

На правах рукописи



РОГОВАЯ ИРИНА ВАЛЕРЬЕВНА

**МЕМБРАННО-ОКСИТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД
ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА
ПРИРОДНЫХ ВОД ПО ФРАКЦИЯМ**

02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в лаборатории химических сенсоров и определения газообразующих примесей Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) и на кафедре химии, новых технологий и материалов Государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Московской области «Университет «Дубна» (государственный университет «Дубна»)

Научный руководитель:

Зуев Борис Константинович

доктор технических наук, профессор, зав.лабораторией химических сенсоров и определения газообразующих примесей ГЕОХИ РАН

Официальные оппоненты:

Кузнецов Владимир Витальевич

доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии РХТУ им.Д.И. Менделеева

Проскурнин Михаил Алексеевич

доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии МГУ

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт водных проблем Российской академии наук (ИВП РАН)

Защита состоится 15 декабря 2016 в 11.00 на заседании диссертационного совета Д.002.109.01 в Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН) по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в библиотеке ГЕОХИ РАН.

Диссертация размещена на сайте ГЕОХИ РАН:

www.intranet.geokhi.ru/Thesis/2016/Кандидатские/Роговая/Диссертация_Роговая.pdf

Текст автореферата размещен на сайте ВАК России (<http://vak.ed.gov.ru>).

Автореферат разослан 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук



Захарченко Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Разработанный новый мембранно-окситермографический метод позволяет получать информацию о фракционном распределении органического вещества (ОВ) в природных водах. Эти данные могут дать ответ на вопрос о вещественном составе вод, оценить биодоступность тяжелых металлов (ТМ), а также понять химизм миграции ОВ и тяжелых металлов (ТМ) в природной среде. Известно¹, что каждая размерная группа (фракция) ОВ по-разному связывает металлы в комплексы. Это отражается на формировании геохимической миграции вещества в природе.

Также актуальна проблема определения концентрации трудно окисляемых высокомолекулярных ОВ, содержащихся в природных водах. В работе предложен и тщательно обоснован новый метод окситермографии, обладающий рядом преимуществ и позволяющий количественно определять содержания этих соединений, выраженные в единицах окисляемости ХПК (мгО/л). По сравнению с используемыми стандартными методами разработанный метод отличается более высокими метрологическими характеристиками.

В данной работе рассматривается новый мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ по фракциям, обсуждается поэтапная разработка термоокислительной методики определения трудноокисляемых высокомолекулярных органических соединений новым методом окситермографии и возможность применения данного метода на реальном природном водном объекте.

В качестве объекта исследования выбрана река Волга в районе города Дубны. Поэтому методика разрабатывалась конкретно для волжской воды. Алгоритм разработки методики может быть применен для любого другого водного объекта.

Цель работы состояла в:

РАЗРАБОТКЕ КОМБИНИРОВАННОГО МЕМБРАННО-ОКСИТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПО ФРАКЦИЯМ

В результате достижения поставленной цели были поставлены и решены следующие задачи:

- Проведен сравнительный анализ существующих методов исследования распределения ОВ по фракциям;
- Разработан комбинированный мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ по фракциям;
- Разработана термоокислительная методика количественного определения трудноокисляемых высокомолекулярных ОВ;

¹ Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов / Природа, № 7, 2004. – С. 35-39

- Оценено изменение распределения ОВ волжской воды по фракциям в течение гидрологического года, а также при сбросе воды из водохранилища через плотину Ивановской ГЭС.

Научная новизна

Впервые для изучения фракционного распределения ОВ природных вод предложен метод окситермографии в сочетании с предварительной мембранной фильтрацией, что является принципиально новой комбинацией методов. Метод окситермографии требует малого объема пробы и обладает экспрессностью. Благодаря использованию метода окситермографии, впервые удалось определять показатель ХПК в микрообъемах фракций ОВ природных вод.

Разработана методика определения окситермографического определения ХПК во фракциях: найдены оптимальные условия определения высокомолекулярных природных ОВ (режим температурной деструкции вещества, режим регистрации); впервые показана возможность использования высокомолекулярных органических водорастворимых полимеров (ПЭГ) для градуировки в методе окситермографии при определении ОВ гумусовой природы волжской воды; разработана процедура подготовки и проверки готовности мембран для их использования по разделению ОВ природных вод на фракции.

Применимость метода доказана на примере исследования гидрохимического состава волжской воды в районе города Дубны в течение гидрологического года.

Впервые обнаружены особенности изменения химического состава волжской воды при сбросе через гидротехнические сооружения Ивановского гидроузла, включая распределение по фракциям микроэлементов и органических веществ.

Практическая значимость

Выполненные исследования способствовали развитию метода окситермографии, позволяющего определять показатель ХПК, являющегося важнейшей характеристикой природных вод, который регулярно контролируется эколого-аналитическими службами. Метод окситермографии обладает рядом преимуществ перед классическими методами, применяющимися в лабораториях: малый объем пробы (10 мкл); экспрессность (не более 10 мин для одного определения), сокращение расходных материалов (расходуется только аргон), отсутствие химически вредных отходов, требующих дальнейшей утилизации. Предложенный метод может быть внедрен в работу химико-аналитических служб.

Впервые предложен метод анализа, позволяющий определять показатель ХПК во фракциях, что позволяет получать специфическую экологическую информацию о необходимых затратах кислорода на окисление загрязняющих веществ в конкретных размерных группах, поступающих в природную водную среду. Результаты работы закладывают фундаментальные основы для рассмотрения процессов изменения гидрохимического состава, включая трансформацию фракционного состава

вещества природных вод в течение гидрологического года, а также при сбросе воды через гидротехнические сооружения.

Практически важным является установление закономерностей фильтрации высокомолекулярных ОВ и усовершенствование предлагаемого окситермографического метода анализа. Значимость этой работы подтверждается полученным патентом РФ № 2487747 на мембранное устройство и поданной заявкой № 2015117707 с участием Роговой И.В., по которой уже принято решение о выдаче патента от 02.08.2016 г.

Автор выносит на защиту:

1. Термоокислительную методику определения ОВ большой молекулярной массы в водных средах;
2. Новый комбинированный мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ природных вод по фракциям;
3. Впервые обнаруженную закономерность количественного уменьшения содержания микроэлементов при сбросе речной воды через плотину и наиболее вероятный механизм ее объясняющий.

Личный вклад автора

Автором разработана методика определения высокомолекулярных трудноокисляемых ОВ на примере гуминовых методом окситермографии: выбор модельного вещества, проведение экспериментов с целью выбора наиболее оптимальных режима окисления ОВ большой молекулярной массы и параметров работы окситермографа (ток, напряжение, их различные комбинации).

Апробировано сочетание разработанной термоокислительной методики с методом мембранной фильтрации в целях изучения распределения ОВ речной воды по фракциям.

Выявлены проблемы, возникающие вследствие вымывания дополнительного ОВ из мембран; найден метод устранения этого влияния.

Вклад автора состоит в выборе объекта исследования и сборе необходимой литературной информации, отборе проб, проведении всех экспериментов по определению особенностей изменения гидрохимического состава волжской воды за период 2004-2012 гг. при сбросе воды из водохранилища через плотину Ивановской ГЭС.

Проведены исследования фракционного распределения ОВ в основные фазы гидрологического режима реки. Сделана оценка его изменения при сбросе воды через плотину Ивановской ГЭС во время весеннего половодья.

Результаты работы являются частью исследований сотрудников лаборатории химических сенсоров и газообразующих примесей ГЕОХИ РАН и существующих направлений деятельности на кафедре химии, новых технологий и материалов в Университете «Дубна»: экология водных ресурсов и аналитическое приборостроение. В работе этих групп автор принимал участие в качестве исполнителя по реализации проектов:

1. Грант № 557-Гр на 2004 г. правительства Московской области;
2. Проект «Научно-методическое обоснование и экспериментальная отработка новых методов оценки качества водных объектов, основанных на определении обобщенных и интегральных показателей химического и биологического загрязнения» № 2005-РП-12.1/005/13 (IV очередь);
3. Государственный контракт № 02.434.11.4005;
4. Грант РФФИ № 12-03-01045-а «Окистермография как метод исследования органического вещества на поверхности твердых тел», 2012-2014 гг.
5. В рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы проект по теме: «Проведение научных исследований по созданию новых спектроскопических методов анализа веществ», 2010 г.;
6. Проект «Разработка спектроскопических методов анализа вещества» в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН в 2013 г. «Создание и совершенствование методов химического анализа и исследования структуры веществ и материалов», руководитель академик Золотов Ю.А.;
7. Проект «Разработка и применение нового метода окистермографии для исследования пористых материалов, контроля и очистки нефтяных загрязнений на водной поверхности» РФФИ № 14-43-03617.
8. Получен грант в конкурсе 2016 года инициативных научных проектов, выполняемых молодыми учеными (Мой первый грант) РФФИ № 16-33-00864 на тему «Разработка комбинированного «безреагентного» метода определения фракционного состава органических веществ в природных водах» на 2016-2017 гг.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, списка сокращений, пяти глав, в том числе 3 глав литературного обзора и 2 глав экспериментальной части с описанием проведенных экспериментов и обсуждения результатов, общих выводов и списка литературы. Работа изложена на 114 страницах печатного текста и включает 17 таблиц и 35 рисунков. Список литературы включает 110 библиографических наименований, из них 35 иностранных.

Публикации и апробация работы

Автор являлся участником 38 конференций, конгрессов и выставок (включая международные):

International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, Moscow, Russia; Международная конференция European Geosciences Union (Вена, Австрия, 2007); II Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием, Краснодар, 7-12 октября 2007 г.; Всероссийская конференция «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» Краснодар, 26 сентября-01 октября 2010 г.; VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011»; XXI Менделеевской конференции молодых ученых, 24-29 апреля 2011 г.; Всероссийская конференция с международным участием по аналитической спектроскопии, Краснодар, 23-29 сентября 2012 г.; VIII Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2012», Уфа-Абзаково, 3-9 июня 2012 г.; II Съезд аналитиков России (г. Москва, 23-27 сентября

2013 г., Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», Актуальные проблемы биологической и химической экологии. г. Мытищи, 4-5 декабря 2014 г), IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Кинетика и динамика обменных процессов», г. Сочи, 2015 г., X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2016», г. Углич, 2016 г.

По результатам исследований опубликовано 57 работ в виде 7 статей в журналах из перечня ВАК, статей в других изданиях и тезисов докладов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во ВВЕДЕНИИ обосновывается актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, обсуждается важность исследования распределения ОВ природных вод по фракциям, акцентируется необходимость в исследовании распределения ОВ по фракциям. Обсуждается необходимость определения высокомолекулярных трудноокисляемых ОВ и поиск метода их определения.

В ЛИТЕРАТУРНОМ ОБЗОРЕ в ГЛАВЕ 1 представлен обзор существующих методов исследования распределения ОВ по фракциям.

Обсуждается метод гель-проникающей хроматографии (гель-фильтрации), в котором в основном определяются молекулярно-массовые распределения гуминовых кислот.

Есть примеры применения метода капиллярного электрофореза², основанный на разделении макромолекул по таким важнейшим параметрам как электрический заряд, размер (или молекулярная масса) и пространственная конфигурация. Но эти работы носят исследовательский характер и стандартизированные методики отсутствуют.

Ряд исследователей (Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А., O.S. Rokrovsky, J. Schott и др.) изучают фракционное распределение органического вещества природных вод в геохимических целях в связи со способностью большинства микроэлементов образовывать миграционные формы с ОВ. Как правило, они разделяют вещества по фракциям методами ультрафильтрации (УФ) или диализа с последующим определением органического углерода ($C_{орг}$).

В разделе 1.2 рассматриваются методы количественного определения ОВ. Как правило, для идентификации и определения содержания органических веществ в воде используются методы газовой и жидкостной хроматографии, обеспечивающие необходимую избирательность и чувствительность. Однако число практически определяемых индивидуальных веществ в поверхностных водах всегда ограничено, т.к. они содержат огромное количество различных органических соединений. Многокомпонентность объекта анализа затрудняет получение надежной информации. Немаловажным является стоимость и трудоемкость одновременного определения большого количества ОВ. Поэтому предлагается альтернатива (ГЛАВА 2), заключающаяся в определении интегральных показателей (таких как биохимическое (БПК) и химическое потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО) и органический углерод ($C_{орг}$), которые в большинстве случаев несут достаточно информации.

² Трубецкой О. А. Гуминовые кислоты различного генезиса: выделение и исследование стабильных электрофоретических фракций: дисс. докт. биол. наук, 2003 г.

Интегральный показатель — выраженная в пересчете на стандартное вещество приблизительная оценка суммарного содержания веществ, присутствующих в исследуемом объекте и формирующих обобщенный аналитический сигнал³.

По нашему мнению, интегральные показатели ХПК, ПО и БПК для экологической оценки состояния водоема больше информативны нежели $C_{орг}$, поскольку считается⁴, что они несут специфическую экологическую информацию о необходимых затратах кислорода на окисление загрязняющих веществ, поступающих в природную водную среду. Поэтому определяя интегральный показатель количественного содержания ОВ во фракциях, исследователь получает реальную информацию о доступности и возможной угрозе его содержания в водной среде.

Показатель ХПК и методы его определения рассмотрены более подробно, так как некоторые органические соединения (такие как замещенные ароматические углеводороды) биохимически вовсе не окисляются, поскольку в природе нет бактерий, которые могли бы их окислить, а перманганат - недостаточно сильный окислитель и окисление органических веществ проходит неполно.

Обсуждаются методы определения ХПК: классический, бихроматный, методы высокотемпературного сжигания, методы дискретного анализа и проточно-инжекционные методы. Недостаток всех этих методов заключается в длительности анализа, и было сделано заключение, что принцип всех методов единый, заключающийся в окислении органического вещества вод окислителем с различными модификациями стадий, сокращающих длительность анализа. Проведя сравнительный анализ имеющихся методов определения органического вещества в природных водах, был сделан следующий вывод: наиболее оптимальным является термическое сжигание органического материала до диоксида углерода и воды с получением на выходе количественного значения показателя окисляемости. Такой метод в настоящее время разрабатывается – метод окситермографии, предложенный д.т.н., профессором Зуевым Б.К.

ГЛАВА 3. Сущность метода окситермографии основана на измерении количества кислорода в потоке бинарной газовой смеси «кислород-инертный газ» при исчерпывающем окислении анализируемого образца в термореакторе, температура которого поднимается по заданному закону (программируется). Строго говоря, измеряется окисляемость анализируемого образца, показатель, аналогичный ХПК в мгО/л.

Определение выполняют следующим образом: анализируемое вещество в виде жидкости с помощью дозирующей пипетки вводится в лодочку, выполненную из нереагирующего с кислородом при нагреве материала (Рисунок 1). Введение лодочки в реактор осуществляется с помощью шагового двигателя, управляемого от компьютера по задаваемой исследователем программе. Это позволяет осуществлять программируемый нагрев образца по мере поступления лодочки внутрь реактора. В лодочку вмонтирована термопара, которая фиксирует температуру нагрева лодочки по мере ее введения в реактор.

³ Vershinin V.I. Total indices as a tool to estimate sum content of similar analytes // Talanta, 2015. № 131, p.292-300

⁴ Методические рекомендации по обеспечению выполнения требований санитарных правил и норм СанПиН 2.1.4.559-96 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества на водопроводных станциях по очистке природных вод», 2000 г.

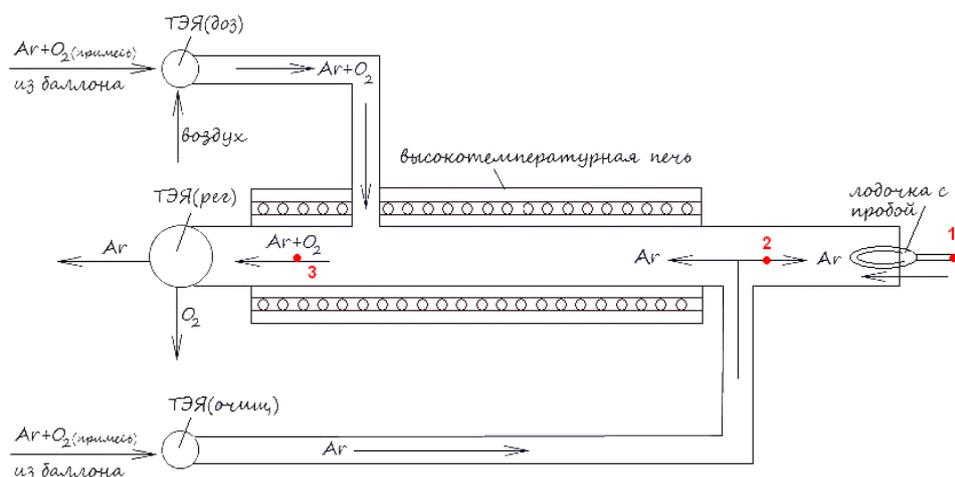


Рисунок 1. Высокотемпературный реактор окситермографической установки. Точка 1 - положение лодочки, в котором вводится проба. Точка 2 - положение лодочки, в котором происходит отгон легколетучих фракций. Точка 3 – максимальное значение температуры в реакторе (800 °С)

Для создания бинарной смеси применяется высокотемпературная твердо-электролитная ячейка (ВТЭЯ), выполненная из диоксида циркония и обладающая кислород-ионной проводимостью. ВТЭЯ позволяет точно дозировать подачу кислорода из воздуха в поток инертного газа. В установке для этого создан внутренний газовый контур с контролируемым содержанием кислорода. Регистрация остаточного кислорода, выходящего из реактора, осуществляется также с помощью ВТЭЯ. Аналитическим сигналом является изменение тока, проходящего через регистрирующую ВТЭЯ. Кроме этого в прибор вмонтирована очищающая ячейка, используемая для очистки аргона от остаточного содержания кислорода.

Твердые электролиты на основе диоксида циркония относятся к двойным соединениям, в которых высокая ионная проводимость вызвана примесным разупорядочением. В таких электролитах имеются кислородные вакансии, что определяет их проводимость и селективность по отношению к кислороду.

Полнота окисления достигается за счет высокой температуры реактора (около 800 °С) и использования каталитического «дожигателя» на основе платины на выходе из реактора.

В программном обеспечении окситермографа заложен алгоритм нахождения базовой линии; вычисление площади отрицательного пика потребления кислорода и расчет ХПК в соответствии с законом Фарадея.

В разделе 3.2 представлен новый вариант газовой схемы окситермографической установки, который применялся в данном исследовании. Для предотвращения попадания кислорода из атмосферы в анализатор через отверстие для ввода пробы в анализаторе через это отверстие был сделан отдельный ввод аргона для создания противотока. Газовая схема установки выполнена так, что поток бинарной смеси «кислород – инертный газ», в котором происходит окисление анализируемой пробы, поступает только в высокотемпературную часть реактора, образуя внутренний контур. При этом устраняются эффекты, связанные с изменением содержания кислорода в потоке бинарной смеси за счет разбавления парами воды.

В разделах 3.3 и 3.4 излагается теоретический расчет необходимого количества кислорода в бинарной смеси «кислород-инертный газ» для полного окисления ОВ в анализируемой пробе, делается оценка минимального количества кислорода, которое может быть зарегистрировано. Приводится также описание примеров исследований, выполненных методом окситермографии.

Далее излагается ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ, состоящая из двух глав.

ГЛАВА 4. РАЗРАБОТКА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОВ МЕТОДОМ ОКСИТЕРМОГРАФИИ

Известно, что значительную часть ОВ природных вод составляют гумусовые вещества: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Особенно богаты гуминовыми веществами воды северных районов страны. Поэтому одной из задач работы ставилась разработка термоокислительной методики гуминовых веществ, т.е. высокомолекулярных ОВ.

В главе 4 изложен процесс разработки этой методики и ее обоснование.

Для получения четкой методологии проведения анализа ОВ методом окситермографии необходимо определиться с тремя пунктами:

1. Выбор модельного вещества, наиболее подобного исследуемому объекту и подходящего для работы в условиях лаборатории;
2. Подбор оптимального режима окисления (программируемого во времени температурного нагрева анализируемого образца - профиль нагрева);
3. Поиск оптимальных условий работы окситермографа применительно к определению в воде органических веществ с большой молекулярной массой.

Раздел 4.1. Выбор модельного вещества

Выбор модельного вещества гуминовых веществ (ГВ), которое можно использовать в лабораторных условиях для градуировки окситермографической установки и которое имеет все свойства определяемого компонента, - задача непростая. Существуют готовые стандарты ГВ, но возникает проблема с приготовлением растворов заданной концентрацией определяемого компонента в приготавливаемых растворах для градуировки в связи с неизвестностью до настоящего времени точного значения молекулярной массы ГВ. Необходимо подобрать ОВ, термоокисление которого происходит аналогичным образом, что и трудно окисляемых высокомолекулярных ОВ.

Для этого были проведены следующие исследования.

Несмотря на то, что история изучения ГВ насчитывает не одно столетие, все предложенные варианты молекулярных формул ГВ имеют характер схем, и они гипотетичны.

Однако во всех вариантах строения для всех ГВ характерно наличие алифатических, карбоксильных, полисахаридных групп и ароматических фрагментов.

В последнее время усиленно пропагандируется научная концепция, согласно которой определение структуры ГВ в принципе невозможно, так как по своему составу и условиям образования эти вещества являются исключительно неоднородным, и их структурные особенности тесно связаны с конкретным местом формирования¹. Учитывая это обстоятельство, нами были найдены результаты исследований

ГВ из конкретно исследуемого района исследования. По литературным данным⁵ в своих верховьях р. Волга дренирует область распределения дерново-подзолистых почв в комбинации с их заболоченными разностями. Поэтому есть все основания в нашем исследовании использовать результаты исследования ГВ, выделенных из дерново-подзолистых почв.

Так, по результатам этих исследований других авторов, в дерново-подзолистых почвах гуминовые кислоты оказываются обогащенными периферическими алифатическими цепями⁶.

Это дало нам основание взять в качестве модельного вещества полиэтиленгликоли (ПЭГ), поскольку они тоже являются высокомолекулярными органическими веществами и водорастворимыми полимерами, что наиболее подходит для применения их в условиях лаборатории.

Общая формула ПЭГ: $\text{HO-CH}_2\text{-(CH}_2\text{-O-CH}_2\text{)}_n\text{-CH}_2\text{-OH}$

Для проверки правильности выбора ПЭГ, был проведен специальный эксперимент, в результате которого было установлено, что время выхода пика ПЭГ соответствует времени выхода (≈ 130 сек) пика органического вещества волжской воды, отобранной в исследуемом районе (Рисунок 2).

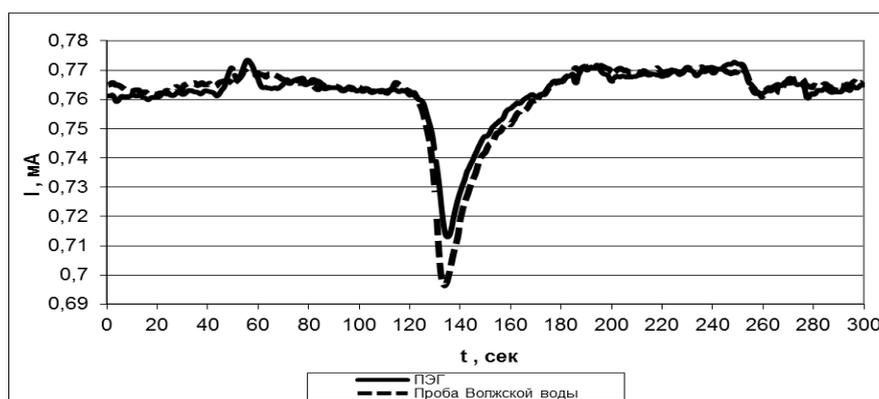


Рисунок 2. Окситермограмма раствора ПЭГ и пробы волжской воды

На окситермограмме можно видеть пик в районе 50 с. Он связан с тем, что при температурах ≈ 120 °С происходит удаление адсорбционной воды ГВ. Полученные данные соответствуют дериватограммам ГВ, полученным другими авторами⁷.

Этот результат дает основания полагать, что органические соединения, содержащиеся в волжской воде, окисляются в установке при одинаковых условиях, что и ПЭГ. Окситермограмма несет также и информацию о температурных зонах, в которых происходит деструкция органического вещества в бинарной смеси «кислород - инертный газ».

⁵ Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В. Геоэкология Иваньковского водохранилища и его водосбора. Конаково, 2000, 248 с.

⁶ Безносиков В., Лодыгин Е., Чуков С., Структурно-функциональные параметры гумусовых веществ подзолистых и болотно-подзолистых почв / Главная редакция восточной литературы издательства "Наука", 2007 г., 146 стр.

⁷ Сартаков М.П. Термическая деструкция, элементарный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов ханты-мансийского района // Химия растительного сырья, 2007, № 2, С.89-93

На рисунке для сравнения представлена окситермограмма окисления салициловой кислоты (Рисунок 3).

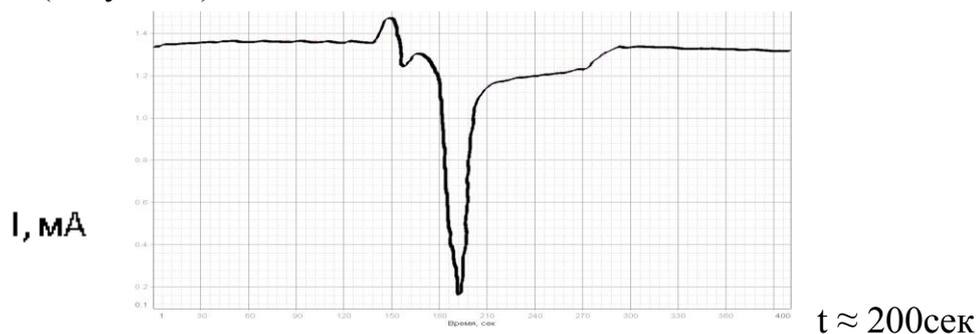


Рисунок 3. Окситермограмма салициловой кислоты

Можно видеть, что время выхода пика окисления салициловой кислоты составляет ≈ 200 сек. Учитывая ароматическую природу этого соединения, можно сделать вывод, что органическое вещество исследуемой волжской воды представлено в основном алифатическими соединениями. Следовательно, ПЭГ может быть использован в качестве модельного вещества ОВ волжской воды для проведения экспериментов по оптимизации условий окисления веществ на окситермографе.

Раздел 4.1.1. Несмотря на то, что 1) по литературным данным утверждается, что при температуре свыше 400°C разрушаются наиболее устойчивые структуры; 2) в окситермографе окисление вещества происходит при температуре реакторов около 700°C ; 3) полноту окисления обеспечивает каталитический «дожигатель» на основе платины на выходе из реактора было проведено дополнительное исследование, доказывающее полноту окисления высокомолекулярных ОВ в реакторе окситермографа.

Для этого проводился эксперимент окисления ПЭГ различных молекулярных масс (от 300 до 20 000 а.е.м.). В результате был получен график зависимости значений ХПК от ММ ПЭГ (Рисунок 4а). Можно видеть, что график не выходит на прямую линию. Это дает основания сомневаться в том, что ПЭГ большой ММ (больше 3 000) полностью окисляется в окситермографе. Затем был построен график той же, но теоретической, зависимости значений ХПК от ММ ПЭГ, рассчитанных по уравнению окисления ПЭГ (Рисунок 4б).



Теоретическая зависимость тоже не выходит на прямую линию (Рисунок 3б).

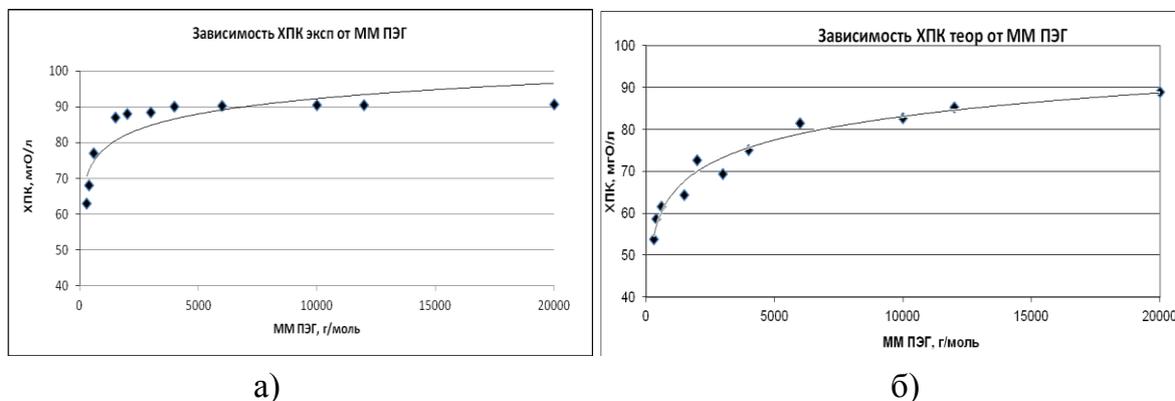


Рисунок 4. Графики зависимости ХПК растворов от молекулярной массы ПЭГ (1 гр. ПЭГ в 100 мл H_2O) а) экспериментальный, б) теоретически рассчитанный

Соответственно, у нас нет оснований сомневаться в полноте окисления ОВ, содержащегося в волжской воде.

Раздел 4.1.2. Задача выбора молекулярной массы (ММ) ПЭГ для приготовления градуировочных растворов решалась следующим образом. ГВ являются высокомолекулярными соединениями, причем, как уже отмечалось, точных значений ММ нет. Однако достоверно известно, что ГВ характеризуется определенным набором ММ так же в зависимости от происхождения. По литературным данным⁸ ГВ торфянисто-подзолистой почвы, проба которой отобрана в том же географическом районе, где расположен объект нашего исследования, имеют молекулярные массы около 23 000, 14 000 и 3 000 а.е.м. То есть ММ исследуемых ГВ относительно небольшие.

Подтверждением этого вывода являются результаты диссертационной работы Сироткиной⁹, в которой исследовалось распределение молекулярных масс органических веществ реки Москвы, с использованием фракционирования на сефадексах. Из ее данных следует, что более половины составляют органические вещества с молекулярной массой < 1500 а.е.м. (Таблица 1).

Таблица 1. Результаты исследования молекулярных масс органических веществ реки Москвы¹³

Молекулярная масса ОВ, г/моль	Содержание, %
<1500	50,0
1500-5 000	4,0
5 000-50 000	35,0
>50 000	11,0

Основываясь на этом, в исследовании использовался ПЭГ с ММ 1500 г/моль.

Раздел 4.2. Выбор оптимального режима окисления (профиля нагрева)

Другим важным условием работы установки является выбор условий температурной деструкции исследуемого образца. Для работы на окситермографе нужно выбрать подходящий профиль. Профиль – это зависимость положения лодочки в реакторе во времени. Профиль определяет температурно временной режим нагрева анализируемой пробы в бинарной газовой смеси кислорода с инертным газом, т.е. выбирается определённая температура и время, которое необходимо для полного окисления данного органического вещества.

Чтобы определиться с профилем, необходима информация о температурах окисления составляющих вещества. Поскольку ГВ – это полифункциональное соединение, выбрать температуру окисления довольно сложно. Для решения этой задачи из литературы были найдены результаты термогравиметрических исследова-

⁸ Степанов А.А. Особенности строения гуминовых веществ из внутритрещинного материала и генетических горизонтов торфянисто-подзолистой почвы/ Почвоведение, 2008, № 8, С. 948-954

⁹ Варшал Г.В., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д. Оценка молекулярного веса растворенных органических веществ р. Москвы по данным фракционирования на сефадексах / Гидрохимические материалы, Т. LIX, 1971. – С. 143-151

ний ГВ, содержащихся в торфе¹⁰. Это дает основание сделать некоторую аппроксимацию для нашей задачи.

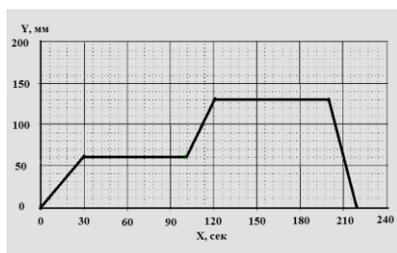
В результате термоаналитических исследований ряда авторов у гуминовых кислот торфа отчетливо выражены температурные интервалы потери массы при 60–120 °С, 120–240 °С, 240–400 °С и 400–700°С. Они соответствуют окислению определенных функциональных групп:

1. 60-120°С удаление адсорбционной воды и расщепление скелета молекулы гуминовых кислот в периферической части;
2. 120-240°С разрушение молекулярной периферии гуминовых кислот;
3. 240-400°С дегидрирование, декарбоксилирование и параллельно последовательные реакции, связанные с началом расщепления центральных ядерных структур;
4. свыше 400°С происходит разрушение наиболее устойчивых структур окислением выделившегося углерода.

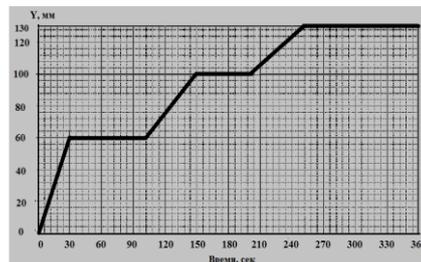
Результаты этих исследований дали нам основание сделать некоторые аппроксимации для нашей задачи.

Путем обобщения найденной информации, было составлено несколько профилей (Рисунок 5), эффективность которых проверялась экспериментально.

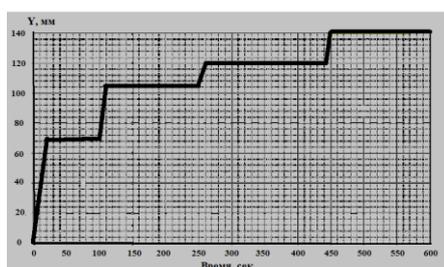
Тестировались двухступенчатый (при 100° С и 700° С) длительностью 220 сек., трехступенчатый (при 80, 400 и 600° С) длительностью 360 сек. и четырехступенчатый (80° С _350° С _450° С _550° С) длительностью 600 сек. профили нагрева.



а)



б)



в)

Рисунок 5. Профили нагрева (а – двухступенчатый, б – трехступенчатый, в – четырехступенчатый). Каждая ступень соответствует нагреву до заданной температуры

¹⁰Шапченкова О.А., Анискина А.А., Лоскутов С.Р. Термический анализ органического вещества мерзлотных почв (Среднесибирское плоскогорье)// Почвоведение, 2011, №4, С. 439-448;

Эксперимент проводили с использованием стандарта реальных ГВ, производство фирмы ROTH, Art.7824.1, Carl Roth GmbH+CoKarlsruhe. Критерием служил максимальный аналитический сигнал. Несмотря на то, что четырехступенчатый профиль нагрева был составлен в соответствии с температурами окисления функциональных групп ГВ, максимальный сигнал был получен при двухступенчатом профиле нагрева. И это вполне обоснованно, т.к. в условиях окситермографического измерения, окисление происходит не только под действием высоких температур, но и в присутствии окислителя - кислорода. В районе 120 с (т.е. второй ступени) расположена трубка выхода в реактор бинарной газовой смеси «аргон-кислород», т.е. в этом месте проба максимально обдувается кислородом в условиях резкого повышения температуры. Этот профиль и применялся в работе.

Раздел 4.3. Поиск оптимальных условий работы окситермографа применительно к определению в воде ОВ с большой молекулярной массой.

Для работы на окситермографе необходимо количественно задать величины тока (I) через дозирующую ВТЭЯ, напряжения (U) на регистрирующей ВТЭЯ и входное давление инертного газа (P). Ток характеризует количество кислорода, которое подаётся из воздуха в инертный газ. Напряжение определяет условия регистрации концентрации кислорода. Величина давления определяет расход бинарной газовой смеси через реактор.

Как уже говорилось, количество кислорода, затраченное на окисление органического вещества, пропорционально площади отрицательного пика (G^T). Величина G^T в единицах ХПК (мгО/л) в соответствии с законом Фарадея автоматически вычисляется по формуле:

$$G^T = \frac{1}{V} \int_{\tau_1}^{\tau_2} \left(\frac{A}{nF} \right) [I_0 - I(t)] dt \quad ,$$

где I_0 – фоновый ионный ток, характеризующий содержание кислорода в бинарной смеси до и после окисления органического вещества, мА; $I(t)$ – ионный ток кислорода в момент t ; τ_1 , τ_2 – моменты времени, характеризующие начало и конец окисления; F – постоянная Фарадея; A/n – электрохимический эквивалент кислорода; V – объем пробы.

Была проведена серия экспериментов, и подобраны наиболее рациональные значения задающихся параметров: $I=0$ мА, $U=300$ мВ, $P=0,4$ бар (этого давления достаточно для создания противотока инертного газа, который препятствует поступлению кислорода из воздуха в реактор). Можно видеть, что оптимальной является ситуация, когда парциальное давление кислорода после высокотемпературного окислительного реактора становится близко к нулевому значению, но не равному нулю. Поскольку инертный газ всегда содержит остаточное значение кислорода, а в техническом аргоне это значение значительно (5 – 20 мг/л), то в нашем случае, как показывает эксперимент, этого остаточного количества кислорода является достаточно. Кроме того, конструкция прибора устроена таким образом, что именно при нулевом значении тока достигается максимальная чувствительность. Это и наблюдается вследствие проделанного эксперимента (Таблица 2). Критерием служила степень близости получаемого аналитического сигнала к значению ХПК введенного (80 мгО/л).

Таблица 2. Условия проведения эксперимента и результаты измерения в этих условиях (ХПК (ПЭГ) = 80 мгО/л)

№ серии	I, мА	U, мВ	Условия и результаты измерения
1	2	300	Стандартные условия определения государственных стандартных образцов (ГСО) ХПК, приготовленных на глюкозе; Аналитический сигнал средний = 24,9±9,4 мгО/л
2	2	400	Изменили условия работы регистрирующей ячейки, тем самым повысили количество выводящегося из работы остаточного кислорода; Аналитический сигнал средний = 27,5±9,8 мгО/л
3	1	300	Изменили условия дозирования кислорода, поступающего из воздуха; уменьшили концентрацию кислорода; Аналитический сигнал средний = 32,5±7,8 мгО/л
4	-1	300	Изначально в бинарной смеси «кислород-аргон» присутствует кислород, и исследователь может контролировать количество кислорода в смеси, задавая величину тока. Если задать величину тока положительную, то дозирующая система прибора увеличивает количество кислорода относительно изначального количества кислорода в газовой смеси, если отрицательную, то – уменьшает; Аналитический сигнал средний = 45,2±7,8 мгО/л
5	-2	300	Еще уменьшили концентрацию кислорода, поступающего из воздуха; Аналитический сигнал средний = 43,6±9,3 мгО/л
6	-2	800	Изменили условия работы регистрирующей ячейки, тем самым повысили количество выводящегося из работы остаточного кислорода, это максимально возможная величина напряжения; Аналитический сигнал средний = 58,7±8,1 мгО/л
7	-3	300	Еще уменьшили концентрацию кислорода в бинарной газовой смеси; эти условия оказались за пределами регистрации прибора
8	0	300	Изменили условия дозирования кислорода, поступающего из воздуха; оставили ту концентрацию кислорода в смеси, которая была изначально; Аналитический сигнал средний = 76,4±7,0 мгО/л

Раздел 4.4. Для градуировки определения ХПК методом окситермографии была приготовлена серия растворов ПЭГ молекулярной массы 1500 г/моль и концентрациями, которые в пересчете на единицы ХПК дают значения 20, 50, 80, 100, 120, 130 и 150 мгО/л.

Коэффициенты в уравнении регрессии найдены методом наименьших квадратов и в результате получено уравнение:

$$\text{ХПК} = 1,0173 \cdot \text{ХПК}_{(\text{ан.сиг})} - 4,1941$$

Величина коэфф. корреляции составляет 0,9996. По критерию Фишера ($F_{\text{расч}} < F_{\text{табл}}$), убеждаемся в линейности полученной зависимости. По критерию Стьюдента ($t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$) – в правильности выбранных точек градуировки. По критерию Кохрена ($G_{\text{расч}} < G_{\text{табл}}$) дисперсия однородна.

Для доказательства правильности разработанной методики делались измерения ХПК трех проб природной воды, отобранных в зимний период, и сопоставлялись с результатами анализа, полученными стандартным бихроматным методом определения ХПК. Результаты этого эксперимента можно видеть в таблице 3:

Таблица 3. Результаты измерения ХПК природных водных объектов бихроматным методом и методом окситермографии

ХПК, мгО/л (ПНД Ф 14.1:2.100-97) (n=3, p=0,95)	ХПК, мгО/л, (ме- тодом окситермо- графии) (n=10, p=0,95)
18 ± 4	21 ± 3
34 ± 8	33 ± 3
36 ± 9	28 ± 5

Можно видеть, что в пределах погрешности результаты вполне сопоставимы. Применение t – критерия показало, что результаты, полученные двумя независимыми методами, статистически не различаются. Причем погрешность определения ХПК методом окситермографии в условиях разработанной методики меньше, что свидетельствует о преимуществах данного метода.

Предел обнаружения (ПрО) вещества методом окситермографии в условиях данной методики (профиль 2 ступени 100 и 700 °С, I=0 мА, U=300 мВ, P=0,4 бар),

рассчитанный по формуле $c_{\min} = \frac{3s_0}{S}$ (по рекомендации ИЮПАК, 1975 г.), составляет 2,9 мгО/л.

Сходимость методики равна 0,46, что считаем хорошим результатом, поскольку принято, что для хорошо отработанных методик это значение часто приближается к 0,5¹¹.

Раздел 4.5. Первый эксперимент показал, что при ультрафильтрации происходит увеличение значений ХПК всех растворов, профильтрованных через мембраны.

Явления концентрационной поляризации, когда в пограничном слое около поверхности перегородки накапливается вещество, имеющее наименьшую скорость проницаемости, не происходит, поскольку значения ХПК исходной воды и суммарного ХПК всех фракций равны. В целях доказательства этого, в таблице 4 представлены результаты одного лишь эксперимента, проведенного во время летней межени.

¹¹ Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Из-во МИТХТ. 2014 г., 416 стр.

Таблица 4. Результаты определения ХПК во фракциях волжской воды во время летней межени (n=10)

	ХПК (мгО/л)	ХПК, %
нефильтр	61,2 ± 1,2	
>0,22 мкм	15,2 ± 1,7	24,8
0,22 мкм-50 нм	8,7 ± 2,6	14,2
50 нм-20 нм	6,7 ± 2,9	10,9
20 нм-10 нм	19,5 ± 1,8	31,8
<10 нм	11,1 ± 1,9	18,1
сумма	61,2±1,3	99,8

Аналогичным образом проверялись все остальные результаты.

Раздел 5.5. Чтобы понять природу дополнительного ОВ, было проведено специальное исследование, которое подтверждает, что мембраны вносят некоторое количество органического материала. В соответствии с этим, было сделано заключение, что перед вводом реальной пробы необходимо подготавливать мембраны.

Во избежание поступления в пробу ОВ из материала фильтров (а они изготовлены из смеси ацетатов целлюлозы и ароматического полисульфонамида) проводилась подготовка мембран с помощью ультразвука. Взяв за основу методику подготовки мембран¹², проводилось дополнительное исследование ее достаточности. Известно, что ультразвук широко используется в качестве метода очистки в силу явления кавитации. Кавитация определяется как образование, рост и сокращение пузырьков, которые образуются при большом давлении на жидкую среду.

При правильно подобранных условиях (частота, температура, продолжительность действия) УЗ-обработки воды способствует окислительной деструкции органических веществ без разрушения самих мембран. В результате эксперимента были подобраны оптимальные условия работы УЗ ванны: частота – 35 Гц, время 30 мин., температура – 25 °С, мощность 90%, рабочее давление ванны – 50 кРа.

ГЛАВА 5. АПРОБАЦИЯ МЕМБРАННО-ОКСИТЕРМОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА НА РЕАЛЬНОМ ВОДНОМ ОБЪЕКТЕ

В разд. 5.1. охарактеризован объект исследования и его особенности.

Объектом исследования является вода реки Волги в районе города Дубны Московской области. Здесь река является нижним бьефом Иваньковского водохранилища. Химический состав речной воды в нижнем бьефе водохранилища напрямую зависит от такового в самом водохранилище. Но особый интерес представляет процесс изменения гидрохимического состава при сбросе воды через плотину Иваньковской ГЭС.

В связи с этим, исследованию изменения гидрохимического состава волжской воды при сбросе уделяется внимание уже довольно продолжительное время, начиная с 2004 года.

¹² Jianxin Li, R.D. Sanderson, E.P. Jacobs. Ultrasonic cleaning of nylon microfiltration membranes fouled by Kraft paper mill effluent/ Journal of Membrane Science 205 (2002) 247–257

На основании подробного анализа временной динамики гидрохимических показателей качества воды в р. Волге в пределах г. Дубны были сделаны следующие основные выводы:

1. Наши исследования подтверждают литературные данные о том, что вода в Ивановском водохранилище содержит высокие содержания органических, биогенных и взвешенных веществ.

2. При прохождении через плотину Ивановской ГЭС содержание многих гидрохимических компонентов увеличиваются.

Для объяснения этого ранее не описанного в литературе явления исследования были продолжены на уровне микрокомпонентного состава.

Пробы волжской воды были отобраны во время весеннего половодья и анализировались на содержание 25 элементов методами ICP-MS и ICP-AES. В нижнем бьефе, сразу после сброса воды из водохранилища, напротив, заметно снижение концентраций многих элементов (Рисунок 6).

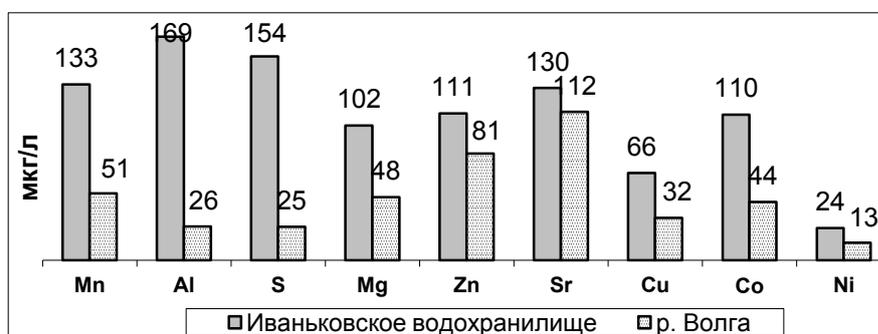


Рисунок 6. Соотношение концентраций некоторых металлов в водохранилище и р. Волге

Чтобы ответить на вопрос, за счет каких процессов происходит это уменьшение, был сделан фракционный состав микроэлементов методом мембранного фракционирования, разработанным в ГЕОХИ РАН д.х.н. Шкиневым В.М.

На графиках видно (Рисунок 7), что после сброса некоторые элементы переходят во взвешенную форму.

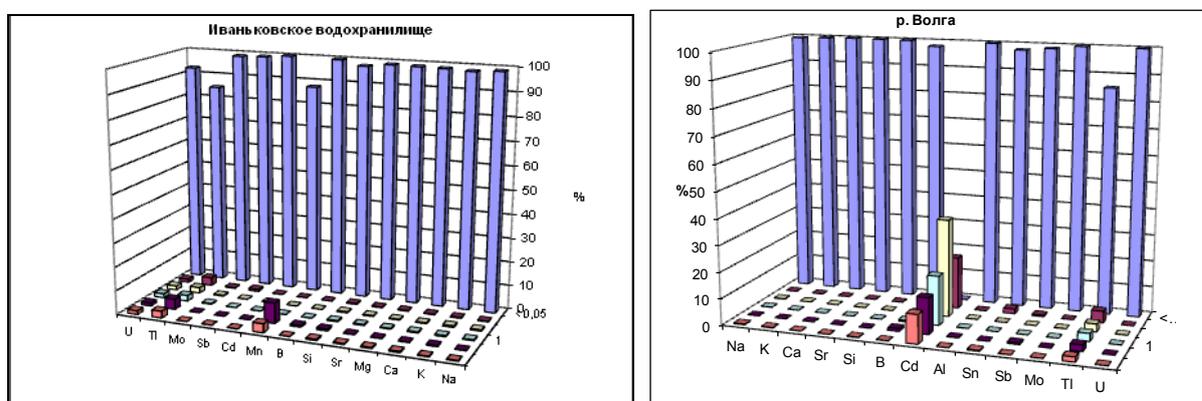


Рисунок 7. Фракционный состав элементов в волжской воде до и после сброса через плотину Ивановской ГЭС

При изменении окислительно-восстановительных условий при прохождении воды через плотину, согласно рН-Eh диаграммам многих элементов, образуются взвешенные формы. Особенно отчетливо это видно на примере кадмия, который в водохранилище находится полностью в растворенном виде, предположительно в форме ионов Cd^{2+} , $CdOH^+$, т.к. согласно диаграмме, до рН~8, Cd^{2+} присутствует в виде двухзарядной частицы. После сброса $Cd(II)$ присутствует во всех взвешенных фракциях вследствие образования нерастворимых оксида CdO и карбоната $CdCO_3$ кадмия. Результаты этого исследования изложены в работе¹³.

Сложно было найти объяснение эффекту уменьшения концентраций других элементов. Мы предположили, что при сбросе происходит возможное соосаждение металлов вместе с коагулировавшимся при сбросе органическим веществом.

Информация о распределении ОВ по фракциям помогла бы объяснить причины происходящего.

В разделе 5.2. представлен комбинированный мембранно-окситермографический метод анализа распределения ОВ по фракциям (Рисунок 8).



Рисунок 8. Схема мембранно-окситермографического метода

Метод состоит из двух последовательных стадий:

1) стадия разделения, которое проводится методом каскадной ультрафильтрации на одноступенчатой установке. Давление при этом составляет не более 3 атм. Используются мембраны с последовательно уменьшающимся размером пор: 0,22 мкм, 500 кДа, 200 кДа, 100 кДа с применением компрессора в качестве источника давления и магнитной мешалки для перемешивания раствора. кДа – это массовая характеристика. Нам необходимо перейти к единицам измерения длины. Условно принимаем, что мембраны объемом пор 500 кДа = 50 нм, 200 кДа = 20 нм, 100 кДа = 10 нм.

Мембраны размером 1 кДа пор весьма близки к обычно декларируемому пределу 10 \AA (1 нм), после которого фильтрат полагается содержащим только растворенное вещество. Но в нашей работе мембраны с размером пор менее 100 кДа не применялись, поскольку давления в 3 атм. оказалось недостаточным.

¹³ Шкинев В.М., Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Роговая И.В., Моржухина С.В., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Армированные трековые мембраны в методах оценки качества природной и питьевой воды / Журнал Аналитической химии, 2008, том 63, № 4, С.362-370

2) стадия количественного определения ОВ в полученных фракциях осуществляется методом окситермографии.

Методика выполнения анализа жидкой пробы заключается в следующем: в кварцевую лодочку помещается проба воды объемом 10 мкл и с помощью устройства ввода лодочки в реактор, осуществляется двухступенчатый нагрев пробы (1 ступень - температура до 100°C, 2 ступень - до 700°C). Нагрев образцов осуществляется в контролируемой бинарной смеси «кислород-аргон». Непрерывно регистрируется изменение содержания кислорода в смеси, выходящей из реактора.

В анализе не используются никакие реагенты за исключением атмосферного кислорода и газа-носителя – аргона (технический аргон с остаточным содержанием кислорода 5-20 мг/л в зависимости от баллона).

В РАЗДЕЛЕ 5.4 обсуждаются результаты исследования распределения ОВ волжской воды по фракциям и его изменение в течение гидрологического года в основные фазы гидрологического режима реки – зимнюю и летнюю межени, в основные фазы весеннего половодья и во время осенней гомотермии¹⁴. Особый интерес представляло исследование изменения этого распределения во время максимального сброса воды из водохранилища через плотину Иваньковской ГЭС во время весеннего половодья. Ниже представленные результаты этого исследования.

По результатам исследования видно, что происходит некоторое изменение фракционного распределения органического вещества во времени. Этот факт говорит о смене преобладания составляющих органического вещества волжской воды: гуминовых и фульвокислот. В наших исследованиях мы можем только лишь оценивать преобладание того или иного фракционного размера ОВ, что в конечном итоге помогает сделать вывод о дальнейшей миграции ОВ в водной среде.

Так, летом (Рисунок 9а) преобладает фракция в интервале 20 нм < 10 нм, а в зимнюю межень, во время питания реки подземными водами (Рисунок 9б) в речной воде доминирует органическое вещество уже большим размером от 20 нм до 50 нм.

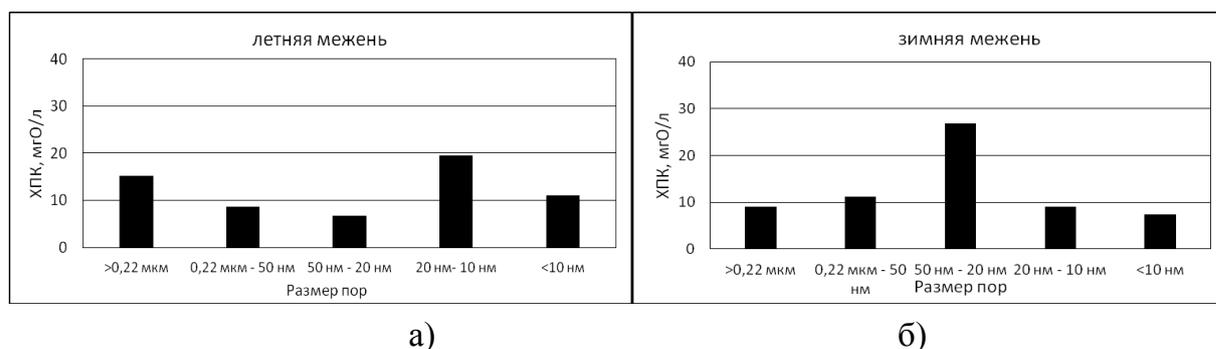


Рисунок 9. Трансформация фракционного распределения органического вещества волжской во время летней (а) и зимней межени (б)

Во время максимального сброса воды пробы были отобраны в двух местах – в Иваньковском водохранилище в непосредственной близости к плотине, и сразу после сброса воды через плотину в реке.

¹⁴ ГОМОТЕРМИЯ (от гомо... и греч. therme — тепло), одинаковая, относительно постоянная температура (и соответственно плотность) по всей толще водоема, благоприятствующая перемешиванию. Гомотермия устанавливается, как правило, осенью. И.И. Дедю, «Экологический энциклопедический словарь», Кишинев, 1989 г.

На графиках (Рисунок 10) представлены результаты этого эксперимента, на основании которого можно утверждать, что трансформация происходит и с органическим веществом речной воды.

Кардинально меняются преобладающие фракции: если в водохранилище доминирует растворимая форма размером до 10 нм, то после сброса доминанта принадлежит взвешенным формам размером более 20 нм. Следовательно, можно предположить, что при дальнейшем продвижении вниз по течению реки, это органическое вещество осядет на дно. Кроме того, этим подтверждается наша гипотеза о осаждении металлов и органического вещества: растворенное органическое вещество подобно многим металлам при сбросе переходит во взвешенную форму, что, вероятно, влечет их совместное осаждение.

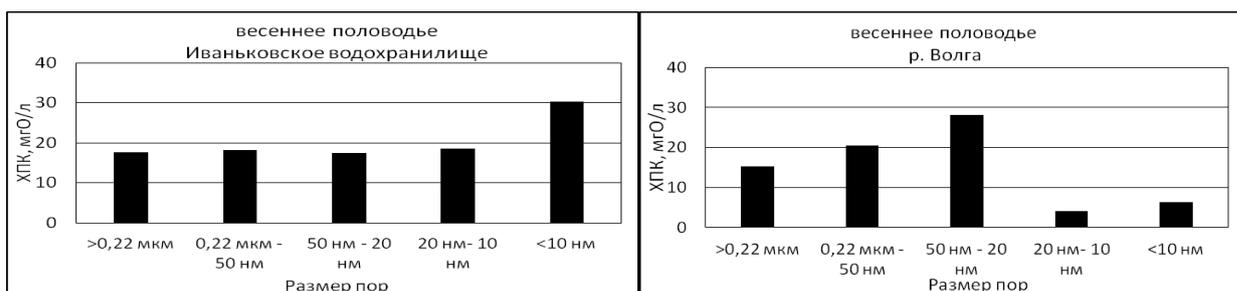


Рисунок 10. Трансформация фракционного распределения органического вещества волжской при сбросе через плотину во время весеннего половодья

Осенью, как и предполагалось, во время осенней гомотермии, происходит равновесие всех фракций с небольшим преобладанием растворенной (Рисунок 11).

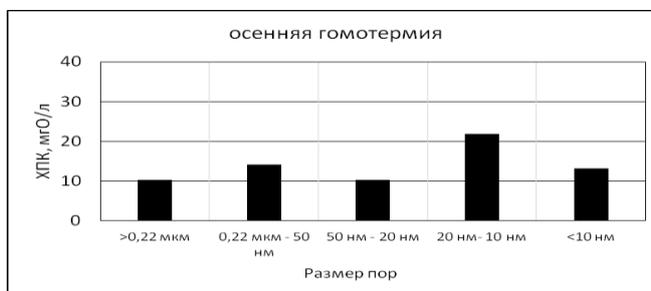


Рисунок 11. Фракционное распределение органического вещества волжской воды осенью

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью исследования являлась разработка и оценка возможности применения нового комбинированного мембранно-окситермографического метода в аналитической химии для решения ряда актуальных задач гидрохимии. По полученным результатам можно заключить, что такая возможность существует. В дальнейшем необходимо совершенствовать и отрабатывать методику анализа, а также формировать базу знаний для правильной интерпретации полученной информации.

ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что для определения интегрального показателя ХПК в природных водах оптимальным является метод окситермографии, основанный на программируемом нагреве и окислении анализируемого образца в потоке бинарной смеси «кислород-инертный газ». Метод позволяет проводить анализ проб малого объема (10 мкл) и определяет показатель окисляемости, аналогичный ХПК в мгО/л;
2. Найдены оптимальные условия количественного определения высокомолекулярных органических веществ методом окситермографии в диапазоне 10-150 мгО/л., с пределом обнаружения 2,9 мгО/л.: двухступенчатый нагрев образца со ступенями 100 и 700 С° и длительностью 220 сек в бинарной газовой смеси «кислорода-аргон» с концентрацией кислорода 5-20 мг/л; подобрано подходящее вещество, в качестве модельного, наиболее соответствующее органическому веществу исследуемой волжской воды;
3. Разработан метод исследования распределения органических веществ природной воды по фракциям, основанный на мембранной фильтрации с последующим количественным определением органических веществ в каждой фракции методом окситермографии;
4. Для устранения влияния органического вещества мембраны на процесс фракционирования предложена процедура предварительной подготовки мембран с использованием ультразвука и контроля органического вещества методом окситермографии;
5. В зависимости от смены физико-химических условий окружающей среды в течение гидрологического года происходит изменение во фракционном распределении ОВ природных вод;
6. Установлено, что во время весеннего половодья при сбросе речной воды из водохранилища через плотину растворенное органическое вещество подобно многим металлам переходит во взвешенную форму, что, по-видимому, ведет к их совместному осаждению.

Результаты исследований опубликованы в журналах, входящих в перечень ВАК:

1. Роговая И. В., Моржухина С.В., Джамалов Р.Г., Осмачко М. П. Изменение качества волжской воды в нижнем бьефе Ивановского гидроузла (в пределах г. Дубны) / Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геоэкология. 2008, № 1 С. 39-48

2. Шкинев В.М., Трофимов Д.А., Данилова Т.В., Роговая И.В., Моржухина С.В., Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Армированные трековые мембраны в методах оценки качества природной и питьевой воды / Журнал Аналитической химии, 2008, том 63, № 4, С.362-370

3. Круглова А.А., Зуев Б.К., Роговая И.В., Филоненко В.Г. Определение труднолетучих соединений в бензинах различных марок методом окситермографии и возможность идентификации поставщиков бензина/ Журнал «Химическая физика и мезоскопия», том 14, № 3, 2012 г., С. 457-461

4. Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Володин В.Д., Травкина А.В., Роговая И.В., Денисова Е.А., Моходоева О.Б. Метод окситермографии и его применения для исследования влияния загрязнения органических выбросов автомобильного транспорта вблизи трасс с интенсивным движением / Экология урбанизированных территорий, №4, 2013, С. 86-93

5. Зуев Б.К., Моржухина С.В., Полотнянко Н.А., Воробьева М.Ю., Сараева А.Е., Роговая И.В., Оленин А.Ю., Коротков А.С., Ягов В.В., Филоненко В.Г. Экспериментальный стенд на основе метода окситермографии для исследования сорбционной емкости пористых термоустойчивых сорбентов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16. № 1. с. 52-58

6. Роговая И.В., Зуев Б.К., Титова Т.В., Моржухина С.В., Сараева А.Е., Филоненко В.Г. Оптимизация условий определения органического вещества в воде «безреагентным» методом окситермографии и его применение для анализа природной воды / Журнал Аналитической химии, № 10, 2016, с. 1069-1074

7. Роговая И.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К. Комбинированный мембранно-окситермографический метод в решении геохимических задач миграции вещества природных вод / Geochemistry, № 13, 2016 (принято в печать)

В других изданиях, включая сборники и материалы конференций

1. Зуев Б.К., Моржухина С.В., Роговая И.В., Титова Т.В. Окситермография – новый метод исследования вещества и его применение в учебном процессе и научных исследованиях / Вестник Международного университета природы, общества и человека "Дубна", №2 (30), 2014 г., С. 31-33

2. Роговая И.В., Моржухина С.В., Шкинев В.М., Данилова Т.В., Трофимов Д.А., Ходаковский И.Л. Эколого-геохимические исследования форм нахождения тяжелых металлов в системе «верхний бьеф - нижний бьеф» Ивановского водохранилища (г. Дубна) / Сборник трудов сотрудников кафедры химии, новых технологий и материалов, Выпуск 1, 2014 г., С.147-166

3. Роговая И.В. Разработка методики определения фракционного состава органического вещества с целью оценки биодоступности загрязняющих компонентов в природном водоеме/ X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды ЭКОАНАЛИТИКА-2016, г. Углич, 2016 г., С. 142

Диссертационная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант: № 16-33-00864)

Благодарности

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Зуеву Борису Константиновичу за наставления в научной деятельности. Автор также считает своим долгом выразить искреннюю признательность к.х.н., доценту Моржухиной Светлане Владимировне, д.х.н. Шкиневу Валерию Михайловичу, к.г.-м.н. Покровскому Олегу Сергеевичу за совместную научную работу, в результате выполнения которой автор получил опыт ведения исследовательской деятельности.