетом найденных решений по двум первым пунктам разработать схемы методик капиллярно-электрофоретического определения алкил- и алканоламинов в водных средах и адаптировать их к решению задач определения аминов в водных средах различной природы, где подобные методики наиболее востребованы.

4. Определить метрологические характеристики разработанных методик.

5. Апробировать разработанные методики на реальных объектах, для контроля содержания низкомолекулярных аминов в которых они разработаны: природных, питьевых и сточных водах, а также в конденсате пара теплоэнергетических объектов.

Научная новизна. Для повышения чувствительности капиллярно-электрофоретического определения низкомолекулярных аминов при их косвенном детектировании в качестве поглощающего иона в состав фонового электролита предложено вводить акридин.

Предложена общая схема определения низкомолекулярных аминов в водных средах, основанная на сочетании использования фонового электролита с низкой концентрацией поглощающего иона, обладающего высоким молярным коэффициентом поглощения (акридин), и изотахофоретического концентрирования.

В качестве методического решения для анализа объектов со сложной матрицей предложена схема, включающая *off-line* концентрирование, основанное на принципе капельной микроэкстракции, и изотахофоретическое *on-line* концентрирование.

Установлено, что для определения аминов – ингибиторов коррозии и продуктов их разложения в технологических средах объектов теплоэнергетики предпочтительно сочетание предложенной общей схемы *on-line* концентрирования анализаторов на принципах самоиндцированного изотахофореза и стэкинга с большим объемом вводимого образца; это обеспечивает дополнительное снижение предела определения аминов на порядок по сравнению с обычным стэкингом.

Практическая значимость работы.

1. Разработана методика капиллярно-электрофоретического определения низкомолекулярных алкиламинов в сточной воде, включающая их предварительную отгонку с водяным паром.

2. Разработана высокочувствительная методика капиллярно-электрофоретического определения низкомолекулярных аминов в питьевой,

природной и сточной водах, включающая *off-line* концентрирование аналитов методом парофазной капельной микроэкстракции, в сочетании с изотахофоретическим *on-line* концентрированием.

3. Для определения низкомолекулярных аминов в питьевой воде разработана экспрессная, простая в исполнении методика их капиллярно-электрофоретического определения с изотахофоретическим концентрированием.

4. Для одновременного капиллярно-электрофоретического определения аминов, используемых в качестве ингибиторов коррозии, и продуктов их разложения разработана методика, основанная на сочетании самоиндуцированного изотахофореза и стекинга с большим объемом вводимого образца, специально ориентированная на применение для технологического контроля в тепловой и атомной энергетике.

Положения, выносимые на защиту:

1. В качестве поглощающего иона в составе фонового электролита при косвенном капиллярно-электрофоретическом определении низкомолекулярных аминов в воде предложено применять акридин. Это применение дает возможность повысить чувствительность детектирования аналитов и использовать акридин в качестве замыкающего иона в варианте изотахофореза.

2. Разработанные общие схемы гибридных капиллярно-электрофоретических методик позволяют определять низкомолекулярные амины в сточной воде. Схемы включают различные варианты *off-line* концентрирования аналитов – отгонку с водяным паром и капельную микроэкстракцию.

3. Из водных сред с высокой минерализацией низкомолекулярные амины можно концентрировать по схеме *on-line* концентрирования на принципах изотахофореза.

4. Амины, используемые в качестве ингибиторов коррозии в тепловой и атомной энергетике, а также продукты их разложения, можно одновременно определять капиллярно-электрофоретическим методом, причем с регулируемой величиной предела обнаружения. Это достигается за счет сочетания самоиндуцированного изотахофореза и стекинга с большим объемом вводимого образца.

Степень достоверности. Достоверность результатов настоящей работы подтверждается результатами испытаний разработанных методик на реальных объектах, хорошей повторяемостью и правильностью полученных при этом данных, их согласованностью с данными, полученными референтными методами анализа.

Публикации и апробация работы. Материалы диссертации опубликованы в 4 статьях и 6 тезисах докладов. Результаты исследований докладывались на IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2014» (2014 г. Светлогорск, Россия), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (2014 г. Краснодар, Россия); X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2016» (2016 г. Углич, Россия); III Всероссийской конференции

«Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (2017 г. Краснодар, Россия); XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2019» (2019, г. Пермь, Россия).

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения и 6-ти глав: обзора литературы, экспериментальной части, результатов и их обсуждения, а также заключения, выводов, приложений, списка принятых сокращений и списка цитируемой литературы (151 наименование). Работа изложена на 116 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка и 12 таблиц.

Личный вклад автора заключается в систематизации имеющихся в научной литературе данных по тематике выполненных исследований, планировании и выполнении экспериментальных исследований, в интерпретации полученных результатов, а также в подготовке докладов на конференциях и написании статей по теме исследования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается выбор темы исследований и ее актуальность, сформулирована цель работы и поставленные задачи, показана научная новизна работы и ее практическая значимость.

1-я глава (Обзор литературы) включает разделы, в которых обсуждаются сферы использование аминов в народном хозяйстве, источники их попадания в окружающую среду; особенности применения аминов в качестве корректирующих добавок в тепловых и атомных электростанциях; наиболее широко применяемые методы определения низкомолекулярных аминов в водных средах; поглощающие ионы, используемые для определения аминов хроматографическими и КЭ-методами с косвенным УФ-детектированием; различные варианты *on-line* и *off-line* концентрирования при их определении этими методами.

Во **2-й главе** рассматриваются применяемые методы исследования и используемые при этом реагенты и приборы, основной акцент сделан на условия выполнения анализов методом капиллярного электрофореза (КЭ), и на пробоподготовки образцов водных сред, в частности, на условия проведения отгонки летучих аминов с водяным паром и парофазной капельной микроэкстракции.

В 3-й главе приведены обсуждения и результаты выбора поглощающего иона для включения в состав фонового электролита для косвенного детектирования, явившиеся основанием для выбора в этой роли акридина, обладающего высоким молярным коэффициентом поглощения, равного 170000, который ранее в КЭ в качестве поглощающего иона не использовался. Структурная формула акридина приведена на рис. 1.

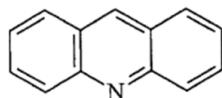


Рис. 1. Структурная формула акридина

Акридин является редким поглощающим ионом, который обладает уникальной комбинацией свойств для косвенного УФ-детектирования малых катионов: он обладает чрезвычайно высоким молярным коэффициентом поглощения и при этом имеет относительно небольшую молекулярную массу, и соответственно, электрофоретическую подвижность близкую к подвижностям низкомолекулярных аминов.

Описан состав фоновых электролитов на основе бензимидазола и акридина для определения аминов методом КЭ с косвенным УФ детектированием, а также обоснован выбор компонентов таких фоновых электролитов и условий анализа.

В 4-й главе приведены и обсуждаются условия проведения разделения и определения аминов при использовании фоновых электролитов на основе бензимидазола, являющегося стандартным ко-ионом при определении катионных форм анализаторов, и на основе нового поглощающего иона акридина.

Также, приведены и обсуждаются полученные данные о электрофоретическом поведении индивидуальных низкомолекулярных аминов, полученных при выполнении исследований на модельных растворах их смесей в различных сочетаниях. В результате этих исследований установлено, что одновременно можно определять порядка 16 аминов при выбранных условиях. При этом определению аминов не мешают наиболее распространенные ионы металлов. Рассчитана электрофоретическая подвижность акридина и определяемых аминов.

5-я глава относится к обсуждению результатов выбора способов *off-line* концентрирования летучих аминов. В качестве подходящих решений была исследована возможность использования таких методов *off-line* концентрирования как отгонка с водяным паром и парофазная капельная микротекстракция. При этом предпосылкой выбора методов *off-line* концентрирования является матричный состав анализируемых сред.

В разделе 5.1 обсуждается возможность КЭ-определения содержания аминов в водных средах после их отгонки с водяным паром.

Сточные воды как правило имеют сложную матрицу, которая мешает определению аминов. Мешающее влияние определяется высоким солевым фоном, и переменным составом матричных компонентов. В качестве метода концентрирования в этом случае был выбран наиболее простой и удобный вариант – отгонка с водяным паром. В этом способе концентрирования используется характеристическое свойство аминов образовывать в щелочной среде легколетучие соединения. Поглотительным раствором для отгоненных аминов является солянокислый раствор ($\text{pH } 2,5$), который затем разбавляется до pH , оптимального для ввода в капилляр ($\text{pH} = 3,2$). Нами были выбраны условия капиллярно-электрофоретического определения 10 алкиламинов в растворах концентратов, полученных из питьевых, природных и сточных вод после отгонки анализаторов с водяным паром по методике ГОСТ Р 53887-2010.

Выбранные параметры проведения капиллярно-электрофоретического анализа: гидродинамический ввод пробы давлением 30 мбар в течение 5 сек, состав фонового электролита: бензимидазол 20 mM, винная кислота 5 mM, 18-краун-6 2 mM. Добавка

18-краун-6 использована для устранения мешающего влияния ионов калия при определении ионов аммония в случае их одновременного присутствия в пробе. Винную кислоту, как правило, используют при электрофоретическом определении щелочноземельных металлов для корректировки их эффективной подвижности за счет образования тартратных комплексов. В данном случае изменение эффективной подвижности ионов щелочноземельных металлов использовано для устраниния их мешающего влияния при определении диметиламина и триметиламина.

Табл. 1. Диапазоны определяемых концентраций и степень извлечения алкиламинов при отгонке с водяным паром ($n = 5, P = 0,95$)

Аналит	ПДК*, мг/л	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Степень извлечения, %
бутиламин	4,0	0,5 – 5	81±5
диметиламин	0,1	0,25 – 5	81±12
диэтиламин	2,0	0,5 – 5	82±12
изобутиламин	0,04	0,25 – 5	76±12
изопропиламин	2,0	0,5 – 5	85±10
метиламин	1,0	0,25 – 5	85±9
пропиламин	0,5	0,25 – 5	77±11
<i>tert</i> -бутиламин	1,0	0,5 – 5	77±11
триэтиламин	2,0	0,5 – 5	80±13
этиламин	0,5	0,25 – 5	83±6

*- ПДК для водопроводной воды, СанПин 2.1.4.1074-01

На основании анализов модельных смесей было установлено, что в диапазоне концентраций от 0,25 до 5 мг/л степень извлечения всех интересующих нас аминов составляет около 80% и не зависит от солевого фона матрицы (Табл. 1). Электрофореграмма модельной смеси 10 аминов и иона аммония приведена на рис. 2.

На основании проведенных исследований было установлено, что такой способ концентрирования подходит только для определения алкиламинов, так как они легко перегоняются, и не подходит для определения алканоламинов и двухзарядных аминов, которые имеют высокие температуры кипения, что приводит к тому, что степень их извлечения при отгонке с водяным паром составляет всего примерно 5-10%. Также, установлено, что солевой фон пробы до 1,5 г/л не влияет на степень извлечения алкиламинов.

По предложенной методике было проанализировано более 70 проб природной, питьевой и сточных вод. В некоторых из перегнанных проб сточных вод были найдены небольшие содержания метиламина, диметиламина и триметиламина индивидуально или всех одновременно. На рис.2 представлена электрофореграмма сточной воды одного из предприятий Ленинградской области после отгонки с водяным паром. Как видно, на этой электрофореграмме наблюдаются пики метиламина (3), диметиламина (4) и триметиламина (6). Количественное определение метиламина и диметиламина проводили методом градуировочного графика, а

концентрация триметиламина находилась ниже нижней границы диапазона определяемых концентраций, поэтому его концентрация не измерялась.

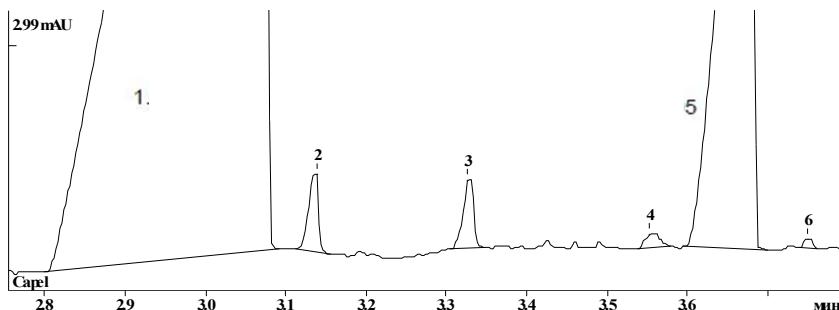


Рис. 2. Электрофореграмма перегнанной пробы сточной воды.

1 – NH_4^+ , 2 – K^+ , 3 – метиламин, 4 – диметиламин, 5 – Na^+ , 6 – триметиламин.

Для оценки правильности результатов использовали способ введенено–найдено. Результаты определения алкиламинов без добавок и с добавками стандартных растворов свидетельствуют о правильности полученных результатов.

Таким образом, было показано, что предложенный способ подходит для КЭ-определения аминов в сточных и питьевых водах на уровне 0,5 ПДК при КЭ. Основным результатом исследований на данном этапе явилось доказательство работоспособности схемы анализа, включающей *off-line* концентрирование алкиламинов их отгонкой с водяным паром при их определении в сточных и питьевых водах по традиционной схеме КЭ анализа с использованием фонового электролита на основе бензимидазола.

В разделе 5.2 обсуждается возможность одновременного определения микроконцентраций аммония и семи летучих алкиламинов (метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, пропиламина, изопропиламина и дизтиламина) в водных средах методом капиллярного электрофореза после парофазной микроэкстракции в каплю. Для установления оптимальных условий парофазной капельной микроэкстракции аминов было исследовано влияние всех сопутствующих факторов, таких как время, температура, объем капли поглотителя, концентрация растворов NaOH и H_3PO_4 .

В качестве удобного и эффективного способа перемешивания раствора во время парофазной микроэкстракции выбрали ультразвуковое перемешивание (мощность 50 Вт, рабочая частота 35 кГц), наилучшее извлечение анализаторов происходило при температуре 70°C в течение 60 мин. Поскольку капли H_3PO_4 объемом более 5 мкл нестабильны и отрываются от кончика иглы шприца в процессе парофазной микроэкстракции, объем капли 5 мкл был выбран в качестве оптимального.

При КЭ модельного раствора с добавками аммония и алкиламинов после парофазной экстракции пики всех анализаторов были хорошо разрешены, однако, пики некоторых анализаторов уширены, скорее всего из-за взаимодействия аминов со стенками

капилляра. Уширение пиков для всех аминов примерно одинаково. Для подавления влияния адсорбционных взаимодействий анализаторов со стенками капилляра в фоновый электролит была введена добавка неионогенного поверхностно-активного вещества Tween 20. Как видно из рисунка 3, после его добавления в раствор электролита уширение пиков было исключено.

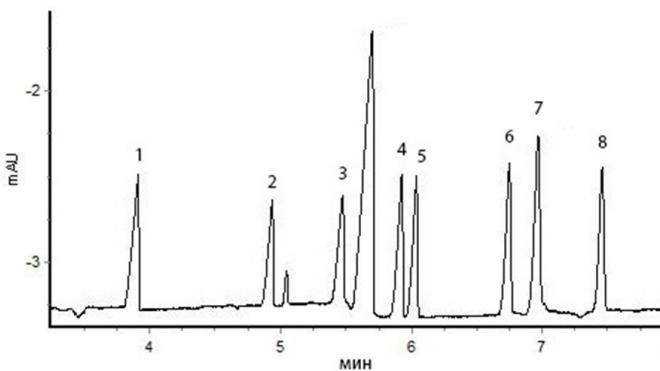


Рис. 3. Электрофореграмма пробы питьевой воды с примесями аммония и алкиламинов после парофазной капельной микроэкстракции. Состав фонового электролита: 2 мМ акридина, 20 мМ уксусная кислота, 0,05% Tween 20. Ввод пробы: 30 мбар 10 с. 1 – аммоний; 2 – метиламин; 3 – диметиламин; 4 – триметиламин; 5 – этиламин; 6 – н-пропиламин; 7 – изопропиламин; 8 –диэтиламин.

На приведенной электрофореграмме (рис. 3) видно, что в перегнанной пробе воды присутствует некоторое количество катионов натрия (пик между 3 и 4 пиками), вызванное их капельным уносом с паром.

Диапазон линейности градуировочной зависимости вышеописанной методики для аммония, метиламина, диметиламина, триметиламина, этиламина, н-пропиламина, изопропиламина и диэтиламина составил от 0,01 до 1 мг/л. Диапазоны определяемых концентраций для всех анализаторов с учетом их концентрирования методом парофазной микроэкстракции составили 0,003–20 мг/л. Таким образом, нижние границы диапазонов определяемых содержаний во всех случаях ниже значений ПДК анализаторов в питьевой воде и в воде водных объектов рыбохозяйственного значения.

Разработанная методика опробована при анализе проб питьевой воды и модельных растворов. Однако в пробах реальных объектов определяемые по данной методике амины не были обнаружены. Для оценки правильности результатов использовали способ введенено–найдено. В анализируемые образцы воды вводили известный объем стандартного раствора смеси аммония и 7 алкиламинов, проводили парофазную микроэкстракцию и затем выполнялся электрофоретический анализ приготовленного раствора. Результаты определения алкиламинов с добавками стандартных растворов (табл. 2) свидетельствуют о правильности получаемых результатов.

Таблица 2. Результаты определения алкиламинов в пробах водопроводной воды с добавками аминов в количестве 0,1 и 1,0 мг/л ($n = 5$, $P = 0,95$)

Аналит	Найдено, мг/л	
	I*	II**
аммоний	$0,11 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,2$
метиламин	$0,105 \pm 0,007$	$1,1 \pm 0,2$
диметиламин	$0,097 \pm 0,008$	$0,96 \pm 0,09$
триметиламин	$0,09 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,1$
этиламин	$0,09 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,1$
<i>n</i> -пропиламин	$0,08 \pm 0,02$	$0,9 \pm 0,2$
изопропиламин	$0,09 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$
диэтиламин	$0,09 \pm 0,01$	$0,9 \pm 0,2$

I * введено $0,10 \pm 0,01$ мг/л аналита; II ** введено $1,0 \pm 0,1$ мг/л аналита.

Полученные результаты дают основания для обобщающего заключения, что предложенная гибридная схема, включающая *off-line* концентрирование, основанное на принципе парофазной капельной микрэкстракции, и использование фонового электролита с низкой концентрацией поглощающего иона с высоким молярным коэффициентом поглощения в сочетании с изотахофоретическим *on-line* концентрированием, позволяет определять амины на рекордно низких уровнях концентраций, составляющих единицы мкг/л.

Глава 6 посвящена выбору способов *on-line* концентрирования при определении аминов в водных средах.

В разделе 6.1. обсуждаются результаты определения содержания аминов в питьевой воде с изотахофоретическим *on-line* концентрированием. При этом были установлены дополнительные преимущества использования акридина в качестве поглощающего иона в составе фонового электролита. Акридин, обладающий меньшей скоростью миграции, чем все определяемые амины, может выступать в качестве замыкающего иона при самоиндукционном изотахофоретическом *on-line* концентрировании. При этом роль ведущего иона выполняют ионы матрицы, например, катионы щелочных металлов, обладающие большими подвижностями. Это свойство акридина было использовано при разработке оригинальной методики определения содержания аминов в питьевой воде.

В данной методике сочетается использование поглощающего иона с высоким молярным коэффициентом поглощения и устранение влияния солевого фона пробы за счет использования создающих его ионов, элюирующихся единым суммарным пиком (рис. 4) в качестве ведущего иона в способе самоиндукционного изотахофореза.

Установлено, что состав матрицы не влияет на результаты определения аминов.

По данной методике можно определять следующие органические амины: этаноламин, *трет*-бутиламин, триэтиламин, диэтаноламин, триэтаноламин, уротропин.

В состав фонового электролита кроме поглощающего соединения (акридин) входит уксусная кислота, которая не образует комплексов с ионами металлов и, соответственно не влияет на подвижности матричных ионов. В данном случае роль уксусной кислоты заключается в создании необходимого pH=3,3. Установлено, что температура в диапазоне от 20 до 50°C практически не влияет на порядок выхода и разделение компонентов, кроме пары триэтиламин-диэтаноламин. Наилучшее разделение пиков указанных аминов, триэтиламина и диэтаноламина, достигнуто при температуре 45°C, поэтому эти условия были выбраны для дальнейшей работы.

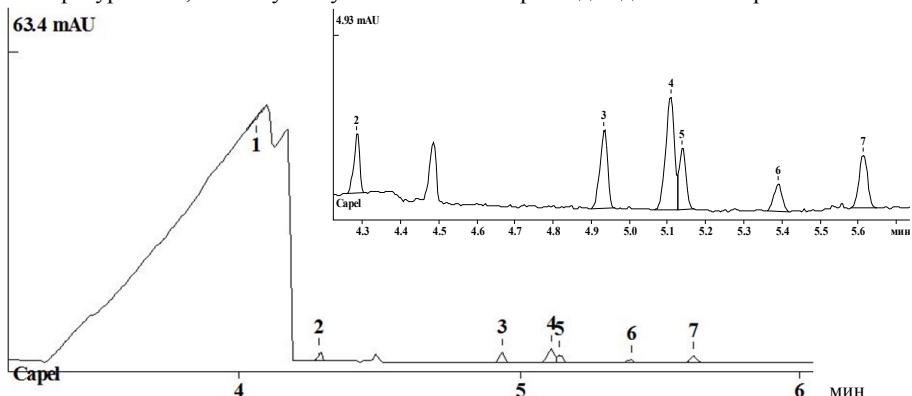


Рис. 4. Электрофорограмма водопроводной воды с добавкой аминов на уровне 0,5 ПДК. Фоновый электролит: акридин 2 mM, уксусная кислота 20 mM, 0,05% Tween 20, pH = 3,3. 1 – $\Sigma \text{Na}^+ + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+}$, 2 – этаноламин, 3 – *трет*-бутиламин, 4 – триэтиламин, 5 – диэтаноламин, 6 – уротропин, 7 – триэтаноламин.

Разработанная методика определения содержания аминов методом капиллярного электрофореза с самоиндцированным изотахофоретическим *on-line* концентрированием была апробирована при анализе около 50 проб водопроводной воды в Санкт-Петербурге и Ленинградской области. Несмотря на отсутствие определяемых аминов в реальных пробах было установлено, что при солевом фоне до 400 мг/л по данной методике можно определять все перечисленные в подписи под рис. 4 амины.

Проверка правильности разработанной методики проведена при определении аминов в модельных растворах методом введено-найдено. Результаты определения алкиламинов в образцах вод без добавок и с добавками стандартных растворов свидетельствуют о правильности полученных результатов.

В таблице 3 представлены диапазоны определяемых концентраций анализов по предложенной методике (столбец 2). Для сравнения в третьем и четвертом столбцах таблицы приведены ПДК анализов для питьевой воды и воды

рыбохозяйственного назначения. Как видно, чувствительности методики достаточно, чтобы измерять концентрации перечисленных в таблице 3 аминов на уровне 0,5 ПДК в питьевой воде, а некоторых, например, триэтиламина и уротропина, и в воде рыбохозяйственного назначения.

Табл. 3. Диапазоны определяемых концентраций аминов и их ПДК для питьевой воды и воды рыбохозяйственного назначения

Аналит	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	ПДК*, мг/л	ПДК**, мг/л
этаноламин	0,25 - 5	0,5	0,01
<i>трет</i> -бутиламин	0,5 - 5	1,0	-
триэтиламин	0,5 - 5	2,0	1,0
диэтаноламин	0,4 - 5	0,8	0,01
триэтаноламин	0,5 - 5	1,0	0,01
уротропин	0,25 - 5	0,5	0,5

*- ПДК для водопроводной воды, СанПин 2.1.4.1074-01

** - ПДК для воды рыбохозяйственного значения.

Разработанная на этом этапе схема определения низкомолекулярных аминов в водных средах с высоким солевым фоном, явилась следующим шагом на пути поиска методических решений, обеспечивающих минимально возможные пределы обнаружения аминов. Максимальный эффект достигается при сочетании использования фонового электролита с низкой концентрацией поглощающего иона с высоким молярным коэффициентом поглощения и изотахофоретического *on-line* концентрирования. Чувствительности предложенной методики, использующей самоиндцированный изотахофорез, достаточно для определения шести алкил- и алканоламинов в питьевой воде и в воде рыбохозяйственного назначения на уровне ПДК, не прибегая к *off-line* концентрированию. Продолжительность выполнения анализа не превышает 6 минут.

В разделе 6.2 обсуждается специфика определения аминов, используемых в качестве ингибиторов коррозии, и их продуктов разложения в технологических средах АЭС и ТЭС. В мировой практике для коррекционной обработки воды вторых контуров атомных электростанций используют более десяти органических аминов как индивидуально, так и в различных сочетаниях. Наиболее распространенные сочетания: этаноламин + морфолин; диметиламин + морфолин; этаноламин + диметиламин. Поскольку вода 2-х контуров не имеет сложной матрицы и обладает низкой электропроводностью, в этом случае, нет необходимости в предварительной пробоподготовке. Типичные уровни концентраций аминов, используемых в качестве ингибиторов коррозии 0,1-10 мг/л. Такие концентрации аминов методом КЭ можно определять непосредственно в пробах технологических сред. Поскольку известно, что при высоких температурах некоторые амины, а именно морфолин и моноэтаноламин

разлагаются до более низкомолекулярных аминов (метиламин, этиламин, дизтаноламин) и аммония, содержание которых в контурной воде также необходимо контролировать. В результате выполненных исследований предложена схема одновременного определения основных корректирующих добавок в теплоносители, таких как этаноламин, морфолин, гидразин, триэтаноламин, диметиламин, аммоний, одновременно с возможными продуктами их термического разложения в контурной воде атомных и тепловых электростанций (ТЭС). При этом, определению аминов не мешают ни щелочные, ни щелочноземельные металлы. В данной методике использовали самоиндукционный изотахофорез в комбинации с использованием фонового электролита на основе акридина ранее выбранного состава.

На рис.5 представлена электрофореграмма модельного раствора контурной воды, содержащего корректирующие добавки (NH_4^+ , этаноламин, морфолин, гидразин, триэтаноламин, диметиламин), одновременно с продуктами их разложения: метиламин, этиламин, дизтаноламин. Концентрация каждого компонента составляет 0,5 мг/л.

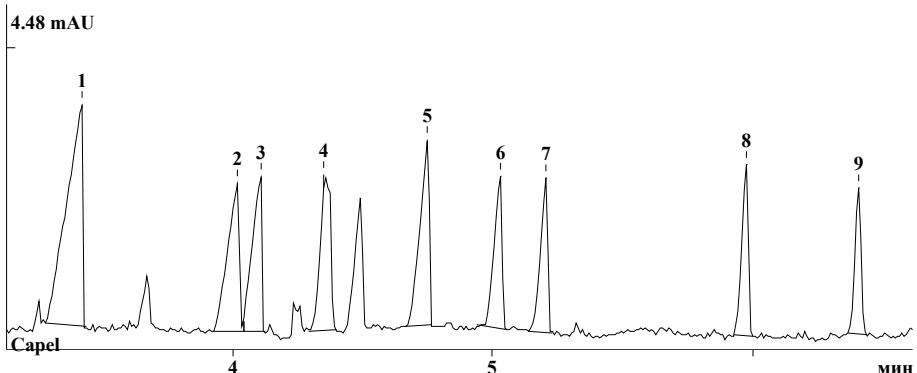


Рис. 5. Электрофореграмма модельной смеси органических аминов и вероятных продуктов их разложения. Концентрация каждого компонента в модельном растворе 0,5 мг/л. Фоновый электролит: акридин 2 мМ, уксусная кислота 20 мМ, 0,05% Tween 20, 18-краун-6 2 мМ.

1 – NH_4^+ , 2 – метиламин, 3 – гидразин, 4 – диметиламин, 5 – этиламин, 6 – этаноламин, 7 – морфолин, 8 – дизтаноламин, 9 – триэтаноламин.

Добавка 18-краун-6 в состав фонового электролита сделана для разделения ионов аммония и калия.

Установлено, что использование фонового электролита на основе акридина в комбинации со стэкингом позволяет одновременно определять аммоний и 8 аминов на уровне 0,1 мг/л.

Поскольку при добавках в теплоносители аминов в различных сочетаниях, один из них добавляют преимущественно в большей концентрации, чем другой, это может влиять на результаты их совместного определения.

На рис. 6 и 7 приведены электрофореграммы модельных растворов, имитирующих два варианта составов теплоносителей 2-ых контуров АЭС с двойными добавками аминов. На рис. 6 представлена электрофореграмма модельного раствора, содержащего 10 мг/л диметиламина и 0,1 мг/л морфолина. Как видно, в этом случае пики диметиламина (1) и морфолина (3) хорошо разрешаются и не мешают определению указанных анализаторов при концентрации диметиламина, превышающей в 100 раз концентрацию морфолина. На рис. 7, приведены результаты разделения этаноламина и морфолина, также видно, что они не мешают их взаимному одновременному определению при различии в концентрациях в 100 раз.

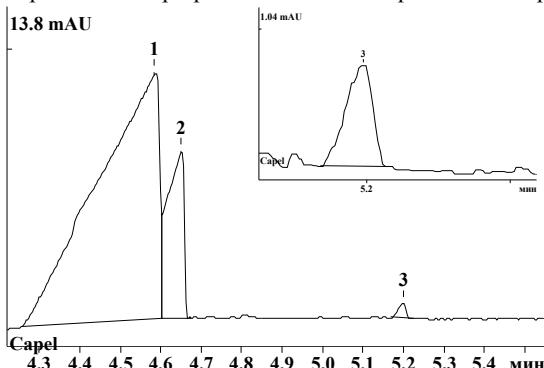


Рис. 6. Электрофореграмма модельной смеси, имитирующей один из вариантов состава теплоносителя 2-го контура АЭС. Фоновый электролит: акридин 2 мМ, уксусная кислота 20 мМ, 0,05% Tween 20, 18-краун-6 2 мМ.

1 – диметиламин 10 мг/л, 2 – Na^+ , 3 – морфолин 0,1 мг/л.

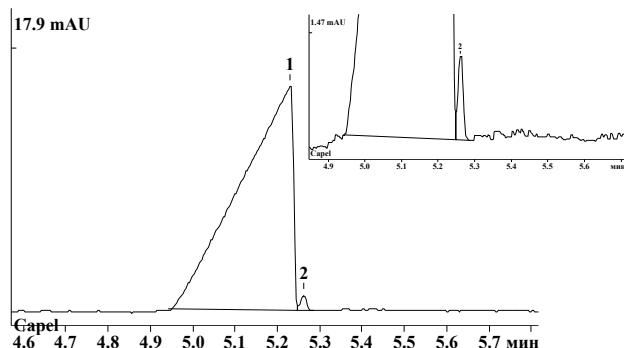


Рис. 7. Электрофореграмма модельной смеси, имитирующей другой вариант ингибирующей коррозию смеси аминов. Фоновый электролит: акридин 2 мМ, уксусная кислота 20 мМ, 0,05% Tween 20, 18-краун-6 2 мМ.

1 – этаноламин 10 мг/л, 2 – морфолин 0,1 мг/л.

Проверка правильности разработанной методики проведена при определении аминов в модельных растворах методом введенено-найдено. (Табл.4).

Таблица 4. Проверка правильности методики, разработанной для контроля теплоносителей 2-х контуров АЭС, n=3, P=0,95.

Модельная смесь, №	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л
1	этаноламин	0,1 - 10	10,0±0,1	10,2±0,3
	морфолин	0,1 - 10	0,10±0,01	0,10±0,01
2	этаноламин	0,1 - 10	10,0±0,1	10,2±0,3
	диметиламин	0,1 - 10	0,10±0,01	0,09±0,01
3	диметиламин	0,1 - 10	10,0±0,1	10,3±0,7
	морфолин	0,1 - 10	0,10±0,01	0,10±0,01

Из данных, приведенных в таблице видно, что расхождение значений введенных и найденных концентраций анализаторов незначимо. Таким образом, было установлено, что изменение соотношений концентраций аминов, вводимых в теплоносители не влияет на результаты их КЭ-определения.

По разработанной методике было проанализировано несколько проб водных теплоносителей электростанций, которые используют в качестве корректирующих добавок органические амины, в частности, этаноламин и циклогексиламин. В указанных пробах также присутствовал аммиак как продукт разложения этаноламина.

На рис.8 и рис.9 представлены электрофореграммы реальных проб, взятых на разных тепловых электростанциях, которые представляют собой конденсат пара из бака высокого давления. В проанализированных пробах обнаружены различия в содержании аммония, этаноламина и циклогексиламина.

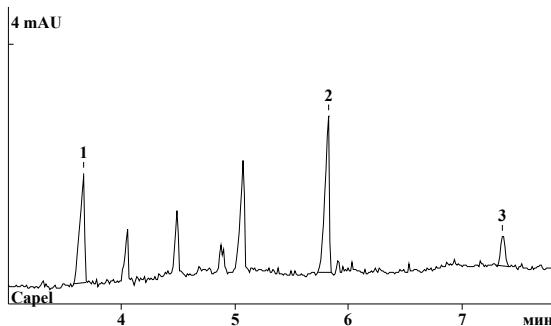


Рис. 8. Электрофореграмма конденсата пара из бака высокого давления АЭС.
Фоновый электролит: акридин 2 мМ, уксусная кислота 20 мМ, 0,05% Tween 20, 18-краун-6 2 мМ.

1 – NH_4^+ 0,20 мг/л, 2 – этаноламин 0,33 мг/л, 3 – циклогексиламин.

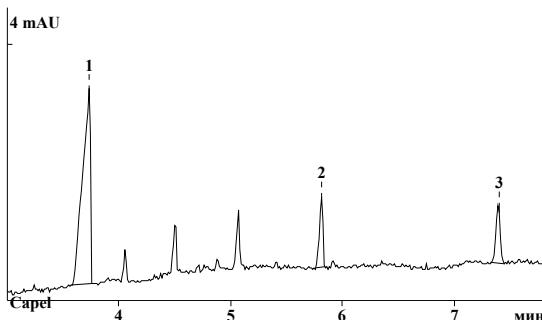


Рис. 9. Электрофореграмма конденсата пара из бака высокого давления ТЭС.
Фоновый электролит: акридин 2 mM, уксусная кислота 20 mM, 0,05% Tween 20, 18-краун-6 2 mM.

1 – NH_4^+ 0,59 мг/л, 2 – этаноламин 0,12 мг/л, 3 – циклогексиламин.

Для проверки правильности полученных результатов, помимо метода стандартных добавок были проведены анализы параллельных проб технологических сред методом ионной хроматографии.

Результаты определения аммиака и этаноламина методами капиллярного электрофореза (КЭ) и ионной хроматографии (ИХ) в указанных объектах представлены в таблице 5.

Табл. 5. Результаты анализов проб технологических сред электростанций (n=3, P=0,95 для КЭ и ИХ)

Проба		Аналит	Концентрация, мг/л	
			КЭ, мг/л	ИХ, мг/л
1 (конденсат пара)		аммоний	0,59±0,03	0,56±0,11
		этаноламин	0,12±0,01	0,09±0,02
2 (конденсат пара)		аммоний	0,21±0,03	0,20±0,04
		этаноламин	0,36±0,03	0,34±0,06
3 (конденсат пара)		аммоний	0,20±0,03	0,19±0,04
		этаноламин	0,33±0,01	0,32±0,06

Полученные результаты определения аммония и этаноламина по предложенной методике удовлетворительно совпадают со значениями концентраций анализаторов, полученных методом ионной хроматографии, что подтверждает правильность результатов, полученных по разработанной методике.

Таким образом, разработанная методика КЭ с *on-line* концентрированием определения аминов может быть рекомендована для анализа проб водных теплоносителей в энергетике как для определения вводимых корректирующих добавок аминов в теплоносители с относительно высокими концентрациями, так и для определения таких продуктов их разложения, как аммиак.

В разделе 6.3 в качестве подхода, позволяющего дополнительно повысить чувствительность КЭ-определения аминов и снизить нижнюю границу диапазонов их определения, что важно для решения биохимических задач, рассмотрена возможность применения стэкинга с большим объемом вводимой пробы (LVSS). Для повышения чувствительности было использовано сочетание LVSS с самоиндуцированным изотахофорезом в сочетании с использованием иона с высоким молярным коэффициентом поглощения, что дало синергетический эффект. Эта схема комбинированного *on-line* концентрирования была апробирована при одновременном определении аммония и 9 аминов, таких как метиламин, диметиламин, этиламин, этианоламин, морфолин, диэтаноламин, циклогексиламин, триэтаноламин и гидразин.

В ходе разработки данной методики для оптимизации условий выполнения анализов исследовали влияние на результаты анализа таких параметров, как концентрация уксусной кислоты в составе фонового электролита, время и давление при гидродинамическом вводе пробы, температура капилляра, добавки неионогенного ПАВ Tween 20 в фоновый электролит.

Все анализы проводили при температуре термостатирования капилляра 20°С. Величина тока составляла 2,3 мкА. В качестве поглощающего иона в составе фонового электролита использован акридин.

Оптимальные условия стэкинга с большим объемом пробы – давление 99 мбар, время ввода пробы 18 с; стэкинг при 5 кВ в течение 25 с, удаление матрицы под давлением 99 мбар в течение 25 с. Это максимальные условия ввода образца, обеспечивающие воспроизводимость результатов анализа.

На основании полученных на этом этапе результатов был разработан оптимизированный вариант методики КЭ-анализа с комбинированным *on-line* концентрированием (стэкинг с большим объемом вводимой пробы с самоиндуцированным изотахофорезом). Растворы аминов гидродинамически вводили в капилляр под давлением 99 мбар в течение 18 с. Затем прикладывали напряжение 5 кВт в течение 25 с для стэкинга, после чего под давлением 99 мбар удаляли матрицу образца после кратковременного концентрирования ионов, входящих в матрицу за счет изменения полярности. Для капиллярно-электрофоретического разделения аминов использовали фоновый электролит, содержащий акридин 2 мМ, уксусную кислоту 20 мМ, 0,05% Tween 20. Фоновый электролит заменяли каждые 7-10 анализов.

Сравнение результатов, полученных по разработанной методике с комбинированным *on-line* концентрированием (LVSS с самоиндуцированным изотахофорезом) для определения аммония и аминов с результатами, полученными в варианте КЭ с самоиндуцированным изотахофорезом при обычных условиях гидродинамического ввода пробы (в течение 10 с под давлением 30 мбар) показало, что разработанная методика с комбинированным *on-line* концентрированием обеспечивает увеличение чувствительности в 10 раз (рис.10).

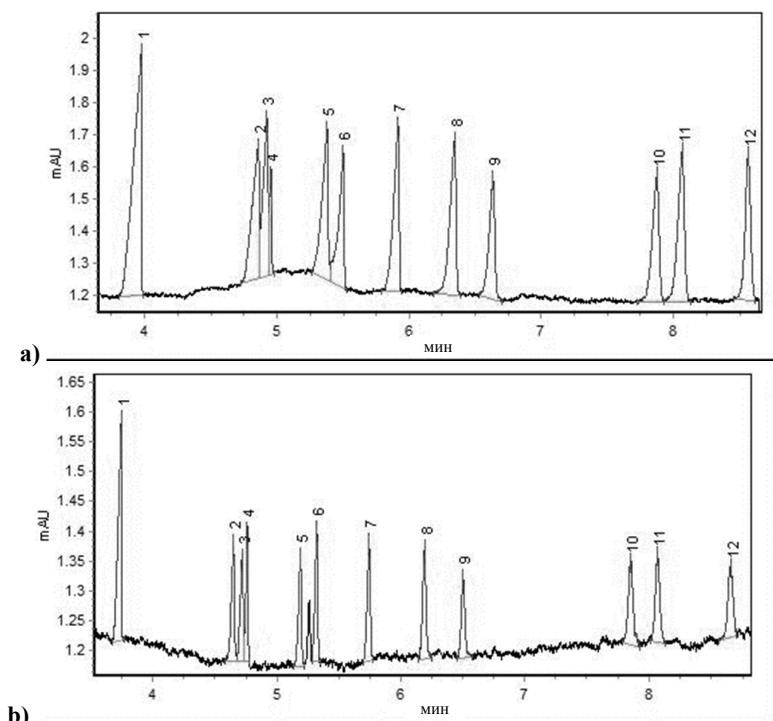


Рис. 10. а) Электрофорограмма раствора смеси микроконцентраций аммония и органических аминов с концентрацией 0,1 мг/л и примесных ионов K^+ , Na^+ , полученных при анализе по методике с комбинированным *on-line* концентрированием. Фоновый электролит: акридин 2 мМ, уксусная кислота 20 мМ, 0,05% Tween 20, pH 3,3, стэкинг большого объема пробы, детектирование: косвенное УФ детектирование (254 нм), ввод под давлением 99 мбар в течение 18 с;

б) Электрофорограмма раствора смеси микроконцентраций аммония и органических аминов с концентрацией 0,1 мг/л и примесных ионов K^+ , Na^+ , полученных при анализе по методике с самоиндукционным изотахофорезом. Фоновый электролит: акридин 2 мМ, уксусная кислота 20 мМ, 0,05% Tween 20, pH 3,3, детектирование: косвенное УФ детектирование (254 нм), ввод под давлением 30 мбар в течение 10 с, где пики на электрофорограммах соответствуют следующим аналитам:

1 – NH_4^+ , 2 – метиламин, 3 – K^+ (из ДИ воды), 4 – гидразин, 5 – диметиламин, 6 – Na^+ (из ДИ воды), 7 – этиламин, 8 – этаноламин, 9 – морфолин, 10 – диэтаноламин, 11 – циклогексиламин, 12 – триэтаноламин.

Времена миграции аминов и аммония были стабильными и схожими с теми, которые были получены по методике определения аминов с обычным вводом (Таблица 6).

Таблица 6. Сравнение времен миграции аминов и аммония при LVSS-вводе и обычном вводе пробы (n=3, P=0,95).

Аналиты	Диапазон определяемых концентраций, мг/л	t _{мин}	rRSD (%)	R	Предел обнаружения*, мг/л
Аммоний	0,01 – 1	3,97	4,2	0,9994	0,003
Метиламин	0,01 – 1	4,85	3,7	0,9992	0,003
Гидразин	0,01 – 1	4,92	2,5	0,9993	0,004
Диметиламин	0,01 – 1	5,33	3,6	0,9998	0,005
Этиламин	0,01 – 1	5,91	2,3	0,9999	0,003
Этаноламин	0,01 – 1	6,34	1,2	0,9999	0,003
Морфолин	0,01 – 1	6,64	1,4	0,9999	0,005
Дизтаноламин	0,01 – 1	7,88	1,9	0,9997	0,005
Циклогексиламин	0,01 – 1	8,07	3,0	0,9999	0,004
Триэтаноламин	0,01 – 1	8,56	3,2	0,9999	0,003

* Пределы обнаружения определяли как отношение концентрации к шуму, равное 3.

Для определения повторяемости результатов времен миграции и площадей пиков аммония и 8 аминов анализы смесей аминов и аммония по 0,1 мг/л проводили трижды в течение дня и повторяли анализы через 10 дней. В таблице 7 представлены результаты повторяемости в виде относительного стандартного отклонения.

Таблица 7. Повторяемость результатов, получаемых по разработанной методике определения аминов в концентрации по 0,1 мг/л в воде в течение дня и в разные дни, относительное стандартное отклонение (s_r) (%), (n=3, P=0,95).

Аналиты	s _r в течение дня (n=3)		s _r в разные дни (n=3)	
	t _{мин}	Площадь пика	t _{мин}	Площадь пика
аммоний	2,7	12,4	3,0	12,8
метиламин	4,1	2,7	4,8	2,5
гидразин	3,3	3,2	3,6	4,0
диметиламин	7,0	3,3	6,8	3,6
этиламин	3,3	2,5	4,6	2,9
этаноламин	3,0	2,9	5,5	2,7
морфолин	3,5	2,5	4,9	3,2

диэтаноламин	4,9	4,1	6,2	4,7
циклогексиламин	6,0	3,6	7,6	3,5
триэтаноламин	7,1	2,5	5,9	3,3

Как видно, приведенные в таблице данные свидетельствуют о хорошей повторяемости результатов.

Предложенная комбинированная схема анализа: *on-line* концентрирование – сочетание LVSS с самоиндуцированным изотахофорезом, позволяет расширить концентрационный диапазон определения аммония и органических аминов таких как метиламин, гидразин, диметиламин, этиламин, этаноламин, морфолин, диэтаноламин, циклогексиламин, триэтаноламин в водных средах с невысоким солевым фоном: таких как маломинерализованные природные воды, таких как талая и дождевая вода.

В случае определения аминов в технологических средах объектов тепловой и атомной энергетики каких-либо специфических проблем не возникает. Как и в предыдущих случаях для *on-line* концентрирования аминов, используемых в качестве ингибиторов коррозии, и продуктов их разложения предпочтительно сочетание использования фонового электролита с низкой концентрацией поглощающего иона с высоким молярным коэффициентом поглощения с изотахофоретическим *on-line* концентрированием и стэкингом с большим объемом вводимого образца, что обеспечивает определение аминов на требуемом уровне единиц мкг/л.

В заключении проведено сравнение аналитических характеристик разработанных методик капиллярно-электрофоретического определения аминов в водных средах различного назначения.

Выводы

1. В решении проблемы повышения чувствительности методик капиллярно-электрофоретического определения в водных средах низкомолекулярных аминов в качестве поглощающего иона в составе фонового электролита предложен акридин.
2. При использовании акридина в составе фонового электролита высокая чувствительность косвенного детектирования достигается при его низкой концентрации (2 мМ), а в случае анализа водных сред с высоким солевым фоном, влияющим на чувствительность методик анализа, это мешающее влияние устраняется дополнительным применением изотахофоретического *on-line* концентрирования.
3. Для *off-line* концентрирования низкомолекулярных аминов при их КЭ-определении в сложных по составу водных средах предложено использовать парофазную капельную микроэкстракцию. Повышение эффективности методик анализа с ее включением на стадии пробоподготовки экспериментально подтверждена на примере анализа сточных вод.

4. Сравнение различных методов *on-line* концентрирования показало, что при определении низкомолекулярных аминов предпочтительным является сочетание самоиндуцированного изотахофореза и стэкинга с большим объемом вводимого образца, что обеспечивает снижение пределов обнаружения аминов в воде на порядок по сравнению с обычным стэкингом.

5. Результаты определения метрологических характеристик разработанных методик и опыт выполнения анализов более 100 проб питьевой, природной и сточной вод, а также технологических сред АЭС и ТЭС по разработанным методикам свидетельствуют об их применимости для решения задач экоаналитического и технологического контроля перечисленных объектов при наличии преимуществ перед известными аналогами.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,
индексируемых в Web of Science™, Scopus®, а также включенных в
перечень Минобрнауки России**

1. **J. Malinina**, M. Kamencev, K. Tkach, N. Yakimova, I. Kuchumova, L. Moskvin. Large-volume sample stacking for the analysis of low molecular mass amines in steam water by CE using novel highly absorbing probe for indirect UV detection // Microchemical journal, 2018, vol. 137, p. 208 - 213. WOS: 3.206.

2. М. Я. Каменцев, Л. Н. Москвин, **Ю. Малинина**, Н. М. Якимова, И. Д. Кучумова. Определение алкиламинов в водных средах методом капиллярного электрофореза // Журнал аналитической химии, 2016, т.71, № 9, с. 951 - 955. РИНЦ: 0.894.

3. **Ю. Малинина**, М. Я. Каменцев, Л. Н. Москвин, Н. М. Якимова, И. Д. Кучумова. Определение алкил- и алканоламинов в питьевой и природной водах методом капиллярного электрофореза с изотахофоретическим *on-line* концентрированием // Журнал аналитической химии, 2017, т.72, № 12, с. 1099 - 1103. РИНЦ: 0.894.

4. **Ю. Малинина**, М. Я. Каменцев, И. И. Тимофеева, Л. Н. Москвин, Н. М. Якимова, И. Д. Кучумова. Определение летучих низкомолекулярных аминов в воде методом капиллярного электрофореза после парофазной микрэкстракции // Журнал аналитической химии, 2019, т.74, № 7, с. S34-S39. РИНЦ: 0.894.

Иные публикации

1. **Ю. Малинина**, М.Я. Каменцев, Н.М. Якимова, Л.Н. Москвин. Определение алкил- и алканоламинов в природной, питьевой и технологической водах методом капиллярного электрофореза//Материалы IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2014», Светлогорск, 2014. с.52.

2. **Ю. Малинина**, М.Я. Каменцев, Н.М. Якимова, Л.Н. Москвин. Электрофоретическое определение антикоррозионных добавок в водных теплоносителях объектов тепловой и атомной энергетики // Материалы IV Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, 2014, с. 148.

3. М. Я. Каменцев, Л. Н. Москвин, **Ю. Малинина**, Н. М. Якимова, И. Д. Кучумова. Капиллярно-электрофоретическое определение алкиламинов в водных средах // Материалы X Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика – 2016», Углич, 2016. с. 73.

4. **Ю. Малинина**, М.Я. Каменцев, Н.М. Якимова, Л.Н. Москвин. Электрофоретическое определение алкил- и алканоламинов в водных средах // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез», Краснодар, 2017. с.45.

5. **Ю. Малинина**, М.Я. Каменцев, И.И. Тимофеева, Л.Н. Москвин, Н.М. Якимова, И.Д. Кучумова. Определение летучих низкомолекулярных аминов в питьевой воде и воде рыбохозяйственного назначения методом капиллярного электрофореза после парофазной микроэкстракции // Материалы XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2019», Пермь, 2019. с. 111.

6. М. Я. Каменцев, Л. Н. Москвин, Н. М. Якимова, **Ю. Малинина**, Новые возможности капиллярного электрофореза при определении органических аминов в водных средах с off-line и on-line концентрированием // Материалы XI Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2019», Пермь, 2019. с. 84.

Автор выражает искреннюю благодарность Научному руководителю д.х.н., профессору Москвину Л.Н. за бесценный опыт, помочь в постановке задач и обсуждении результатов исследования; сотрудникам кафедры аналитической химии Института химии СПбГУ: к.х.н., доц. Якимовой Н.М., к.х.н. Каменцеву М.Я. за ценные советы, помочь и постоянное сотрудничество; научному парку СПбГУ за предоставление оборудования для проведения анализов референтным методом ИХ.