

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ ОРДЕНА ЛЕНИНА И ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. В.И. ВЕРНАДСКОГО РАН

ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ
«УНИВЕРСИТЕТ «ДУБНА»

На правах рукописи

Роговая Ирина Валерьевна

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

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.т.н., профессор Зуев Б.К.

Москва - 2016

Оглавление

Список сокращений.....	5
Введение	6
<u>Литературный обзор</u>	
Глава 1. Обзор методов исследования распределения ОВ в природных водах по фракциям.....	17
1.1. Методы разделения высокомолекулярных ОВ.....	17
1.2. Методы определения количественного содержания ОВ.....	22
Глава 2. Методы определения интегральных показателей содержания ОВ.....	24
2.1. Методы определения общего органического углерода (ООУ).....	25
2.1.1. Методы высокотемпературного сжигания.....	25
2.1.2. Другие методы определения ООУ.....	26
2.2. Методы определения интегральных показателей БПК, ПО, ХПК.....	27
2.3. Показатель ХПК и методы его определения.....	28
2.3.1. Иодатный метод определения ХПК.....	28
2.3.2. Классический метод (метод кипячения с обратным холодильником).....	29
2.3.3. Полумикрометод (бихроматный метод).....	30
2.3.4. Другие методы дискретного анализа.....	31
2.2.5. Методы на основе проточно-инжекционного анализа.....	32
Глава 3. Метод окситермографии.....	36
3.1. Принцип метода окитермографии.....	36
3.2. Газовая схема работы окситермографической устаенówki.....	38
3.3. Оценка минимального количества кислорода, которое может быть зарегистрировано.....	45

3.4. Вычисление необходимого количества кислорода в бинарной смеси «кислород-инертный газ» для полного окисления ОВ в анализируемой пробе.....	46
3.5. Примеры исследований, выполненных с применением окситермографа.....	47

Экспериментальная часть

Глава 4. Разработка термоокислительной методики определения высокомолекулярных ОВ методом окситермографии	52
4.1. Выбор модельного вещества.....	52
4.1.1. Доказательство полноты окисления ОВ большой молекулярной массы в условиях окситермографического определения.....	62
4.1.2. Обоснование выбора молекулярной массы ПЭГ в качестве модельного вещества гуминовых веществ волжской воды в исследуемом районе.....	66
4.2. Выбор режима окисления (профиля введения пробы в высокотемпературный реактор).....	68
4.3. Выбор условий работы окситермографа в рамках разрабатываемой методики.....	73
4.4. Проверка правильности подобранной методики (сравнения полученных результатов со стандартными методами).....	76
4.5. Методические особенности проведения мембранной фильтрации для исследования распределения ОВ по фракциям.....	79
Глава 5. Апробация предлагаемого мембранно-окситермографического метода на реальном природном водном объекте	86
5.1. Характеристика объекта исследования и его особенностей.....	86
5.2. Стенд комбинированной мембранно-окситермографического метода исследования распределения ОВ по фракциям.....	93
5.3. Методика и материалы.....	94

5.4. Изменение распределения органических веществ в волжской воде по фракциям в течение гидрологического года и при сбросе через плотину Иваньковской ГЭС.....	95
Выводы.....	98
Заключение.....	99
Список литературы.....	101
Приложения 1, 2.....	114

Список сокращений

- ФС – фракционный состав
- ОВ – органическое вещество
- ГК – гуминовые вещества
- ФК - фульвокислоты
- ХПК – химическое потребление кислорода
- БПК₅ – потребление кислорода при биохимическом окислении за 5 суток
- ОУ – общий органический углерод
- РОУ – растворимый органический углерод
- НУ – неорганический углерод
- ТЭЯ – твердоэлектролитическая ячейка
- УФ – ультрафильтрация
- ТОС – total organic carbon (англ).
- ТС – total carbon (англ).
- АЭС-ИСП - атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой
- ГИА - методы, основанные на проточно-инжекционном анализе
- COD - chemical oxygen demand (англ.)
- C_{орг}- углерод органический
- ОУ – общий органический углерод
- РОУ – растворенный органический углерод
- ГЭС – гидроэлектростанция
- ПЭГ – полиэтиленгликоль
- ММ – молекулярная масса
- ГСО – государственный стандартный образец
- ПрО – предел обнаружения
- УЗ – ультразвук
- НОММ - номинально определенная молекулярная масса

Введение

«Всякий научный прогресс есть прогресс в методе»

L. Pasteur

Актуальность работы. По словам Ю.А. Золотова [1], начиная с 70-х гг. 20 века аналитическая химия объектов окружающей среды переживает период бурного развития, что отражается в постоянно растущем количестве научных публикаций, посвященных вопросам анализа объектов окружающей среды. Цитируя известного гидрохимика Алекина О.А. [2], решение многих экологических и геохимических вопросов ставит задачи именно перед аналитической химией. Следовательно, для расширения знания человека об окружающем мире и происходящих процессах в природе, необходимы все более совершенные средства познания, т.е. методы и приборы химического анализа.

Актуальность данной работы обусловлена тем, что для достоверной экологической оценки состояния природного водного объекта нужна информация о формах нахождения загрязняющих веществ: тяжелых металлов (ТМ) [3, 75], органических веществ (ОВ) [4], а также распределении органического вещества и связанных с ним металлов по фракциям [5]. Такие данные могут дать ответ на вопрос о вещественном составе вод, о биодоступности металлов, а также понять химизм миграции ОВ и ТМ в природной среде. В связи с этим, необходимо разработать метод, который позволяет получать информацию о фракционном распределении ОВ.

Также актуальна проблема определения концентрации трудно окисляемых высокомолекулярных ОВ, содержащихся в природных водах. В работе тщательно обоснована перспективность применения для этих целей нового метода окситермографии, позволяющего количественно определять содержания этих соединений, выраженные в единицах окисляемости ХПК (мгО/л) и обладающего рядом преимуществ по сравнению с используемыми стандартными методами, в том числе, более высокими метрологическими характеристиками.

Новый мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ по фракциям, предложенный в данной работе, представляет собой комбинацию двух методов: ультрафильтрации для разделения ОВ на фракции и метода окситермографии для количественного определения ОВ в полученных фракциях. Также в работе 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.

Целью работы являлась разработка комбинированного мембранно-окситермографического метода исследования распределения ОВ по фракциям.

В результате достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Проведен сравнительный анализ существующих методов исследования распределения ОВ по фракциям;
2. Разработан комбинированный мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ по фракциям;
3. Разработана термоокислительная методика количественного определения трудноокисляемых высокомолекулярных ОВ;
4. Оценено изменение распределения ОВ волжской воды по фракциям в течение гидрологического года, а также при сбросе воды из водохранилища через плотину Иваньковской 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 для получения экологической информации о биодоступности вещества. Метод окситермографии требует малого объема пробы и обладает экспрессностью. Благодаря использованию метода окситермографии, впервые удалось определять показатель ХПК в малых объемах 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 Иваньковского гидроузла, включая распределение по фракциям микроэлементов и органических веществ.

Практическая ценность работы

Данное исследование способствовало развитию метода окситермографии, позволяющего определять показатель ХПК, который является одним из показателей, широко определяемых 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.

Наличие тех или иных фракций определяет процессы переноса вещества, как органического, так и минерального. Знание этих процессов важно для установления фундаментальных закономерностей миграции вещества в планетарном масштабе, а также при принятии практических решений в использовании природных вод.

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 Иваньковской ГЭС.

Проведены исследования фракционного распределения ОВ в основные фазы гидрологического режима реки. Сделана оценка его изменения при сбросе воды через плотину Иваньковской 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 «Окситермография 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 спектроэлектрохимических методов анализа веществ», 2010 г.;
6. Проект «Разработка спектроэлектрохимических 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 окситермографии 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.

Апробация работы и публикации

Автор является участником 38 конференций, конгрессов и выставок (включая международные). Наиболее значимые перечислены ниже:

Научно-практический семинар-выставка «ПИТЬЕВАЯ ВОДА – ДОРОГА ЖИЗНИ», 2 июня 2005 г. (г. Дзержинский, 2005 г); Всероссийская конференция аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование» (Ярославль, 2005 г); International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, Moscow, Russia; Международная конференция European Geosciences Union (Вена, Австрия, 2007); VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова; II Всероссийский симпозиум (конференция) «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (г. Краснодар 2-7 октября 2011 г.); Всероссийская конференция с международным участием по аналитической спектроскопии, Краснодар, 23–29 сентября 2012 г.; II Съезд аналитиков России (г. Москва, 23-27 сентября 2013 г.), IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», 22-28 июня 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», 2015 г., X Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2016», г. Углич, 2016 г.

По результатам исследований опубликовано 57 работ в виде тезисов докладов, статей и 7 статей в журналах из перечня Высшей Аттестационной Комиссии (ВАК).

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. Геокриология. 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 (принято в печать)

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. Осмачко М.П., Моржухина С.В., Джамалов Р.Г., Роговая И.В. ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО В Р. ВОЛГЕ В ПРЕДЕЛАХ Г. ДУБНЫ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ / Межвузовская научно-практическая конференция преподавателей, студентов, аспирантов и молодых ученых «ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ МОСКОВСКОЙ ОБЛАСТИ» (Дубна, 2 марта 2005 г.);

2. Осмачко М.П., Моржухина С.В., Роговая И.В. Влияние содержания органических веществ в реке Волга на качество питьевой воды / Научная конференция студентов, аспирантов и молодых специалистов, (Дубна 15 - 21 апреля 2005 г.);

3. Осмачко М.П., Моржухина С.В., Роговая И.В., Зуев Б.К. Разработка новых методов оценки качества водных объектов, основанных на определении обобщенных химических и биологических показателей загрязнения / Материалы Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование». Ярославский государственный университет: ЯрГУ, 15-18 ноября 2005 г. – С. 149-150;

4. Osmachko M.P., Rogovaya I.V., Danilova T.V., Trifonov D.A., Shkineva E.A., Karandashev V.K. Laminated track membranes for estimation of water quality of Volga river and drinking-water of Dubna city / International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, 25-30 June, Moscow, Russia. Booc Abstracts.p.351-352;

5. Гладышев П.П., Зуев Б.К., Моржухина С.В., Роговая И.В., Осмачко М.П., Хозяинов М.С. Новые методы оценки качества водных объектов, основанные на определении обобщенных и интегральных показателей загрязнения / Конференции «Современные аспекты экологии и экологического образования», г. Астрахань, 2006 г.;

6. Роговая И.В., Воробьева М.Ю. Окситермография – новый метод определения органических веществ в природных водах / VIII Всероссийский молодежный форум по проблемам культурного наследия, экологии и безопасности жизнедеятельности «ЮНЭКО-2010», Москва-Непецино, 2010 г.;

7. Роговая И.В., Воробьева М.Ю., Зуев Б.К., Моржухина С.В. Применение метода окситермографии в решении задач экологической гидрохимии / VIII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2011», посвященная 300-летию со дня рождения М.В. Ломоносова;

8. Роговая И.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К., Шкинев В.М. Мембранно-окситермографический метод определения органических веществ в природных водах / III Всероссийский симпозиум (конференция) «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием г. Краснодар 2-7 октября 2011 г. С.78;

9. Роговая И.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К. Новый гибридный мембранно-окситермографический метод в гидрохимической оценке природных вод / Материалы II Съезда аналитиков России, 23-27 сентября 2013 г.;

10. Роговая И.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К. ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСА АНАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРИ ПРОХОЖДЕНИИ ВОЛЖСКОЙ ВОДЫ ЧЕРЕЗ ПЛОТИНУ ИВАНЬКОВСКОЙ ГЭС / Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», 22-28 июня 2014, С. 192а;

11. Роговая И.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К., Шкинев В.М. Определение фракционного состава органических веществ для экологической оценки качества водоема / Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», 22-28 июня 2014, С. 193;

12. 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

13. 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

14. Роговая И.В. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА ПРИРОДНЫХ ВОД / Сборник молодых ученых ГЕОХИ РАН, 2014 г., С. 31-32

15. 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 стр. 31-33

15. Сараева А.Е., Колмыкова Л.И., Коробова Е.М., Зуев Б.К., Роговая И.В. Определение органического вещества в воде (ХПК) «безреагентным» методом окситермографии и его применение для анализа природной воды / Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды ЭКОАНАЛИТИКА-2016, Углич, 2016 г., С. 156

16. 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)*

Литературный обзор

Глава 1. Обзор методов исследования распределения органических веществ в природных водах по фракциям

Определение распределения ОВ природных вод по фракциям представляет собой две последовательные задачи:

- разделение на фракции;
- количественное определение вещества во фракциях.

1.1. Методы разделения высокомолекулярных ОВ

Чаще всего для разделения органических веществ применяется метод гель-проникающей хроматографии (гель-фильтрации), в котором в основном определяются молекулярно-массовые распределения. А. Познер был первым, кто применил данный метод в 1963 г. [76]. Данный метод основан на разделении веществ при помощи гелей, в зависимости от различий в размере молекул. Принцип, лежащий в основе метода гель-фильтрации, прост. Хроматографическую колонку заполняют набухшим гелем или пористыми стеклянными шариками и уравнивают с помощью соответствующего растворителя. Крупные молекулы, не проникающие в поры сита, проходят между частицами геля, в то время как небольшие молекулы «застревают» в них и движутся с меньшей скоростью. Три стадии такого разделения схематически изображены на Рисунке 1.

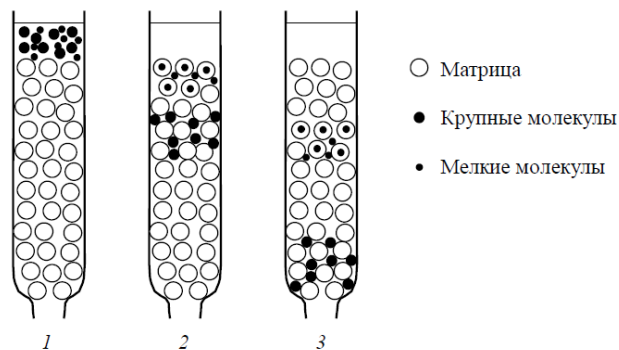


Рисунок 1. Разделение веществ методом гель-фильтрации:

1 – момент внесения смеси на колонку; 2 – начало фракционирования; 3 – начало выхода из колонки фракции наиболее крупных молекул

Для гель-фильтрации чаще всего применяют гели на основе декстрана (сефадекс).

Гели, используемые для хроматографии, имеют разный размер пор, что позволяет делить вещества в широком диапазоне молекулярных масс ($1 \cdot 10^3$ — $1 \cdot 10^6$ дальтон). При прохождении через колонку геля смеси молекул разного размера крупные молекулы движутся быстрее, чем мелкие, так как последние за счет проникновения в пористые гранулы геля проходят более длинный путь. В конечном итоге компоненты смеси элюируются с колонки, наполненной гранулами геля, в порядке уменьшения их молекулярной массы [6].

Однако д.б.н. Трубецким О.А. [7] отмечено, что для высокомолекулярных полимеров применимость этих методов ограничивается временем установления равновесия и склонностью полимеров к набуханию, затрудняющему экстрагирование. Поэтому результаты анализа одного и того же образца ГВ при различных хроматографических условиях (рН и ионная сила подвижной фазы и образца, тип геля, высокое или низкое давление в колонке, ионный состав элюирующего буфера и образца, концентрация образца и т.д.) часто противоречивы, а иногда взаимоисключающи.

В силу полиэлектролитных свойств гумусовых кислот, в процессе гель-хроматографического фракционирования возникают неэкслюзионные эффекты, которые вызывают существенные мешающие факторы: сверхэкслюзии и специфической адсорбции. Эти процессы обусловлены взаимодействием аналита с гелем. Влияние этих эффектов на вид гель-хроматограммы полиэлектролитов показано на Рисунке 2.

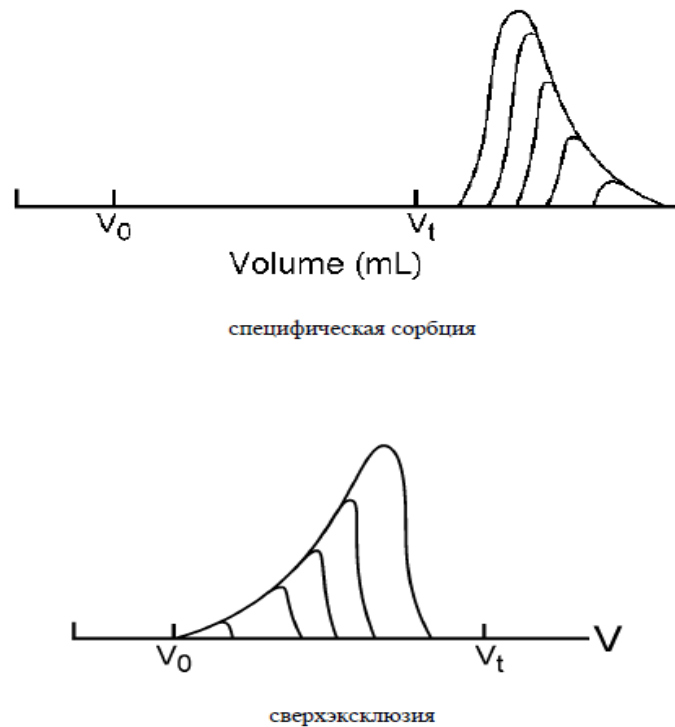


Рисунок 2. Влияние неэкслюзионных эффектов на гель-хроматограмму полиэлектролитов

Как видно из рисунка, неэкслюзионные эффекты существенно влияют на вид хроматограмм. Они становятся несимметричными. При специфической адсорбции задний фронт хроматограммы размыт, так как сорбируемый на геле аналит медленно вымывается из колонки. Для эффекта сверхэкслюзии наблюдается прямо противоположная картина.

Гидрофильные гели (декстрановые, полиметакрилатные) содержат остаточные количества карбоксильных групп, ионизация которых приводит к образованию отрицательного заряда на частицах геля. Вследствие этого полианион гумусовых кислот исключается из-за более сильной ионной

эксклюзии. В результате объем элюирования анализируемого вещества намного меньше, чем был бы в отсутствие данного эффекта, что приводит к завышению определяемого значения молекулярной массы (ММ). Если аналит высоко заряжен, то объем элюирования может быть равен мертвому объему колонки. Специфическая адсорбция возникает в результате образования гидрофобных или водородных связей между аналитом и матрицей геля. Как следствие, объем элюирования аналита существенно возрастает и может превысить общий объем колонки. Это приводит к занижению определяемого значения ММ. Для подавления неэксклюзионных эффектов в ГПХ синтетических полиэлектролитов прибегают к модификации элюента. Эффекты сверхэксклюзии устраняют путем повышения ионной силы и подбора оптимального рН [8].

Также недостатками этих методов являются их продолжительность, требовательность в химических реактивах (иногда дорогостоящих).

Разработке методики исследования распределения ОВ по фракциям, в частности гуминовых веществ методом гель-проникающей хроматографии посвящено множество работ.

Есть примеры применения метода капиллярного электрофореза [7], основанного на разделении макромолекул по таким важнейшим параметрам как электрический заряд, размер (или молекулярная масса) и пространственная конфигурация. Рядом исследователей (Кононовой М.М., Кауричевым И.С., Степановым В.В., Пахомовым А.Н., Каспаровым СВ., Тихомировым Ф.А., Курветто Н. (Curvetto), Ориоли Г. (Orioli), Клокинг Р. (Klocking), Гонзалезом Н. (Gonzales) и др.) была показана принципиальная возможность электрофоретического разделения ГВ по заряду. Но эти работы носят исследовательский характер и стандартизированные методики отсутствуют.

Также предпринимались попытки анализа результатов эксклюзивной хроматографии с помощью электрофореза, однако попытки обнаружить взаимосвязь между хроматографическим профилем и электрофоретическими зонами ГК или ФК были безуспешны [7].

Ряд исследователей (Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А., O.S. Pokrovsky, J. Schott, Алехин Ю.В., Ильина С.М. и др.) изучают распределение ОВ природных вод по фракциям в геохимических целях в связи со способностью большинства микроэлементов образовывать миграционные формы с органическим веществом. Как правило, они разделяют вещества по фракциям методами ультрафильтрации (УФ) или диализа с последующим определением органического углерода ($C_{\text{орг}}$) [9, 77, 78].

Фильтрация как метод разделения твердых частиц и раствора известен с давних времен. Обычная фильтрация позволяет отделить от жидкости частицы с размером более 10 мкм. Для процесса фильтрации используют давление до 2 атм. Метод ультрафильтрации позволяет отделять частицы размером $5 \cdot 10^{-7} \leq d \leq 10^{-5}$ см. для процесса необходимо избыточное давление от 2 до 10 атм. Ультрафильтрация позволяет отделять коллоидные растворы и растворы высокомолекулярных соединений, для которых мембрана непроницаема, от электролитов [10].

Метод диализа основан на разной скорости диффузии веществ через мембрану под действием концентрационного градиента. При диализе молекулы растворенного вещества проходят через мембрану, а коллоидные частицы, неспособные диализировать (проникать через мембрану), остаются за ней в виде очищенного коллоидного раствора [11].

Разделение методом диализа достаточно продолжительное. Электродиализ (метод, использующий разность электрических потенциалов по обе стороны мембраны) позволяет ускорить разделение [10].

Выбор метода разделения подбирается в зависимости от поставленной задачи и природы исследуемого вещества.

1.2. Методы определения количественного содержания ОВ

Методы определения количественного содержания органического вещества рассмотрим подробнее, попробуем провести их сравнительную характеристику и определимся с методом, который наиболее подходит для достижения поставленной цели.

Определение количественного содержания органического вещества в природной воде представляет собой весьма непростую задачу. Причиной всему этому является постепенное изменение химического состава разлагающихся в воде органических веществ. Дополнительная трудность заключается в том, что природные процессы окисления очень трудно воспроизвести в лабораторных условиях.

Как правило, для идентификации и определения содержания органических веществ в воде используются методы газовой и жидкостной хроматографии, обеспечивающие необходимую избирательность и чувствительность. Однако их использование сопряжено с рядом трудностей, связанных с высокой стоимостью оборудования и пробоподготовки образцов, а также с высокими требованиями к квалификации персонала.

Кроме того, 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 и достоверной информации о состоянии вод. Немаловажным является стоимость и трудоемкость одновременного определения большого количества органических соединений.

Поэтому предлагается альтернатива, заключающаяся в определении интегральных показателей (таких как биохимическое (БПК) и химическое потребление кислорода (ХПК), перманганатная окисляемость (ПО), а также общий органический углерод (ОУ) и растворенный органический углерод (РОУ)). Эти показатели позволяют исследователю дать оценку уровней содержания

органического материала в изучаемом объекте [12]. Кроме того, в большинстве случаев интегральные показатели качества воды несут достаточно информации.

Интегральный показатель — выраженная в пересчете на стандартное вещество приблизительная оценка суммарного содержания группы однотипных веществ, присутствующих в исследуемом объекте и формирующих обобщенный аналитический сигнал [79].

Как говорилось выше, многие исследователи определяют интегральный показатель $S_{\text{орг}}$ во фракциях, полученных методами ультрафильтрации или диализа. Однако считается¹, что показатели окисляемости химического потребления кислорода (ХПК), перманганатной окисляемости (ПО) и биохимического потребления кислорода (БПК) дают больше информации для экологической оценки состояния водоема, нежели $S_{\text{орг}}$. Показатели ХПК, ПО и БПК позволяют судить о необходимых затратах кислорода на утилизацию загрязняющих веществ, поступающих в природную водную среду. Другими словами — значения ПО, БПК, ХПК характеризуют потенциальные потребности в кислороде водной среды, в которой находятся органические вещества. При оценке воздействия сточных вод на природные водоемы необходимы эти показатели для того, чтобы сопоставить потребности в кислороде и типичные возможности экосистемы водоема восполнять потери кислорода и, таким образом, прогнозировать последствия загрязнения.

Также данное предположение подтверждают результаты исследований

Таким образом, мы убедились в целесообразности определения в экологических целях интегральных показателей содержания ОВ в природных водах нежели органического углерода.

¹ 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.

Рассмотрим ниже методы, позволяющие определить интегральные показатели.

Глава 2. Методы определения интегральных показателей содержания органических веществ

Как было замечено ранее, в литературе наиболее часто встречается способ оценки содержания ОВ путем измерения присутствующего в пробе общего органического углерода (ООУ) (в англоязычной литературе ТОС – total organic carbon).

Величина ООУ является частью общего углерода (ОУ). В ней, в свою очередь, выделяют целый ряд составляющих, которые можно анализировать по отдельности в зависимости от задачи. В таблице 1 представлены способы определения различных величин.

Таблица 1. Составляющие ТС [80]

Составляющая углерода	Аббревиатура	Определение
Неорганический углерод	IC	Карбонат, бикарбонат и растворенный CO ₂
Общий органический Углерод	ТОС	Атомы углерода в органических молекулах, связанные ковалентной связью
Отдуваемый органический углерод	РОС	Фракция ТОС, выделенная из водного раствора при пропускании газа в определенных условиях (другое название – летучий органический углерод, англ. VOC)
Неотдуваемый органический углерод	NPOC	Фракция ТОС, не отделяемая при пропускании газа
Растворенный органический Углерод	DOC	Фракция ТОС, не удерживаемая на фильтре с диаметром пор 0,45 мкм
Нерастворенный Органический углерод	NDOC	Фракция ТОС, удерживаемая на фильтре с диаметром пор 0,45 мкм

Для определения содержания органически связанного углерода органические молекулы необходимо разложить на отдельные углеродсодержащие

фрагменты и затем перевести в простые молекулярные формы, которые можно измерить количественно.

2.1. Методы определения общего органического углерода (ООУ)

Существует целый ряд лабораторных модификаций методов определения ООУ. Наиболее распространенные из них сводятся к сухому или мокрому сжиганию пробы воды в присутствии катализаторов и к определению, тем или иным путем, количества образовавшейся двуокиси углерода. Присутствовавший в воде неорганический углерод также подлежит определению и вычитается из общего.

Существует несколько методов преобразования углеродсодержащих веществ в двуокись углерода [13].

2.1.1. Методы высокотемпературного сжигания

Для полного окисления углеродсодержащих веществ до CO_2 и H_2O чаще всего применяют метод каталитического окисления (в присутствии Pt, Cu, Co, Ir, их оксидов или сплавов) в газовой фазе при температурах от 680 °С до 950 °С. Поток жидкости, представляющий собой пробу воды, направляют в реакционную трубку, заполненную катализатором, активирующим окислительно-восстановительный процесс взаимодействия с кислородом. Образовавшуюся двуокись углерода определяют с помощью детектора. Это могут быть спектрофотометрические системы, детекторы по теплопроводности, пламенно-ионизационные детекторы, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), гравиметрия, а также метод кислотно-основного титрования

Основная аналитическая проблема, возникающая при определении содержания ООУ методами высокотемпературного сжигания, связана со сложностями осуществления контроля температуры на этапе окисления, ведущими к ухудшению воспроизводимости результатов. К числу недостатков следует также отнести:

- 1) наличие долговременных эффектов памяти;
- 2) закупорку иглы для пробоотбора при работе с высококонцентрированными солевыми растворами или с пробами, содержащими взвешенные твердые вещества;
- 3) высокий уровень фона, обусловленный высвобождением углерода из катализатора и некоторых других частей системы;
- 4) низкий выход окисленного продукта;
- 5) механические проблемы, вызванные внезапным расширением газового потока при входе в высокотемпературную колонку.

2.1.2. Другие методы определения ООУ

Все вышесказанные проблемы стали причиной появления альтернативных методов окисления, таких как УФ-облучение, окисление персульфатом, хромовой кислотой, гамма-облучение и облучение пучками электронов, а также прямое определение с помощью АЭС-ИСП. Содержание ООУ можно определять и обработкой озоном с образованием гидроксильных радикалов, однако для этого требуется специальный онлайн-прибор, лишь одна разновидность которого присутствует на рынке.

Самая популярная методика заключается в облучении исследуемого раствора в УФ-диапазоне (200-400 нм) для разложения органических веществ с образованием радикалов и дальнейшим детектированием образовавшегося CO_2 . Детектирование проводится измерением электропроводности сенсором. В рамках такого рода систем некоторые ионные соединения, отличные от H^+ и HCO_3^- , могут мешать измерениям электропроводности. Катализаторами выступают такие вещества, как TiO_2 и персульфат, представляющие собой разбавленную суспензию в составе воды. Значение ТОС определяют по разности между величинами электропроводности облученных и необлученных проб.

Метод фоторазложения неприемлем для анализа термостойких неотдуваемых органических соединений. Для решения этой задачи применяют метод «сухого» окисления [81], заключающийся в полном испарении воды из

пробы. Естественно, что такой процесс ведет к потере даже умеренно летучих веществ.

Однако, Sharp [82] пришел к заключению, что методы высокотемпературного сжигания предпочтительней, чем химические, поскольку они проще в реализации и обладают лучшей воспроизводимостью.

2.2. Методы определения интегральных показателей БПК, ПО, ХПК

Показатели БПК, ПО, ХПК основываются на величине, названной окисляемостью. Окисляемость характеризует содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых одним из сильных химических окислителей при определенных условиях. Образующиеся в водоеме и поступающие в него извне органические вещества весьма разнообразны по своей природе и химическим свойствам, в том числе по устойчивости к действию разных окислителей.

Биохимическое потребление кислорода (БПК) определяется как количество кислорода в миллиграммах, необходимое для окисления находящихся в 1 литре воды органических веществ в аэробных условиях в результате проходящих в воде биологических процессов [14].

Недостатки метода определения БПК следующие: длительность анализа, неадекватность результатов анализа состоянию системы водоема из-за повышения скорости биоокисления, эффекты влияния ингибиторов процесса нитрификации на те или иные окислительно-восстановительные процессы в системе. Кроме того, некоторые органические соединения (такие как замещенные ароматические углеводороды) биохимически не окисляются, поскольку в природе нет бактерий, которые могли бы их окислить. Следовательно, показатель БПК рассматриваться в работе не будет.

Применявшийся раньше метод перманганатного окисления (ПО) (метод Кубеля) совершенно не пригоден для природных вод. Перманганат - недостаточно сильный окислитель: окисление органических веществ проходит неполно и многие из них совсем не окисляются. Показатель ХПК разберем более подробно.

2.3. Показатель ХПК и методы его определения

Теоретическим значением ХПК называют количество кислорода (или окислителя в расчете на кислород) в мг/л, необходимое для полного окисления содержащихся в пробе органических веществ, при котором углерод, водород, сера, фосфор и другие элементы (кроме азота), если они присутствуют в органическом веществе, окисляются до CO_2 , H_2O , P_2O_5 , SO_3 , а азот превращается в аммонийную соль. При этом кислород, входивший в состав окисляемых органических веществ, участвует в процессе окисления, а водород этих соединений отдает по 3 атома на каждый атом азота при образовании аммонийной соли [15].

На практике применяются различные методы определения ХПК в пробах воды. Кратко их охарактеризуем.

2.3.1. Иодатный метод определения ХПК

Исторически первым методом определения ХПК был иодатный метод, предложенный Н.А. Базякиной в 1948 г. для оценки суммарного содержания органических веществ в пробе. Эффективность окисления органических веществ иодат-ионом достаточно высока, однако этот метод не лишен недостатков. Для проведения анализа необходимо использовать точную навеску иодата калия, а в ходе анализа необходимо с высокой точностью поддерживать температуру реакционной смеси во избежание разложения иодата калия. Метод обладает низкой чувствительностью, поэтому при анализе чистых вод необходимо прибегать к упариванию больших объемов воды, при этом летучие органические вещества теряются [15].

2.3.2. Классический метод (метод кипячения с обратным холодильником)

Пробу помещают в колбу и соединяют с обратным холодильником. Затем проводят окисление взаимодействием окислителя с пробой воды. Самым подходящим окислителем в настоящее время считается бихромат калия, однако в этом качестве могут выступать и некоторые другие вещества (например, персульфат, Се (IV)). Для оптимизации скорости и точности метода есть сразу несколько решений. Так, увеличение скорости реакции достигается применением катализатора. Доказано, что добавление сульфата серебра существенно сокращает длительность периода, необходимого для полного окисления ОВ. Что до точности метода, то наличие в пробах воды неорганических веществ, которые могут быть окислены бихроматом (в основном хлоридов), может привести к получению завышенных значений ХПК. Доказано, что добавление HgSO_4 помогает устранить негативное влияние хлоридов, поскольку ртуть образует с этим анионом очень стабильные комплексы.

Для увеличения окислительной способности бихромата добавляют определенный объем серной кислоты. Далее следует этап кипячения, длящийся, как правило, 2 ч. После охлаждения смеси и промывки холодильника дистиллированной водой невосстановленный бихромат титруют железистым сульфатом аммония с ферроинсульфатом в качестве индикатора. Конечную точку титрования определяют по изменению окраски индикатора с сине-зеленой на красновато-коричневую. Значение ХПК (в $\text{мгO}_2/\text{л}$) рассчитывают по следующему соотношению:

$$\text{ХПК} = \frac{(a-b) \cdot c \cdot f \cdot 8000}{V_{\text{пр}}}$$

где a - объем титрующего раствора, израсходованного на титрование холостой пробы, мл; b – объем титрующего раствора, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл; c – нормальность титрующего раствора, экв/л; f – коэффициент корреляции титрующего раствора; 8000 – эквивалентный вес O_2 , выраженный в $\text{мг O}_2/\text{экв}$; $V_{\text{пр}}$ – объем анализируемой пробы воды, мл.

2.3.3. Полумикрометод (бихроматный метод)

Принцип у этого метода тот же, что и у описанного ранее классического метода кипячения с обратным холодильником. В данном случае используют различные культуральные пробирки, закрытые крышками из фторопласта. Пробы и обозначенные выше четыре реагента помещают в пробирки. Кроме того, готовят холостые растворы (реагенты с дистиллированной водой). Все пробирки устанавливают в блок нагревания или в печь при 150 °С на 2 ч. По истечении этого времени невосстановленный избыток бихромата титруют стандартным раствором железистого сульфата аммония в присутствии ферроина в качестве индикатора.

Метод кипячения в закрытых пробирках эффективнее классического при окислении летучих ОВ, поскольку контакт последних с окислителем не столь продолжителен. Кроме того, закрытый метод более экономичен, поскольку для анализа требуется лишь 2 мл пробы, а общий объем смеси составляет 5 мл. Это означает, что количество пробы и реагентов в 20 раз ниже того количества, что необходимо для реализации метода кипячения с обратным холодильником. Кроме того, метод обеспечивает лучшую защиту от возможного загрязнения и позволяет проводить одновременное определение большого количества проб (например, при использовании печи за 2 ч можно провести разложение 40-50 проб).

Предложено множество вариаций полумикрометода. Так, титрование можно заменить спектрофотометрическим определением хрома (IV) [83] – так называемым калориметрическим методом закрытого кипячения. По завершении этапа разложения ОВ взвешенным твердым частицам дают осесть перед измерением величин поглощения. Так можно ослабить помехи, связанные с мутностью пробы, возникающей из-за присутствия в ней неорганических веществ. После их удаления измеряют сигнал поглощения на волне 445 или 600 нм и, наконец, рассчитывают концентрацию образующихся при восстановлении невосстановленного бихромата или хрома (III) соответственно. Измеряют величины поглощения рабочей и холостой проб, а также стандартных растворов.

Значение ХПК для пробы получают интерполяцией исходя из калибровочной кривой. Исследования показывают, что для данного метода максимум линейного динамического диапазона (то есть диапазона значений ХПК, в котором наблюдается линейная корреляция между ХПК и разностью поглощения холостой и рабочей проб) соответствует $\text{ХПК} = 960 \text{ мгО}_2/\text{л}$.

Пределы обнаружения составляют приблизительно 3 и 5 $\text{мгО}_2/\text{л}$ для полумикрометода и классического метода соответственно.

2.3.4. Другие методы дискретного анализа

В литературе имеется описание множества модификаций двух описанных методов, преследующих следующие цели: 1) уменьшить расход реагентов; 2) увеличить производительность анализа проб; 3) увеличить эффективность этапа окисления.

Традиционные методы (открытого и закрытого кипячения) имеют ряд ограничений, из которых самым важным является длительность этапа разложения, составляющая 2-3 ч. Было предпринято множество попыток сократить этап разложения. Преимущества микроволновых технологий в аналитической лаборатории хорошо известны. Микроволновую аппаратуру используют для обеспечения высокой степени извлечения при определении ХПК; при этом значительно сокращается длительность этапа разложения. Например, микроволновое излучение выступает как альтернатива традиционному этапу нагревания при полумикроаналитическом определении ХПК [84].

Этот модифицированный полумикрометод предусматривает существенное сокращение этапа разложения (0,5 и 10 мин экспозиции при мощности микроволнового излучения соответственно 1000 и 250 W). Наибольшее совпадение с результатами анализа традиционным методом кипячения было получено при исследовании с отдельными чистыми органическими соединениями (фталевый калий, глутаминовая кислота, глюкоза, додецилсульфат) и реальными пробами (муниципальные сточные воды, отходы дубильных и химических производств, а также сточные воды со станций биологической

обработки). Главными недостатками модифицированной методики являются изначально высокая стоимость анализа, а также высокая температура и давление.

Ускорение химических реакций вызывает как микроволновое, так и ультразвуковое излучение. Мощное ультразвуковое излучение широко применяют во многих областях, таких как дегазация растворов, очистка и извлечение металлов. Так, Canals et al. [85, 86, 87, 88] впервые использовали ультразвук для определения ХПК. В этих работах оптимизация различных параметров, влияющих на процесс обработки ультразвуком, позволила сократить время разложения с 3 ч до 2 мин.

Комбинирование обоих типов энергии для одновременного и прямого облучения проб воды было призвано обеспечить синергетический эффект при определении ХПК. Запатентованная система значительно (вплоть до 1 мин) сокращает время разложения и улучшает степень извлечения ХПК для чистого органического соединения (пиридина) до 75 %.

2.3.5. Методы на основе проточно-инжекционного анализа

За последние 30 лет методы, основанные на проточно-инжекционном анализе (FIA), получили широкое распространение в аналитических лабораториях. В рамках определения ХПК этапы разложения и детектирования выполняются в он-лайн режиме. Определение концентрации аналита в потоке жидкости происходит непрерывно. В стратегических точках системы добавляют небольшие объемы проб и реагентов. Несколько манифольдов разработаны специально для определения ХПК с использованием FIA. Самые существенные характеристики этих систем описаны ниже.

Первая попытка разработки системы FIA для определения ХПК была предпринята в 1980 г. Korenaga [89]. Метод предусматривал систему нагревания, включающую термостатируемую баню (вода, масло или полиэтиленгликоль), в которую был погружен тефлоновый капилляр длиной 20-50 м. Смешивание реагентов в единый поток с помощью соединительных устройств осуществлялось одновременно с вводом через инъекционные клапаны в поток носителя пробы

определенного объема. Из-за большой длины капилляра давление, необходимое для продвижения смеси через систему, достигало высоких значений, поэтому требовался соответствующий насос. На выходе пробы из бани спектрофотометрическим методом измеряли величину поглощения. Для этого в конце линии размещали проточную кювету. Длины волн, на которых измеряли поглощение, зависели от применяемого окислителя. Данная методология включала применение перманганата калия [89], церия (IV) [90] и бихромата [91] в качестве окислителей. Определение ХПК посредством FIA предусматривает электрохимическое генерирование окислителя (например, Со (III) [92]). При реализации метода FIA калибровочную кривую строят по значениям поглощения стандартных растворов. Заметим, что при мониторинге содержания окислителя уровень поглощения холостой пробы всегда выше, чем пробы воды, поскольку некоторая доля окислителя расходуется на взаимодействие с органическими веществами.

Для определения ХПК предложен ряд систем FIA с микроволновым нагревом пробы [93, 94, 95, 96]. Предусмотренный ими этап разложения несколько ускорен по сравнению с системами, предложенными Корнега. Недавно было опубликовано описание быстрого и полностью автоматизированного микроволнового устройства для определения ХПК [97]. Поглощение Cr (III), вырабатываемого во время окисления пробы, измеряют на длине волны 590 нм. Значения ХПК были получены через 12 минут; работа устройства контролировалась с помощью компьютера. Метод применим в диапазоне концентраций от 0 до 15000 мг O₂/л; помехи, вызванные присутствием Cl⁻, могут быть устранены при концентрации до 8000 мг/л. Особое внимание следует уделить тщательной очистке оборудования.

Dan et al [98] описали проточно-инжекционный манифольд для определения ХПК в пресной воде, включающий устройство для УФ-фотоокисления. Уменьшение поглощающей способности перманганата из-за окисления органических соединений определяют на волне 524 нм со скоростью ввода 30 проб/ч. Применение УФ-излучения исключает необходимость

высокотемпературного окисления. Однако при использовании методов, основанных на спектрофотометрическом детектировании, возникает ряд проблем. Их можно разрешить с помощью пламенного атомно-адсорбционного спектрометра [99]. Поскольку детектор подобного типа не является специфичным по отношению к Cr (VI), перед прибором устанавливают колонку с ионообменной смолой. Хром (VI), недоокисленный на этапе разложения, удерживается на анионной смоле. Затем его элюируют с помощью соответствующего раствора (например, содержащего 10 моль/л HNO_3) и регистрируют сигнал ААС в виде пика. В описанной системе можно анализировать до 50 проб/ч; линейный динамический диапазон составляет от 50 до 10000 $\text{мгO}_2/\text{л}$. При дальнейших исследованиях концентрирование на смоле заменили этапом селективной экстракции Cr (VI) органическим растворителем.

Приводится еще ряд модификаций проточно-инжекционного метода [100, 102, 103].

Заметим, что предложенные методы проточно-инжекционного определения ХПК, основанные на FIA, обладают рядом серьезных преимуществ перед традиционными методами. К этим преимуществам относятся:

- 1) большая производительность анализа;
- 2) расширенная зона пробы в потоке с уменьшенными временами начала и завершения сигнала;
- 3) упрощенная методология;
- 4) лучшая прецизионность;
- 5) расширенный динамический диапазон.

Вывод к главе 2: принцип всех изложенных выше методов единый, заключающийся в окислении анализируемого органического вещества разного рода окислителем с различными модификациями стадий, сокращающих время проведения анализа. И, проведя сравнительный анализ имеющихся методов определения органического вещества в природных водах, делаем следующий вывод: оптимальным является термическое сжигание органического материала до диоксида углерода и воды с получением на выходе количественного значения

показателя окисляемости. И такой метод в настоящее время существует.
Рассмотрим его ниже.

Глава 3. Метод окситермографии

3.1. Принцип метода и его приборное оснащение

Сущность метода окситермографии основана на измерении расхода кислорода в потоке бинарной газовой смеси «кислород-инертный газ» при исчерпывающем окислении анализируемого образца в термореакторе, температура которого поднимается по заданному закону. Строго говоря, измеряется окисляемость анализируемого образца, показатель, аналогичный ХПК. Метод был охарактеризован как окситермография [16]. Термин «окситермография» введен сравнительно недавно впервые в работе, представленной на конференции [104].

Формированию метода предшествовали работы [17, 18, 19, 20, 105, 106, 107], в которых было введено понятие термического потребления кислорода (ТПК), развита приборная база метода и продемонстрирована перспективность использования метода для исследования водных объектов.

Как известно, термоокислительная деструкция органических веществ определяется их химической структурой и температурой реакционной системы. Количественной мерой термоокислительной деструкции органических структур в анализируемом образце в рассматриваемом методе является расход кислорода. По своей сути предложенный метод подобен термогравиметрии, в которой измеряется потеря веса вещества в результате его термодеструкции при программируемом нагреве анализируемого образца. В методе окситермографии измеряется потеря кислорода в бинарной смеси, которая идет на образование летучих газов (CO_2 , H_2O и др.) при программируемом нагреве образца. Следует также отметить, что метод окситермографии можно также сравнить с методами абсорбционной спектроскопии. В абсорбционной спектроскопии происходит уменьшение интенсивности электромагнитного излучения при поглощении излучения образцом, а в методе окситермографии уменьшения содержания кислорода при окислении образца в процессе его программируемого нагрева.

Принцип метода окситермогафии можно проиллюстрировать на рисунке 3.



Рисунок 3. Принцип работы прибора по определению ХПК

Итак, для реализации метода окситермогафии необходимо было создать прибор, который позволит 1) создать поток газа бинарной смеси «кислород-инертный газ» с контролируемым содержанием кислорода, 2) осуществить обдув этой смесью анализируемого образца, 3) провести программируемой нагрев образца до высокой температуры (порядка 800-900 С°), 4) гарантировать полноту окисления органических веществ (за счет применения катализатора), 5) регистрировать содержание кислорода в потоке бинарной смеси, выходящей из реактора.

Такой прибор был создан сотрудниками ГЕОХИ РАН, под руководством профессора, д.т.н. Зуева Б.К. Первый вариант прибора – окситермографа - предназначался только для определения суммарного органического вещества в воде. Идея и этот вариант установки в 1998г. на международной выставке в г. Брюсселе был отмечен золотой медалью с отличием. В настоящее время промышленно выпускаемые приборы отсутствуют.

3.2. Газовая схема работы окситермографической установки

Схема прибора (окситермографа), позволяющего проводить определение окисляемости анализируемого образца представлена на рисунке 4. Это первый вариант установки, на котором начинались исследования методом окситермографии.

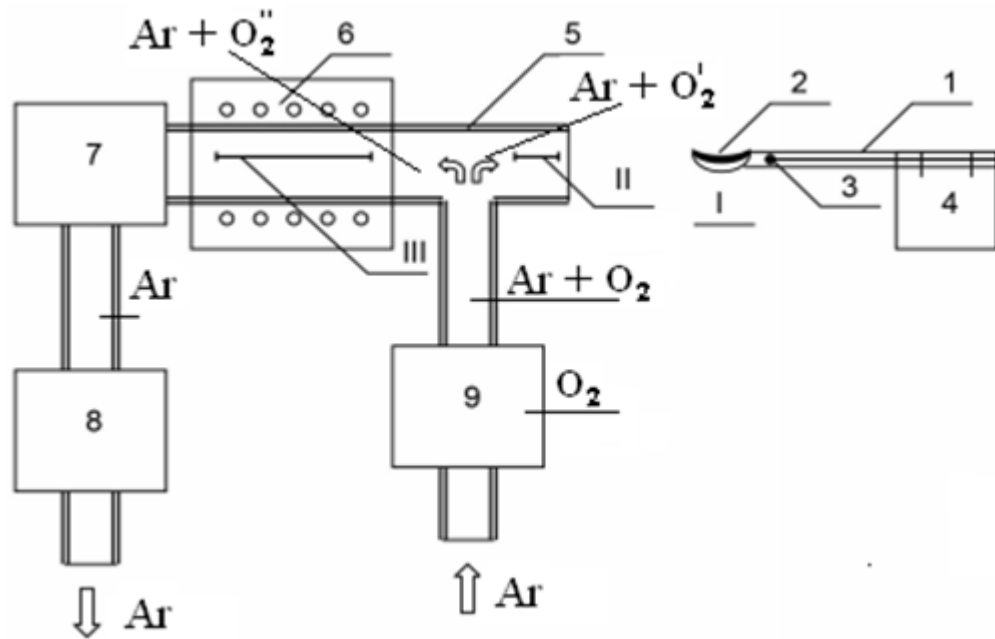


Рисунок 4. Схема первой версии прибора, реализующей принцип окситермографии

1-лодочка, 2 – емкость для образца, 3 – термопара внутри кварцевой лодочки, 4 – система перемещения лодочки, 5 – кварцевый реактор, 6 – высокотемпературный нагреватель, 7 – датчик кислорода (ВТЭЯ), 8 – побудитель потока газа, 9 – блок введения кислорода из воздуха в аргон (ВТЭЯ), I – положение лодочки для введения пробы, II – положение лодочки, где осуществляется отгонка растворителя, III – область регистрации термоокислительного спектра

В данной схеме реализация принципа работы прибора (см. рис. 3) осуществляется следующим образом. К высокотемпературному реактору, имеющему открытый вход, подсоединена трубка. По этой трубке поступает бинарная смесь «кислород-инертный газ» ($\text{Ar} + \text{O}_2$). Эта смесь делится на два потока. Один из них используется для создания газодинамического шлюза для

предотвращения попадания воздуха в реактор. Другой поток поступает в высокотемпературный реактор. На выходе из реактора помещен катализатор для дожигания летучих органических веществ и датчик кислорода. Лодочка с анализируемой пробой вводится в реактор через газодинамический шлюз. Введение лодочки происходит по заданной исследователем программе. Температура внутри реактора неоднородна, поэтому попадая в разные части реактора, анализируемая проба нагревается до разной температуры. Таким образом, осуществляется программируемый нагрев пробы. Температура пробы постоянно регистрируется с помощью термопары.

В процессе экспериментальных исследований было установлено, что при испарении пробы дистиллированной воды в реакторе, изменяется парциальное давление кислорода в бинарной смеси. Это происходит за счет увеличения парциального давления паров воды в бинарной смеси «кислород – инертный газ». Этот эффект существенно влияет на регистрацию кислорода датчиком, находящимся в конце реактора.

Для устранения эффекта разбавления бинарной смеси парами воды при испарении пробы была создана принципиальная новая газовая схема окситермографической установки.

В отличие от ранней, в данном варианте установки работает принципиальная новая схема проведения окисления органических веществ, основанная на создании внутреннего контура потока бинарной смеси «кислород - инертный газ» внутри высокотемпературного реактора (Рисунок 5). Стрелками показаны направления газовых потоков чистого аргона и бинарной смеси «аргон-кислород».

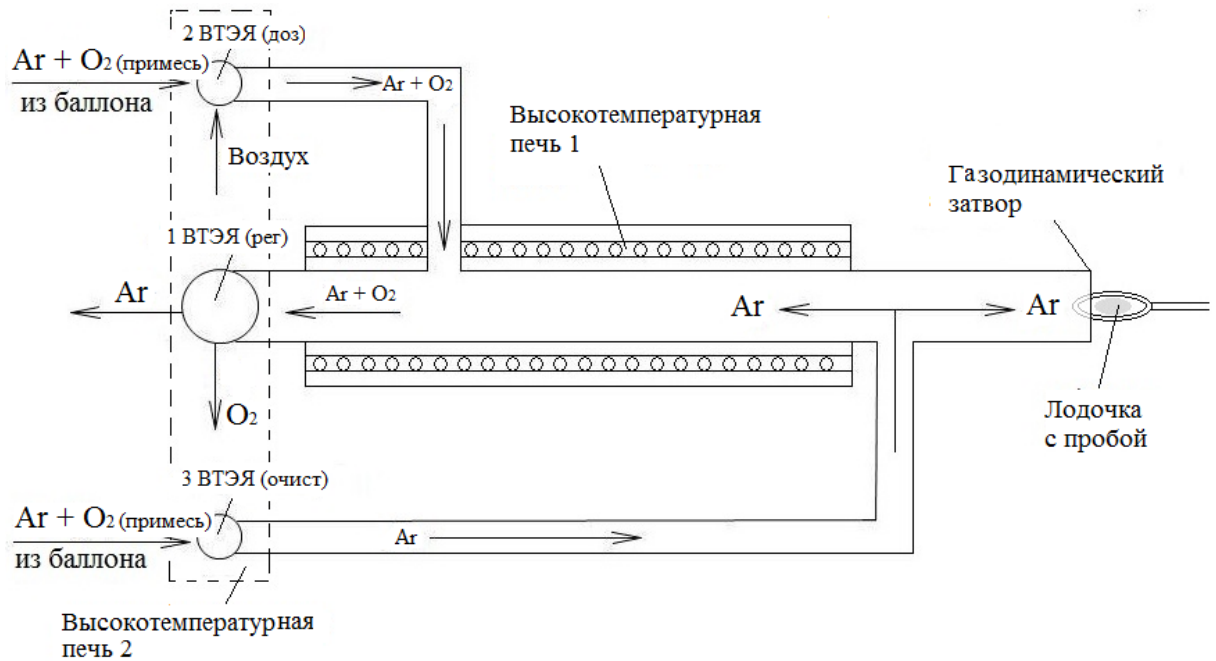


Рисунок 5. Газовая схема новой версии окситермографа

За счет модернизации установки испарение воды в анализируемой пробе происходит в реакторе в потоке очищенного аргона и практически не влияет на парциальное содержание кислорода во внутреннем газовом контуре бинарной смеси.

Это стало возможным за счет использования двух вводов газового потока в высокотемпературной реактор. По одному вводу бинарная смесь поступает в центральную часть реактора, по другому вводу поступает чистый инертный газ (аргон) для создания газодинамического затвора, препятствующего попаданию атмосферного воздуха в реактор. Ранее в качестве газодинамического затвора использовалась часть потока бинарной смеси, а другая часть поступала в высокотемпературный реактор. Теперь же 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 кислорода в потоке бинарной смеси парами воды.

В качестве детектора кислорода используется высокотемпературная твердоэлектrolитная ячейка (ВТЭЯ) на основе диоксида циркония обладающая кислород-ионной проводимостью. Выходящая из реактора бинарная смесь поступает в регистрирующую ВТЭЯ, которая непрерывно регистрирует содержание кислорода, находящегося в этой смеси. При этом фиксируется ток, проходящий через эту ячейку, пропорциональный содержанию кислорода в бинарной смеси. Условия регистрации определяются величиной напряжения, приложенного к электродам ВТЭЯ.

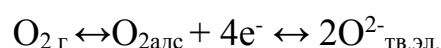
Приготовление бинарной смеси кислород – инертный газ осуществляется с помощью дозирующей ВТЭЯ, которая вводит кислород из атмосферы в инертный газ. При этом ток, протекающий через ВТЭЯ, определяет поток кислорода, вводимого в бинарную смесь [21; 22; 23].

Очистка аргона от остаточного содержания кислорода осуществляется также с помощью очищающей ВТЭЯ. В этом случае полярность потенциала приложенного к электродам ячейки меняется на противоположную, это приводит в тому, что кислород выводится из аргона в атмосферу.

Таким образом, высокотемпературные твердоэлектrolитные ячейки используются в качестве детектора кислорода, дозатора кислорода, и для очистки инертного газа от кислорода.

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

При детектировании молекулярного кислорода с использования ВТЭЯ ключевой является тройная точка. В ее области протекает обратимая реакция



Эта реакция служит источником ионов кислорода в твердом электrolите.

Ионы кислорода могут перемещаться по анионным вакансиям через твердый электrolит, однако из-за высокого активационного барьера достаточная

подвижность и ионная проводимость появляются при температурах порядка 700-1000 °С. Диапазон рабочих температур ячеек составляет от 700 до 1300 °С [22].

Твердоэлектролитическая ячейка обратима и может быть использована в качестве кислородного насоса для создания в потоке газа постоянной концентрации кислорода. В этом случае с помощью источника тока задается ток через ячейку, под действием которого кислород перемещается от катода к аноду ТЭЯ. Поскольку ток через ячейку эквивалентен количеству кислорода, прошедшего через ячейку, то в потоке газа будет создаваться стабильная концентрация кислорода [22].

Величина избыточного давления инертного газа, подаваемого в прибор и определяющая расходы газовых потоков в приборе была выбрана экспериментальным путем; она оставалась постоянной, равной 0,4 бар.

Анализируемое вещество поступает в реактор с помощью лодочки из инертного материала через газодинамический шлюз, создаваемый противотоком чистого инертного газа (аргона). Испарение воды происходит в потоке чистого аргона и не влияет на содержание кислорода во внутреннем потоке бинарной смеси. Далее лодочка перемещается в высокотемпературную часть реактора в поток бинарной смеси, где происходит полное окисление анализируемого вещества. Для полного окисления летучих органических веществ в конце реактора помещен «дожигатель» (платиновый катализатор).

Процесс введения лодочки в высокотемпературный реактор осуществляется по заданному алгоритму, который был назван профилем. Профиль – это зависимость положения лодочки в реакторе во времени. Проще говоря, исследователем выбирается определённая температура и время, которое необходимо для полного окисления данного органического вещества.

Однако, выбор профиля еще недостаточен для проведения анализа, необходимо также количественно задать величины таких показателей как ток (I) через дозирующую ячейку, и напряжение для регистрирующей ячейки (U).

В соответствии с законом Фарадея парциальное давление кислорода в потоке газа после дозирующей ячейки определяется по формуле:

$$P = P_0 + \frac{IV_m}{4Fv},$$

где P_0 — начальное парциальное давление кислорода в аргоне, I — ток, проходящий через ячейку, A ; V_m — объем одного моля кислорода в нормальных условиях, m^3 ; F — постоянная Фарадея, Кл/моль; v — расход газа через ячейку $cm^3/сек$ [17].

Напряжение на регистрирующей ВТЭЯ определяет условия регистрации концентрации кислорода в потоке на выходе из реактора.

Результат анализа получается в виде окситермограммы (рисунок 6) - зависимость силы тока от времени в процессе нагрева анализируемого образца и является характерными для органических веществ [25]. Величина тока в каждый момент времени характеризует содержание кислорода в бинарной смеси, выходящей из реактора. В процессе выполнения анализа вещества значение тока выводится на экран дисплея компьютера.

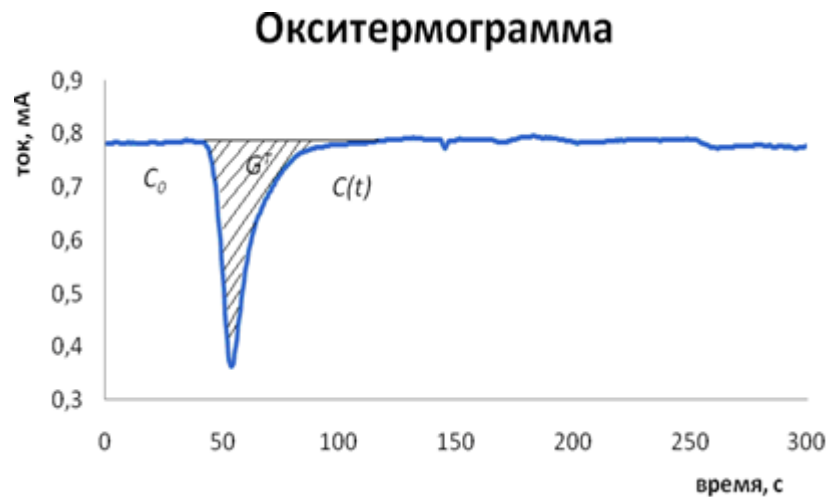


Рисунок 6. График зависимости силы тока на регистрирующей ячейке от времени

Количество кислорода, потраченное на окисление органического вещества в единицы объема пробы пропорционально площади отрицательного пика, который

на окситермограмме заштрихован и обозначен G^T . Это количество в соответствии с законом Фарадея определяли по формуле.

$$G^T = \frac{1}{V_{np}} \int_{\tau_1}^{\tau_2} (A/nF)(I_0 - I(t)) dt$$

где I_0 - фоновый ионный ток кислорода до ввода пробы; $I(t)$ – ионный ток кислорода в момент времени t , (A/nF) – электрохимический эквивалент кислорода, V_{np} – объём пробы воды.

Управление окситермографом осуществляется с помощью специально разработанной программы, которая позволяет задавать и поддерживать температуру реактора и нагревателей для работы ВТЭЯ. Ввод лодочки с пробой в реактор осуществляется шаговым двигателем, который управляется компьютером в соответствии с заданной зависимостью длина пути - время. Это позволяет осуществлять термопрограммируемый нагрев исследуемого образца, который хорошо воспроизводим в условиях многократных измерений. Программное обеспечение позволяет задавать ток через дозирующую ВТЭЯ и тем самым создавать бинарную газовую смесь «кислород - инертный газ», задавать потенциал и измерять ток через регистрирующую ВТЭЯ. Процессы, приводящие к потреблению (или выделению) кислорода при нагреве образца, отображаются на дисплее компьютера в виде кинетической кривой (ток через регистрирующую ТЭЯ - время) [24].

В программном обеспечении окситермографа заложен алгоритм нахождения базовой линии (исходное содержание кислорода); вычисление площади отрицательного пика потребления кислорода и расчет ХПК по этой площади в предположении полного окисления органического вещества, полной, без «проноса» кислорода (неполного захвата кислорода ячейкой) регистрации количества кислорода, затраченного на это окисление в соответствии с законом Фарадея.

Далее приведем некоторые теоретические и экспериментальные расчеты, необходимые для работы на окситермографе.

3.3. Оценка минимального количества кислорода, которое может быть зарегистрировано

Для оценки минимального количества кислорода, которое может быть зарегистрировано, были выполнены предварительные эксперименты. За время около 50 секунд был зарегистрирован аналитический сигнал в виде зависимости тока (регистрирующая ТЭЯ) от времени при введении пустой лодочки в поток инертного газа, проходящего через реактор. Из этой зависимости выбран временной участок, в котором происходит поглощение кислорода (Рисунок 7).

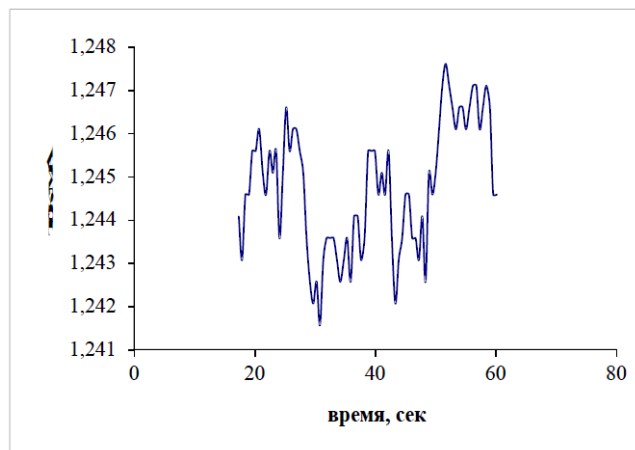


Рисунок 7. Фоновые изменения тока через регистрирующую ВТЭЯ во временной интервал, когда происходит поглощение кислорода

Далее было найдено среднее значение тока и стандартное отклонение. Применение 3-сигма критерия позволило определить минимальное количество кислорода, которое можно зарегистрировать за время длительности пика поглощения около 50 секунд. Оценка минимально регистрируемого количества кислорода составляет $1.6 \cdot 10^{-8}$ г.

3.4. Вычисление необходимого количества кислорода в бинарной смеси «кислород-инертный газ» для полного окисления ОВ в анализируемой пробе

Перед вводом пробы с помощью дозирующей ячейки в потоке бинарной смеси устанавливается концентрация кислорода, достаточная для окисления органических веществ в пробе. Согласно закону Фарадея, в токе газа с расходом v при ионном токе I образуется газовая смесь с постоянным содержанием кислорода:

$$C_{O_2} = I/(n/A)Fv ,$$

где I – ток, А; F – постоянная Фарадея Кл/моль; A/n – электрохимический эквивалент кислорода; v — расход газа через ячейку, см³/сек.

Концентрацию кислорода C_{O_2} в бинарной смеси, которая необходима для полного окисления органических веществ в пробе можно вычислить по формуле:

$$C_{O_2} = \frac{V_{\text{пр}} \text{ХПК}_{\text{теор}}}{v t_{\text{окисл}}} ,$$

где $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, л; $\text{ХПК}_{\text{теор}}$ – количество кислорода, требуемое для полного окисления органики в единице объема пробы, рассчитанное в соответствии с определением химического потребления кислорода, мг O₂/л; $t_{\text{окисл}}$ – время окисления.

Так для объема пробы 10 мкл с величиной ХПК 10 мгО/л необходимо 10⁻⁴ мгО₂. При объемной скорости потока в 1 см³/сек и времени окисления порядка 10 секунд необходимая концентрация кислорода в потоке должна быть больше 10⁻⁵ мгО₂/см³ или 10⁻² мгО₂/л. В техническом агроне концентрация кислорода может оказаться существенно выше.

Становлению нового комбинированного мембранно-окситермографического метода предшествовал ряд исследований, выполненных при участии автора. Результаты этих работ заложили основу для реализации данной идеи.

3.5. Примеры исследований, выполненных с применением окситермографической установки

Прежде всего, остановимся на определении химического потребления кислорода (ХПК) по окисляемости суммарного количества органических веществ в жидких пробах.

1) Проведено исследование влияния крупной автотрассы на содержание растворимых органических веществ в снеге в зависимости от расстояния до нее [25].

В отличие от дождей, снежный покров, если он не подвергается интенсивному таянию, аккумулирует и сохраняет в себе все загрязняющие атмосферу компоненты.

Таким образом, при анализе снежного покрова имеется возможность получить данные о выпадении органических веществ на поверхность земли за все выбранное время.

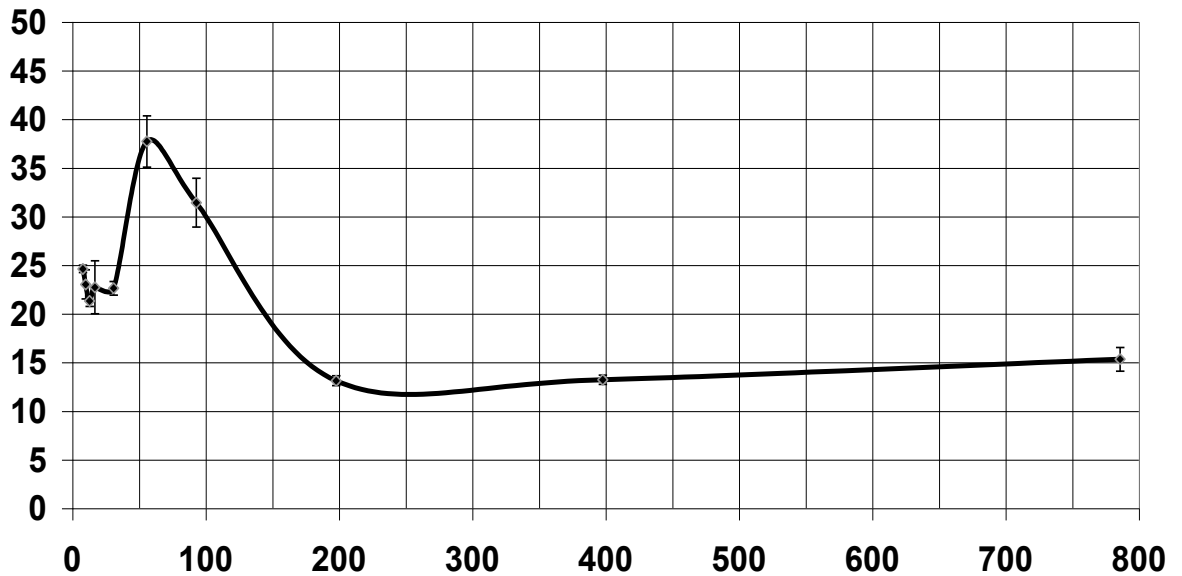
Объектом исследования был выбран государственный заповедник "Лосиный остров". Отбор проб проводился приблизительно в центре заповедника за пределами МКАД. Выбор места обоснован тем, что на территории заповедника отсутствуют промышленные предприятия, а влияние источников загрязнения на большем расстоянии снижено и приблизительно равномерно для всех точек пробоотбора. В период устойчивого снежного покрова в данной местности преобладающее направление ветра юго-западное, южное и юго-восточное, что снижает перенос загрязнений с территории г. Москвы. Пробы снега отбирались на различном расстоянии от МКАД.

Все точки отбора проб располагались вдоль одной линии по ходу просеки, которая ориентирована с запада на восток под углом 45° к МКАД. Для

ориентирования на местности и определения расстояния до дороги использован приемник системы глобального позиционирования (GPS).

Пробоподготовка заключалась в растапливании снега и фильтрации через фильтр синяя лента (размер пор 0,45 мкм). Результаты анализа снега представлены на Рисунке 8.

ХПК, мгО/л



Расстояние до МКАД, м

Рисунок 8. Зависимость содержания органических примесей в снеге от расстояния до МКАД

В результате исследования выяснилось, что влияние автотрассы заметно на расстоянии до 150 м от дороги. Дальше содержание органических веществ в снеге снижается до фонового уровня. При этом наблюдается максимум содержания органических веществ в снеге на расстоянии 60 м от МКАД.

2) Метод был использован для определения содержания органического вещества в почвах [26].

3) Окситермография была с успехом использована для определения нефтепродуктов и масел в пленках на поверхности воды. Разработанный метод сочетал перенос пленки с поверхности воды на поверхность зонда, медленно извлекаемого из воды, и последующее определение количества кислорода,

затраченного на высокотемпературное окисление органического вещества, находящегося на поверхности зонда [27].

4) Также данный метод применялся в исследованиях толщины пленки нефтепродуктов, применяя сорбционный подход. Органические плёнки в первом приближении моделировали нефтяными и синтетическими маслами. В качестве сорбента, вбирающего в себя всё органическое вещество, содержащееся на поверхности воды, служил оксид алюминия. В результате проведённых экспериментов были получены термоокислительные пики, величины площадей (количество десорбированного кислорода) которых пропорциональны толщине плёнки, моделированной маслом [28].

5) Предложен новый экспрессный метод и создана аппаратура для определения труднолетучих органических соединений в легколетучих растворителях [29]. По полученным термоокислительным кривым (окситермограммам) можно судить о поставщике бензина. Показано, что в бензинах с большим октановым числом содержится больше труднолетучих фракций.

В ходе эксперимента исследовались сорта бензина АИ-92 и АИ-95 с различных автозаправочных станций. Анализ кривых окисления указывает на наличие двух пиков окисления при различных температурах. Минимум первого пика соответствует температуре около 650°C . Минимум второго пика соответствует температуре 750°C . Однако, соотношение между минимумами пиков для различных сортов бензина разное (Рисунок 9).

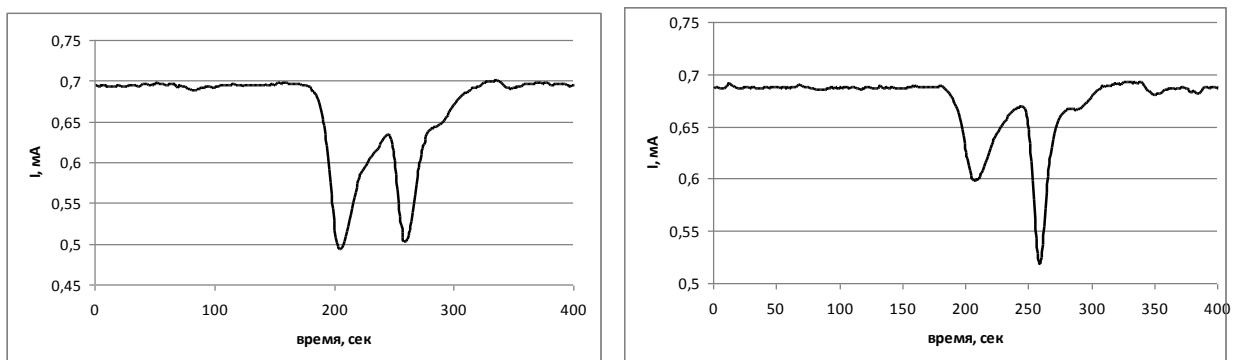


Рисунок 9. Кривая окисления труднолетучих фракций бензина марки АИ-92 и А-95

Таким образом, показано, что по кривым окисления тяжелых фракций в бензине можно идентифицировать сорт бензина, а также его поставщика.

6) Метод окситермографии также применим для контроля различных химико-технологических процессов. Так, было показано, что метод позволяет контролировать процессы прививки органических соединений к неокисляемой поверхности (сорбенты, элементы сенсоров) [30].

7) Предложен способ диагностики состояния кожи человека, определения так сказать «жирности» кожи человека, и как следствие выявление ее типа. Методика основана на пробоотборе органического вещества с поверхности кожи путем прижатия специального пробоотборника (торец кварцевой палочки) с последующим определением органического вещества, перешедшего на торец пробоотборника методом окситермографии [31].

8) Также данный метод успешно применяется при изучении сорбционной ёмкости пористых материалов, поскольку он позволяет наблюдать кинетику десорбции кислорода с поверхности материала. Это является принципиально новым подходом в исследовании вещества [32].

Метод основан на предварительном насыщении кислородом гранулы сорбента в контролируемой газовой среде и последующем определении количества кислорода, выделившегося при десорбции из гранулы сорбента в результате температурного нагрева в потоке чистого инертного газа (аргона) при быстром введении образца в заданную температурную зону.

В качестве объектов исследования были взяты пористые материалы – сорбенты типа NaA (элементарная ячейка цеолита такого типа содержит 24 тетраэдра 12 AlO_4 и 12 SiO_4). Способность цеолитов после дегидратации сорбировать молекулы различных газов, размеры которых не превышают размеры «входных окон» во внутрикристаллические полости, служит основой применения цеолитов в качестве адсорбентов. Общее количество воды, выделенное из цеолита - мера внутрикристаллической пористости, которая в значительной степени определяет величину адсорбционной емкости цеолита. На окситермограммах отчетливо виден положительный пик, характеризующий выделение кислорода.

Пример кинетического пика десорбции кислорода (окситермограммы) при температуре 400°C представлен на Рисунке 10.



Рисунок 10. Окситермограмма, полученная при вводе цеолита в температурную зону ($T=400^{\circ}\text{C}$)

Вывод к главе 3: можно говорить о том, что окситермография является очень перспективным методом анализа органических и других окисляемых компонентов, содержащихся в природных объектах, а также может широко использоваться в наукоемких производственных процессах.

Экспериментальная часть

Глава 4. Разработка термоокислительной методики определения высокомолекулярных органических веществ методом окситермографии

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

1. Выбрать модельное вещество, наиболее подобное исследуемому объекту и подходящее для работы в условиях лаборатории;
2. Подобрать программируемый режим окисления (профиль нагрева);
3. Определиться с условиями работы окситермографа.

4.1. Выбор модельного вещества

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.

Ранее упоминалось, что присутствие ОВ в природных водных объектах данного географического региона связано с поступлением биохимически стойких ОВ с заболоченных территорий, т.е. веществ гумусовой природы.

Так, данные Варшал Г.М. и др., которые показывают содержание основных классов органических веществ в воде реки Москвы, протекающей в исследуемом регионе (Таблица 2).

Таблица 2. Содержание основных классов органических соединений в речной воде [33]

Класс РОВ	Концентрация
Карбоновые и оксикарбоновые кислоты (муравьиная, пропионовая, щавелевая, лимонная и др.)	0,01-10 мг/л
Гуминовые кислоты	0,01-30 мг/л
Фульвокислоты	1 - 100 мг/л
Спирты	≤ 2 мг/л
Альдегиды, кетоны, полифункциональные карбонильные соединения	0,05-2 мг/л
Фенолы	0,0001-0,06 мг/л
Полифенолы	≤ 10 мг/л
Сахара, полисахариды	0,1-0,6 мг/л
Сложные эфиры, липиды, моно-, ди- и триглицериды алифатических кислот C ₁₂ -C ₁₈	10-200 мкг-экв/л
Алифатические амины	15-50 мкг N/ л
Аминокислоты	2-25 мкг/л

Как можно видеть, основная масса органических веществ представлена гуминовыми и фульвокислотами. Их объединяют в общую группу так называемых гумусовых кислот. Может быть, это происходит в силу того, что современная классификация природных органических макромолекул исходит исключительно из экспериментальных данных, полученных с помощью различных аналитических методик, что не имеет ничего общего с четкой систематизацией на основе фундаментальных структурных характеристик. В результате целое множество неидентифицируемых органических макромолекул называют гуминовой материей или, более конкретно, гуминовыми веществами. Преобразования водной гуминовой материи происходят в процессе различных фотохимических, микробиологических, кислотно-основных и окислительных взаимодействий с множеством доступных растворенных органических веществ, являясь динамическим процессом без однонаправленного вектора. Однако в итоге распределение естественно синтезированных гуминовой материей соединений в природных условиях не выглядит случайным: об этом свидетельствует сходство

разных фракций гуминовой материи, демонстрирующее единообразие характеристик водных источников схожего типа, даже расположенных в разных местах [34].

Также это подтверждается данными Орлова Д.С. [35], в которых утверждается, что 70-80% содержащегося в природных водах органического вещества составляют гумусовые вещества, представленные большей частью гуминовыми кислотами, мы можем смело говорить, что органическое вещество волжской воды в основном представлено веществами гумусового происхождения.

В подтверждении гипотезы о том, что заболоченный водосбор является причиной столь высокого содержания ОВ в речной воде, был проведен химический анализ болотной воды. Проба воды из болота была отобрана в г.Дубне. Проба отбиралась из середины торфяной ямы диаметром 1–2 м и глубиной около 1,5 м посередине болота.

По результатам проведенного анализа болотной воды, можно утверждать, что они существенно отличаются от речных вод. Во-первых, они чрезвычайно обеднены кислородом (1,5 мгО/л). Во-вторых, заметно подкисленные (рН 5,9). Общая жесткость и щелочность низкая (0,8 мг-экв/л и 0,4 ммоль/л соответственно). Концентрации хлорид- и сульфат-ионов небольшие (3,7 мг/л и 1,8 мг/л соответственно). Концентрации нитрит- и натрат-ионов ниже пределов обнаружения. Но зато эти воды характеризуются высоким содержанием органического вещества: значение цветности – 672 град.цветн., а показатель перманганатной окисляемости, определяющая содержание органической составляющей вещества природных вод, равен 102 мг/л.

Таким образом, можно говорить, что заболоченный водосбор является причиной столь значительного содержания органического материала в волжской воде.

Причем при промывании почв атмосферными осадками в основном фульвокислоты выносятся в реки. Это происходит, благодаря большей растворимости ФК в воде и поэтому концентрация их на несколько порядков выше, чем ГК [34, 35]. В противоположность фульвокислотам гуминовые кислоты

растворимы только в сильнощелочных растворах. Таких условий в природных системах не встречается, поэтому гуминовые кислоты ведут себя как комплексообразующие сорбенты, удерживая и концентрируя элементы в почвах, взвешях вод, донных отложениях, что отличает их поведение от ФК [34]. Кратко их охарактеризуем.

Характеристика гуминовых кислот

История изучения ГВ насчитывает два столетия, а также условия формирования достаточно хорошо изучены как в России Тюриным И.В., Драгуновым С.С., Трусковым А.Г., Кононовой М.М., Александровой Л.Н., Христовой Л.А., Орловым Д.С., Кауричевым И.С., Гаджиевым И.М., Ганжарой Н.Ф., Комиссаровым И.Д., Фокиным А.Д. и др., так и за рубежом Фляйгом В. (Flaig), Шнитсером М. (Schnitzer), Стевенсоном Ф. (Stevenson), Малколмом Р. (Malcolm), Фриммелем Ф. (Frimmel), Сайз-Хименесом Ц. (Saiz-Jimenez), Вершау Р. (Wershaw), Джессингом Е. (Gjessing), Клавинчем М. (Klavins) и др.

Все предложенные варианты молекулярных формул ГВ имеют характер схем, они гипотетичны, поскольку учитывают только состав соединений и некоторые их свойства, тогда как расположение атомов и атомных групп остается при этом неизвестным. Несмотря на это, попыток составления молекулярных формул ГВ в истории науки было немало: сейчас насчитывается не один десяток таких формул, часть которых имеет только характер блок-схем, а часть отражает более или менее реально состав и свойства гуминовых кислот. Все предложенные схемы строения гуминовых кислот можно разделить на две группы: 1) блок-схемы и 2) структурные формулы.

В качестве примера можно привести блок-схему, которую предложили польские ученые В. Мистерски и В. Логинов в 1959 году, и гипотетическую схему строения, отражающую все известные сегодня данные о составе и свойствах гуминовых кислот (Рисунок 11). Негативные результаты при попытках составления структурных формул ГВ объясняются тем, что последние не

образуют кристаллов, имеют переменный состав и полидисперсны даже в наиболее однородных препаратах [36].

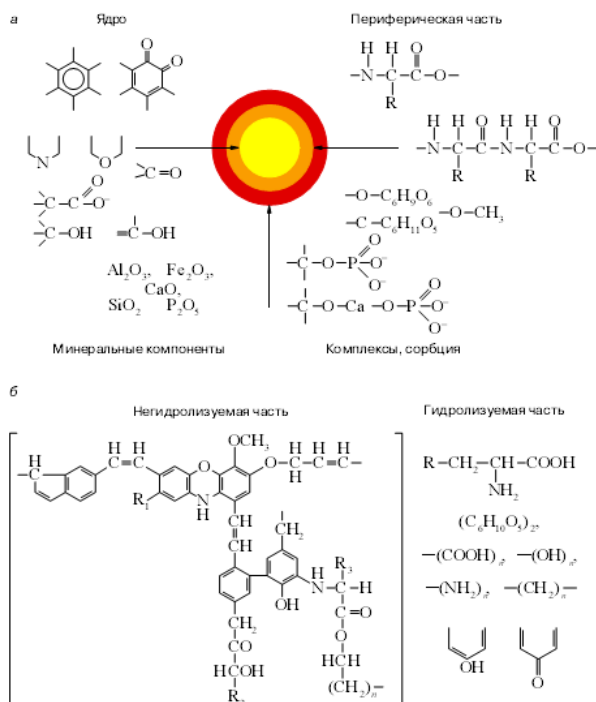


Рис. 11. Блок-схема гуминовой кислоты по Мистерски и Логинову (а), гипотетическая формула гуминовой кислоты по Орлову (б)

Ниже приводятся попытки других авторов изобразить строение гуминовых кислот (Рисунки 12-14).

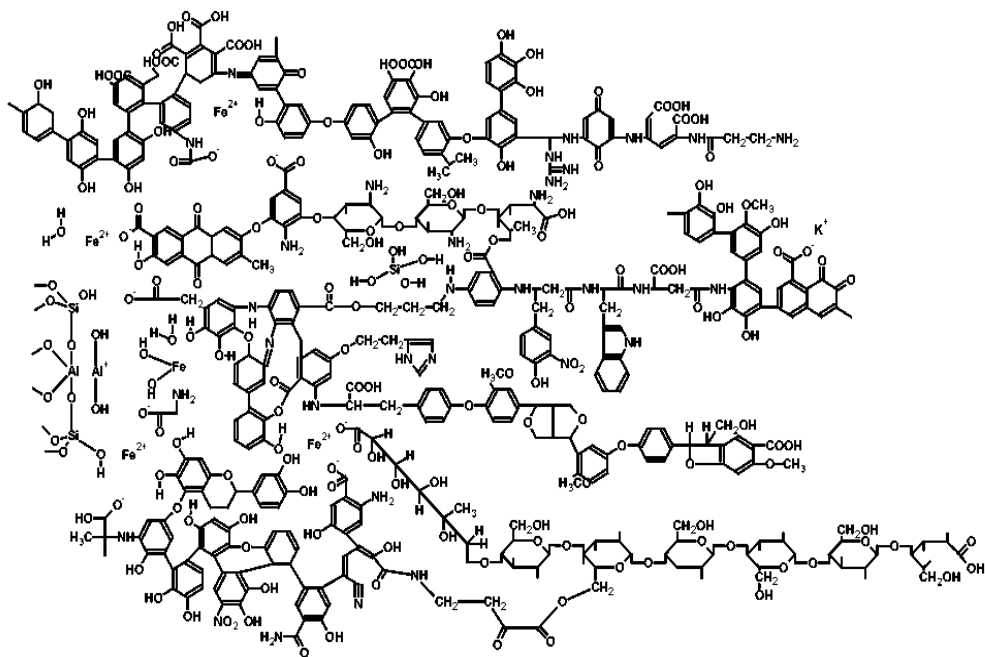


Рис. 12. Гипотетический структурный фрагмент гуминовых кислот почв [37]

Исследованию структуры ГВ посвящено множество работ [38, 39, 40, 41, 42, 43].

У всех гуминовых веществ (не важно, какого происхождения) единый принцип строения. У них есть каркасная часть — ароматический углеродный скелет, замещенный функциональными группами. Среди заместителей преобладают карбоксильные, гидроксильные, метоксильные и алкильные группы. Помимо каркасной части, у гуминовых веществ есть и периферическая, обогащенная полисахаридными и полипептидными фрагментами [44].

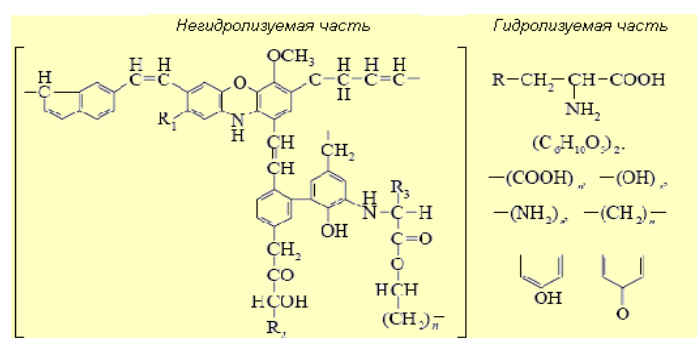


Рис. 13. Строение гуминовой кислоты по Д.С. Орлову [36]

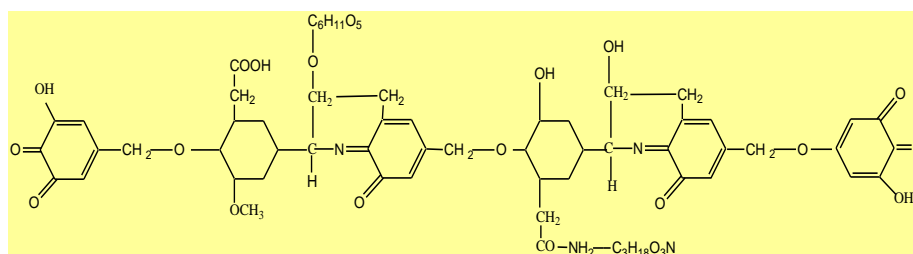


Рис. 14. Строение гуминовой кислоты по С.С. Драгунову [7]

Гипотетическая структура же фульвокислот выглядит несколько по-другому (Рисунок 15):

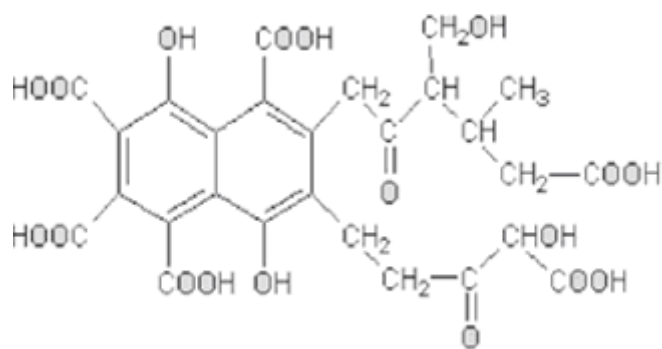


Рис. 15. Схематическая модель структуры фульвокислот [91]

Фульвокислоты по сравнению с гуминовыми обогащены кислородсодержащими фрагментами.

Спектр реакций, характерных для ГВ, очень широк. Благодаря карбоксильным, гидроксильным, карбонильным группам и ароматическим фрагментам (Таблица 3) гуминовые кислоты вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия [36]:

Таблица 3. Функциональные группы, входящие в состав гуминовых кислот

Функциональные группы	Химические свойства
-COOH	Проявляет кислотные свойства, вступает в реакции нуклеофильного замещения, подвергается гидролизу.
-OH	Проявляет основные свойства, подвергается гидролизу.
-NH ₂	Проявляет основные и нуклеофильные свойства, а кислотные только в присутствии очень сильного основания, подвергается гидролизу.
=C=O	Участвует в реакциях нуклеофильного присоединения
-NH	Проявляет слабые основные кислотные свойства
-O-	Проявляет основные и нуклеофильные свойства
Аминокислоты	Проявляют амфотерные свойства

При анализе веществ неопределенного состава, какими являются гуминовые соединения, всегда возникает вопрос о стандартном образце.

Выше говорилось, что до сих пор не существует единого представления о принципах строения ГВ. Однако выше даны гипотетические варианты строения ГВ, согласно которым для всех ГВ характерны алифатические, карбоксильные, полисахаридные группы и ароматические фрагменты. Причем большинство из них принадлежит в равной степени ароматическим и алифатическим группам [36].

Алифатический – 36,9 %;

Полисахаридный – 15,2 %;

Ароматический – 37,2 %;

Карбоксильный – 10,5 %.

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 формирования [7].

Учитывая это обстоятельство, нами были найдены результаты исследований ГВ из конкретно исследуемого района. По литературным данным [45] источник поступления ОВ в р. Волгу принадлежит заболоченному водосбору, расположенному в местности с дерново-подзолистым типом почв. Поэтому есть все основания ссылаться на исследования ГВ, выделенных из дерново-подзолистых почв.

Так, в дерново-подзолистых почвах гуминовые кислоты оказываются обогащенными периферическими алифатическими цепями, фульвокислоты накапливаются, соответственно, в больших количествах, а поскольку условия для их сохранения оказываются более благоприятными, возникает возможность образования и накопления более сложных форм фульвокислот, обогащенных углеродом. Таким образом, соотношение процессов гумификации и минерализации органического вещества обуславливает в дерново-подзолистых почвах относительное сближение состава гуминовых кислот и фульвокислот. Более того, гуминовые вещества торфянисто-подзолисто-глееватой почвы имеют

более низкую степень ароматичности и содержат в своей структуре, в основном, неокисленные алифатические фрагменты [46].

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 полиэтиленгликоля (≈ 130 сек) соответствует времени выхода пика органического вещества речной воды, отобранной в исследуемом районе (Рисунок 15).

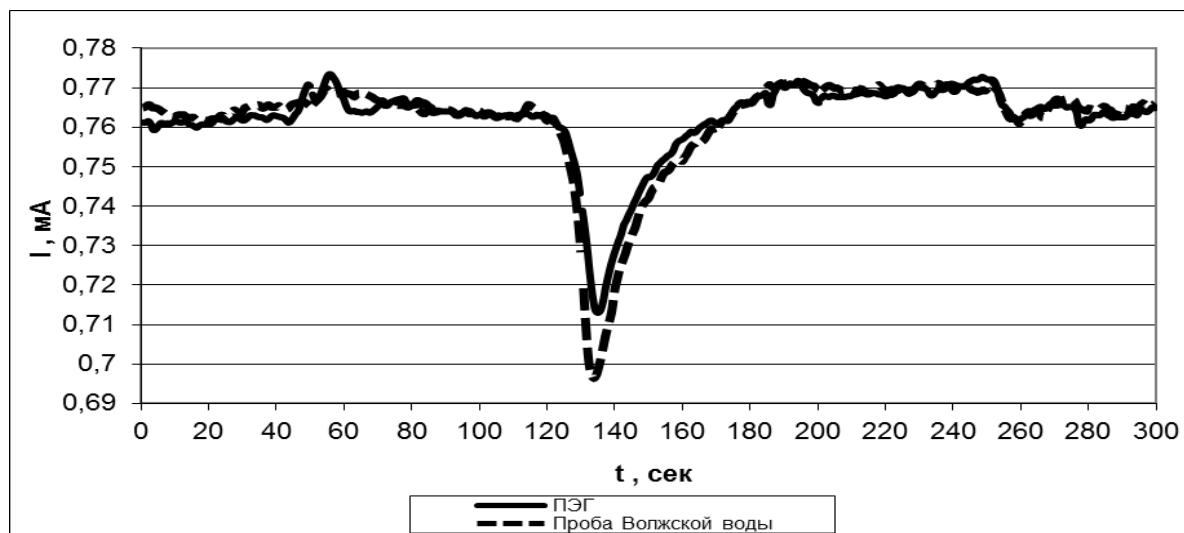


Рисунок 15. Окситермограмма раствора ПЭГ и волжской воды

Этот результат дает основания утверждать, что органические соединения, содержащиеся в волжской воде, окисляются в той же температурной зоне, что и полиэтиленгликоли. Дело в том, что окситермограмма несет также информацию и о структуре вещества, и может использоваться для идентификации органического компонента или их композиции в исследуемом образце (при условии сохранения программируемого температурного режима реактора).

На рисунке 16 представлена окситермограмма окисления салициловой кислоты.

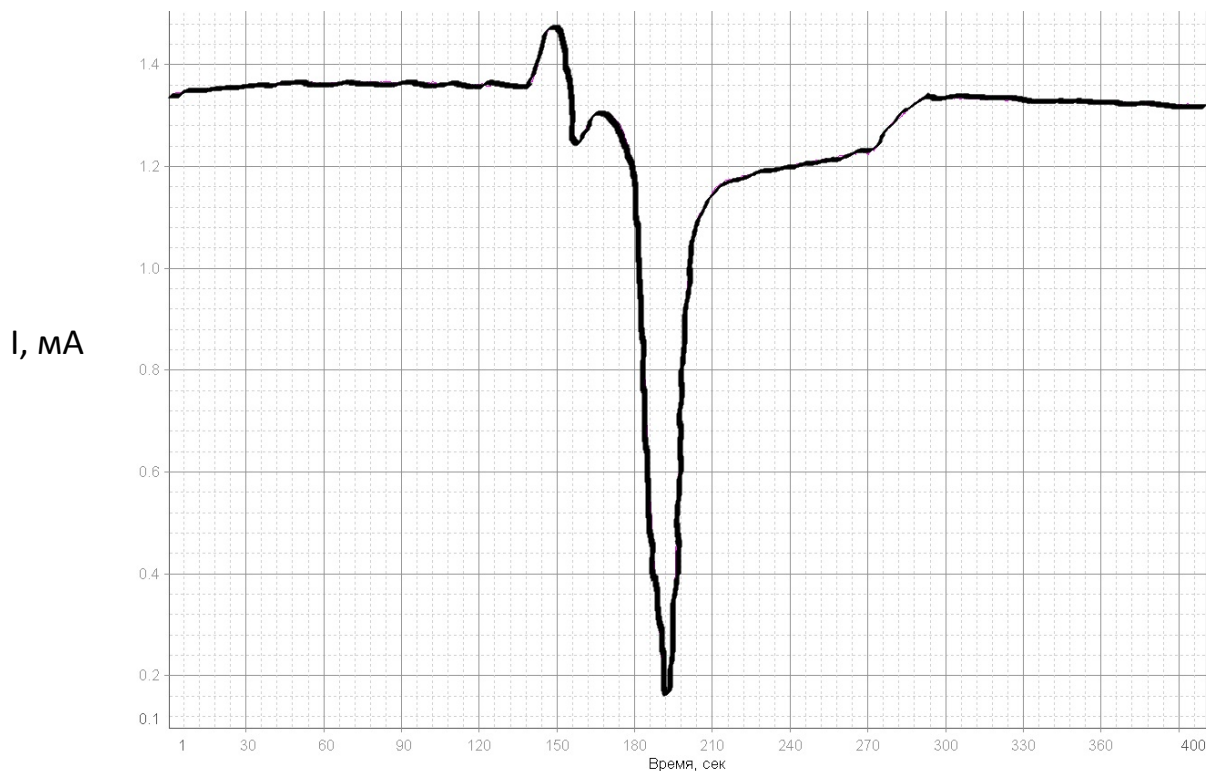


Рисунок 16. Окситермограмма салициловой кислоты

Можно видеть, что время выхода пика окисления салициловой кислоты составляет ≈ 200 сек. Учитывая ароматическую природу этого соединения (Рисунок 17), можно сделать вывод, что органическое вещество исследуемой волжской воды представлено в основном алифатическими соединениями.

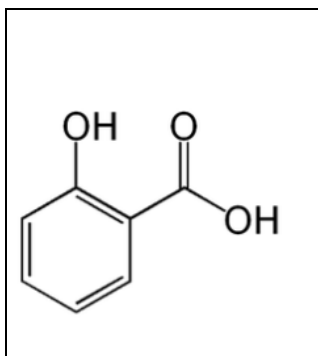


Рисунок 17. Формула салициловой кислоты

Следовательно, можно говорить о правильности выбора полиэтиленгликоля в качестве аналога гумусовых веществ природных вод, а, следовательно,

полиэтиленгликоли можно использовать для проведения экспериментов по оптимизации условий окисления веществ на окситермографе.

4.1.1. Доказательство полноты окисления ОВ большой молекулярной массы в условиях окситермографического определения

Все ГВ можно считать высокомолекулярными соединениями, хотя дискуссии о размерах молекулярных масс (ММ) продолжаются до последнего времени. Исторически в этом отношении выявляются несколько этапов. На ранних этапах гуминовым кислотам приписывали низкие и постоянные величины ММ. 80-90 лет назад их считали равными 1400 атомных единиц массы (а.е.м.), затем возобладало мнение, что ГВ полидисперсны, поэтому к ним неприменимы понятия ММ. После развития химии высокомолекулярных соединений и появления новой аналитической техники стали считать, что ММ фульвокислот близки к 10-15 тыс. а.е.м., а гуминовых кислот - от 20-30 тыс. до 100-150 тыс. а.е.м. В начале 80-х годов XX века было показано, что крупные частицы гуминовых кислот могут изменяться под влиянием детергентов и комплексонов, которые разрушают сложные ассоциаты молекул, снижая их средние молекулярные массы [36].

Множество работ посвящено определению молекулярных масс ГВ и их фракций [47, 48, 49, 50, 51, 52, 108, 109].

Теоретически принимается, что молекулярная масса ГВ колеблется в широком интервале (от 500 до 200 000 и более).

Необходимым этапом было доказательство полноты окисления ГВ методом окситермографии. Для этого проведен эксперимент окисления ПЭГ различных молекулярных масс (от 300 до 20 000 а.е.м.). Из выбранных пяти образцов были приготовлены водные растворы с одинаковой концентрацией ПЭГ – 0,05 мг/мл.

В результате был получен график экспериментальной зависимости значений ХПК от ММ ПЭГ (Рисунок 18).

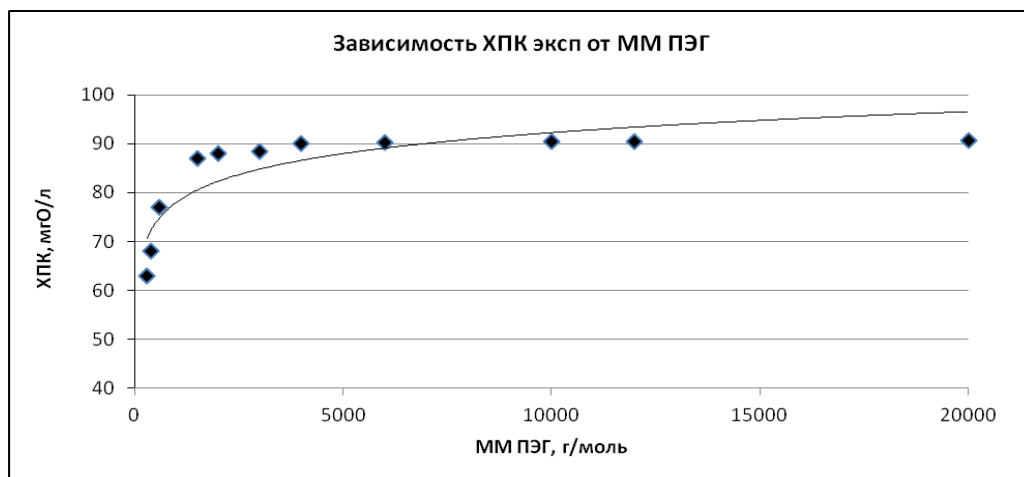


Рисунок 18. График зависимости ХПК_{ср} раствора от молекулярной массы ПЭГ

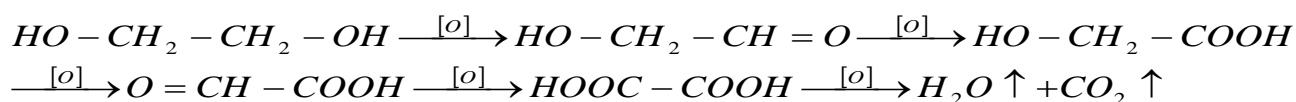
Уравнение зависимости выглядит следующим образом:

$$y = 8,1218 \ln(x) + 8,2848$$

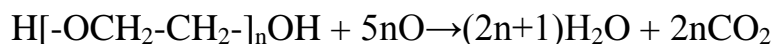
График зависимости значений ХПК от ММ ПЭГ не выходит на прямую линию, что дает основания сомневаться в том, что ПЭГ большой ММ (больше 3 000) полностью окисляется в окситермографе.

Чтобы это проверить, был построен график той же зависимости значений ХПК от ММ ПЭГ, но рассчитанных по уравнению окисления ПЭГ.

Для этого была рассмотрена схема реакции полного окисления этиленгликоля:



единицы ХПК мгО/л, поэтому:



На основании этих данных были рассчитаны степени полимеризации n для ПЭГ различной ММ и значения ХПК при навеске ПЭГ, равной 1 в массовом и мольном эквиваленте (Таблица 4).

Таблица 4. Рассчитанные степени полимеризации и значения ХПК для ПЭГ различной ММ

ММ ПЭГ, г/моль	300	400	600	1500	2000	3000	4000	6000	10000	12000	20000
n	5	8	12	33	44	67	90	135	226	271	453
5n	25	40	60	165	220	335	450	675	1130	1355	2265
ХПК(если взяли ПЭГ 1мкмоль) мгО/л	0,384	0,64	0,96	2,64	3,52	5,36	7,2	10,8	18,08	21,68	36,24
ХПК(если взяли ПЭГ 1мкг) мгО/л	1,33	1,60	1,60	1,76	1,76	1,79	1,80	1,80	1,81	1,81	1,81

Для видимости правильности расчета был построен график зависимости значений ХПК от ММ ПЭГ (в мольном эквиваленте) (Рисунок 19).

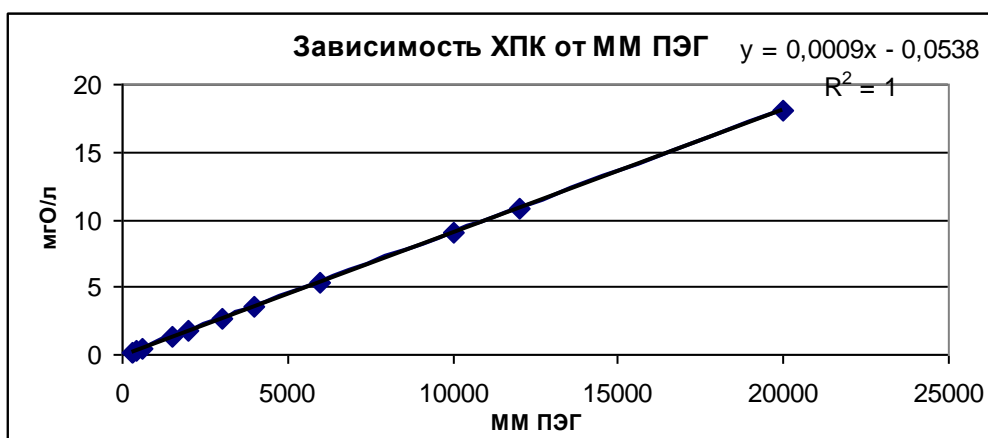


Рисунок 19. Линейная зависимость ХПК от ММ ПЭГ

Зависимость строго линейная, что доказывает правильность расчетов.

Был построен график теоретической зависимости $XPK_{\text{теор}}$ от ММ ПЭГ (Рисунок 20).

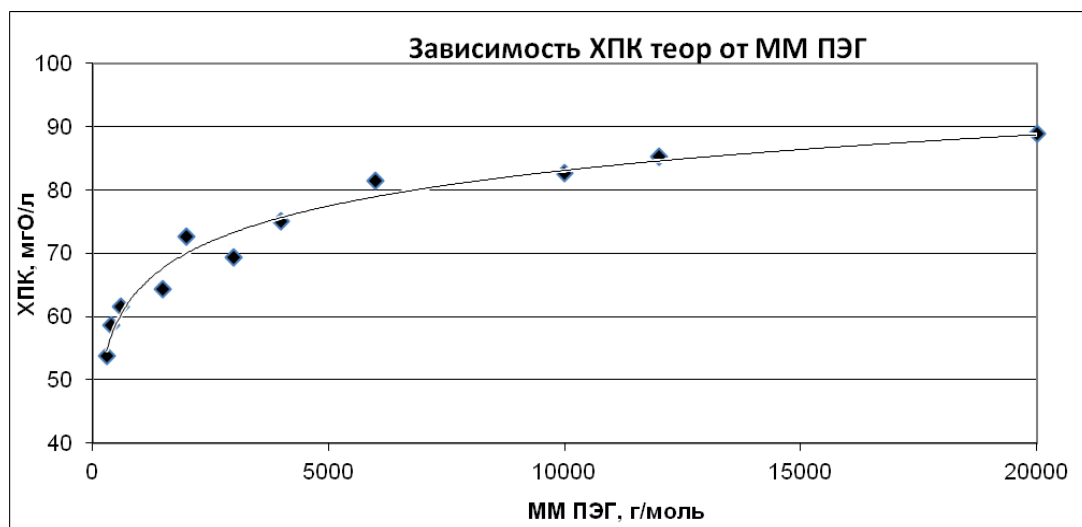


Рисунок 20. Зависимость $XPK_{\text{теор}}$ от ММ ПЭГ

Уравнение зависимости выглядит следующим образом:

$$y = 0,0486 \ln(x) + 0,464$$

Как видно на графике, теоретическая зависимость тоже не выходит на прямую линию.

Сделав линейные преобразования рассчитанной и экспериментально полученной логарифмических зависимостей, получаем следующий вид графиков (Рисунок 21 и 22):

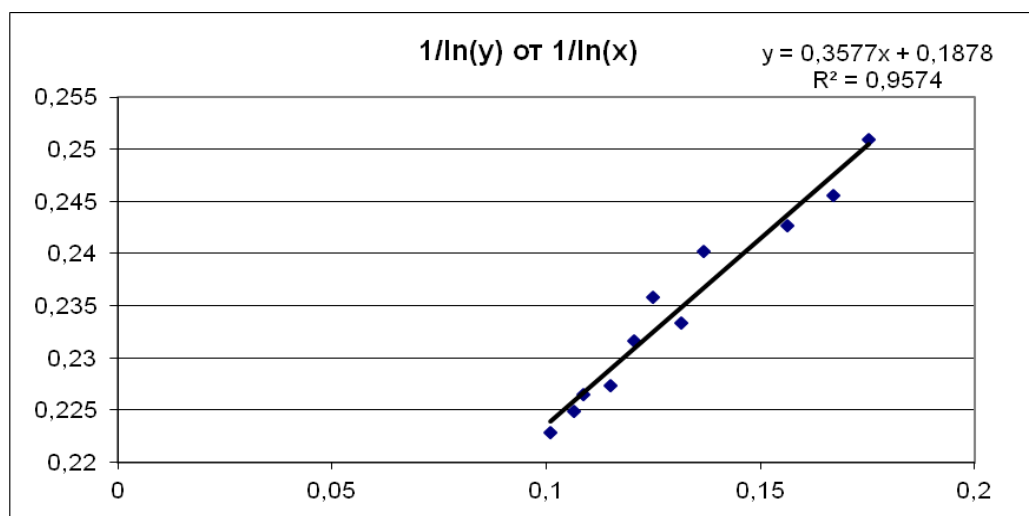


Рисунок 21. Линейное преобразование логарифмической зависимости $XPK_{\text{эксп}}$ от ММ ПЭГ

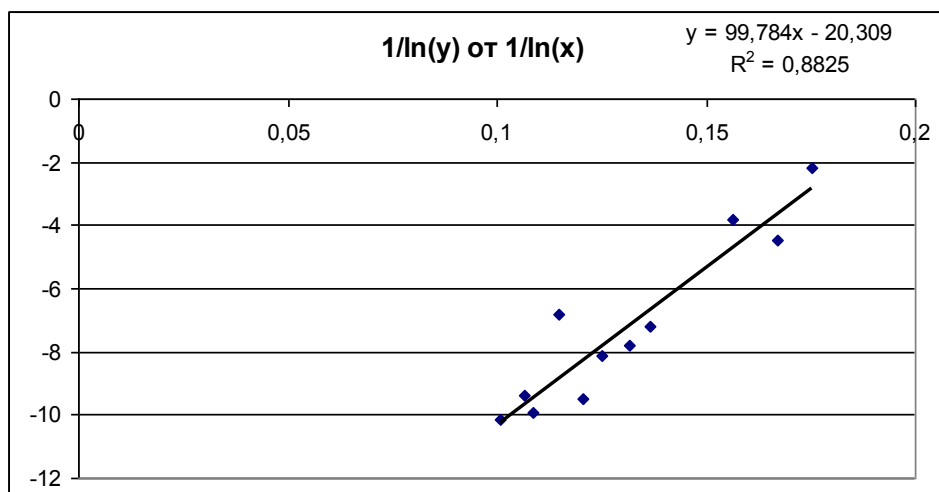


Рисунок 22. Линейное преобразование логарифмической зависимости ХПКтеор от ММ ПЭГ

Проверяя на линейность зависимостей, убеждаемся в значимости коэффициентов корреляции [53]. Для этого делаем интервальную оценку, используя преобразование Фишера, и убеждаемся, что коэффициенты регрессии попадают в данный интервал, что доказывает их значимость.

4.1.2. Обоснование выбора молекулярной массы (ММ) ПЭГ в качестве модельного веществ ГК волжской воды в исследуемом районе

По многим литературным данным [54] относительная молекулярная масса ГК условно принимается равной 1300 – 1500 г/моль. Также согласно [55] водные вытяжки содержат низкомолекулярные органические вещества ароматической природы, т.е. в речной воде растворяются только низкие фракции ГК и ФК. Обычно в незагрязненных водах наблюдается соотношение между содержанием гуминовых и фульвокислот 1:10 по массе [56].

Также неоспоримым фактом являются результаты диссертационной работы Сироткиной И.С. [57], которая исследовала распределение молекулярных масс органических веществ реки Москва, применяя фракционирование на сефадексах. Из ее данных следует, что более половины составляют органические вещества с молекулярной массой < 1500 г/моль (Таблица 5).

Таблица 5. Оценка молекулярного веса растворенных органических веществ р. Москвы по данным фракционирования на сефадексах

Молекулярный вес РОВ, г/моль	Содержание, %
< 1500	50,0
1500-5000	4,0
5000-50 000	35,0
> 50 000	11,0

Более того, в статье А.А. Степанова [58], исследуются ГК и ФК, выделенные методами гидрофобной хроматографии и гель-фильтрации из оторфованной торфянисто-подзолистой почвы на бескарбонатной морене (Центральный лесной государственный биосферный заповедник в Тверской области). По результатам все полученные хроматограммы содержат три максимума, что свидетельствует о присутствии в составе исследуемых ГВ фракций с молекулярной массой около 23 000, 14 000 и 3 000 а.е.м.

Объектом данного исследования являются почвы, расположенные в тех же физико-географических условиях, что и почвы, слагающие территории водосбора реки Волга в районе г. Дубны, поэтому мы можем смело полагать, что ГВ, содержащиеся в волжской воде, полностью окисляются в условиях окситермографического определения.

Поскольку определенного значения в мировой науке о значении ММ нет, условно ММ гуминовых веществ принимается равной 1500 г/моль [54]. Основываясь на этом, в исследовании использовался ПЭГ с молекулярной массой 1500 г/моль.

4.2. Выбор режима окисления (введения пробы в высокотемпературный реактор)

Другим важным условием правильности методики является выбор условий температурной деструкции исследуемых образцов. Для работы на окситермографе нужно выбрать подходящий профиль работы с конкретным веществом. Для решения этой задачи, изначально было проведено снятие зависимости температуры от расстояния продвижения лодочки в реакторе. Температурный профиль изменения температуры по длине реактора представлен на графике (Рисунок 23).

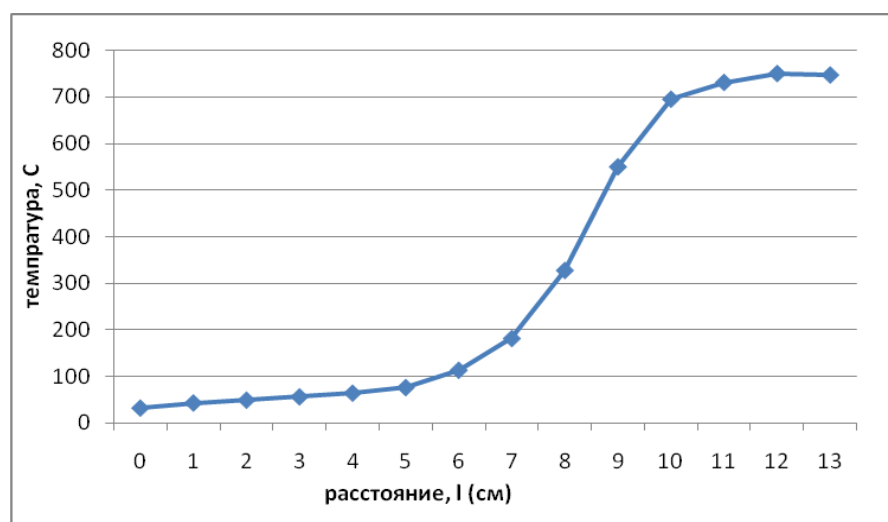


Рисунок 23. Экспериментально полученный температурный профиль (0 см – торцевая часть (начало) кварцевого реактора)

В результате проделанной работы установлены зоны в реакторе, куда следует помещать лодочку с анализируемым образцом, чтобы образец нагревался до определенной температуры.

Далее, чтобы определиться с профилем, необходима информация о температурах окисления составляющих вещества. Поскольку ГК – это полифункциональное соединение, то выбрать температуру окисления довольно сложно. Но из литературы были найдены результаты термогравиметрических исследований ГК, содержащихся в торфе. Это дает основание сделать некоторое аппроксимирование для нашей задачи.

Исходя из представлений о двучленном строении макромолекул гуминовых кислот и ранее предложенной их модели Шапченковой О.А., Анискиной А.А., Лоскутовым С.Р. [59], Чухаревой Н.В., Шишминой Л.В., Новиковым А.А. [60], Сартаковым М.П. [61], в которых излагаются результаты термогравиметрических исследований гуминовых кислот. В результате термоаналитических исследований у гуминовых кислот торфа отчетливо выражены температурные интервалы потери веса при 60–120 °С, 120–240 °С, 240–400 °С и 400–700°С.

На всех термограммах образцов обнаруживается экзотермический эффект при 60–120°С с максимальной интенсивностью термоэффекта 60–75°С, который вызывается удалением адсорбционной воды и расщеплением скелета молекулы гуминовых кислот в периферической части. Это подтверждается величиной потери массы.

Первый небольшой экзотермический эффект в низкотемпературной области от 120–240°С с максимальной интенсивностью при 145–180°С соответствует разрушению молекулярной периферии гуминовых кислот.

Второй отчетливый экзотермический эффект при 240–400°С с максимальной интенсивностью 330–370°С вызван дальнейшим разрушением гуминовых кислот.

Преобладающими реакциями в этом интервале температур являются реакции дегидрирования, декарбоксилирования и параллельно последовательные реакции, связанные с началом расщепления центральных ядерных структур.

Установлено, что термическое разложение углеводов, дегидратация алифатических структур, декарбоксилирование происходит приблизительно между 200 и 350°С, а при более высоких начинается деструкция ароматических структур.

В интервале больше 450°С происходит отщепление гидроксильных и карбоксильных групп.

Высокотемпературные эффекты, протекающие при температуре выше 400°С, с максимальной интенсивностью при 510–540°С, связаны с разрушением наиболее устойчивых структур окислением выделившегося углерода.

На основании изученной литературы по термодеструкции гуминовых веществ был создан новый профиль, в котором 4 ступени окисления (80°C _ 350°C _ 450°C _ 550°C) длительностью 600 сек (Рисунок 24).

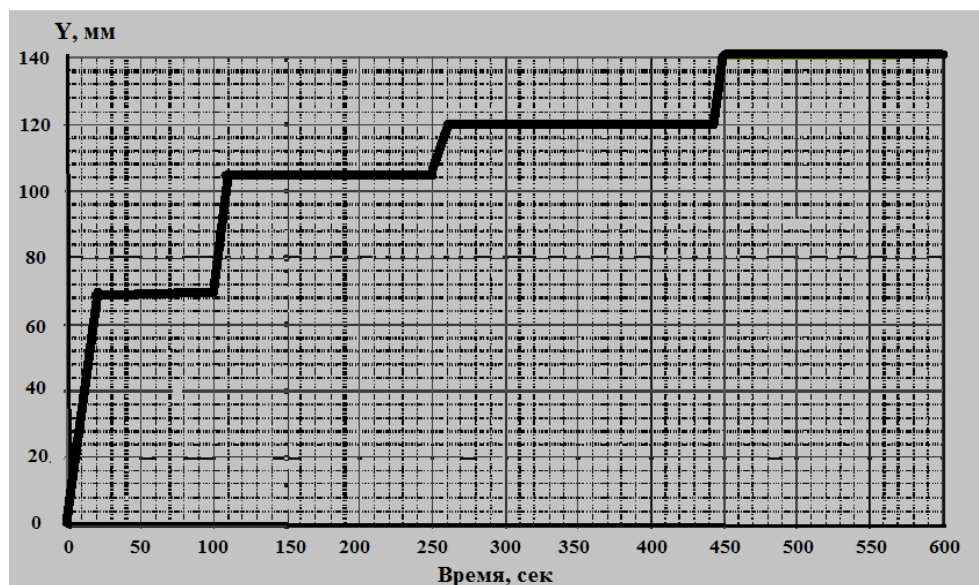


Рисунок 24. Профиль работы окситермографа

Интерпретировать профиль можно следующим образом. Лодочка (пробоотборник с анализируемым веществом), пройдя путь 60 мм, останавливается для отгонки воды, мешающей процессу окисления при температуре $60\text{-}120^{\circ}\text{C}$. Спустя определенное время (100 секунд), поскольку этого времени достаточно для отгонки воды, лодочка снова движется и входит в реактор, останавливается для деструкции ароматических структур в интервале до 350°C на это затрачивается 150 секунд. Через 250 секунд, так как времени хватает для разрушения гидроксильных и карбонильных групп при температурах больше 450°C . Проходя при этом ещё 70 мм, после чего, лодочка снова останавливается — для полного окисления органики. И, спустя 150 секунд при температуре более 550°C , она выходит из реактора и возвращается назад.

Данный профиль характеризует термодеструкцию органического вещества только при высокой температуре, но в условиях окситермографического определения происходит окисление пробы кислородом из бинарной смеси

«кислород – инертный газ» в условиях высоких температур, поэтому возникли сомнения в правильности выбранного профиля.

Эксперимент проводили с использованием стандарта реальных ГК, производство фирмы ROTH, Art.7824.1, Carl Roth GmbH+CoKarlsruhe. в условиях различных профилей.

Проверялся результат аналитического сигнала окисления ГК в следующих условиях нагрева:

1. Профиль 2 ступени (100° C и 700° C) длительностью 220 сек. (Рисунок 25);

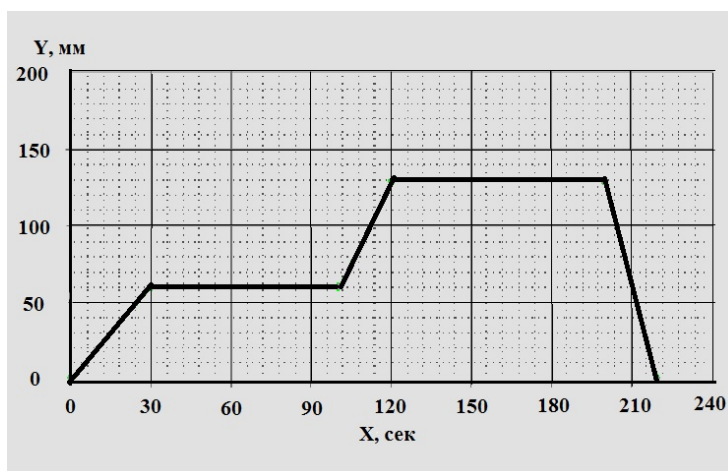


Рисунок 25. Двухступенчатый профиль нагрева

Полученный средний аналитический сигнал = $41,47 \pm 5,4$ мгО/л

2. Профиль 3 ступени (80, 400 и 600° C) длительностью 360 сек (Рисунок 26);

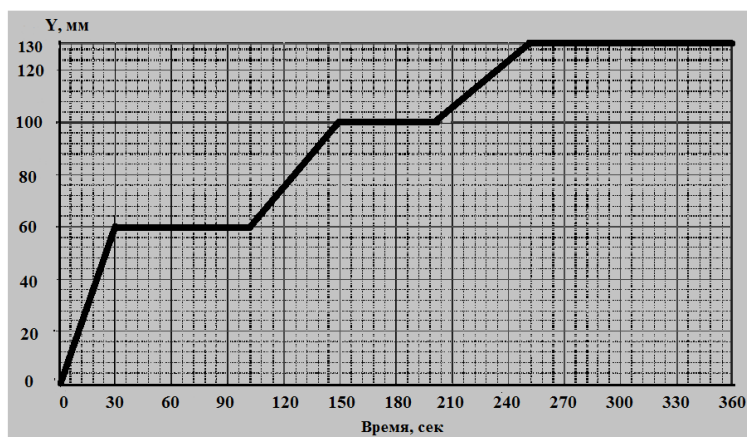


Рисунок 26. Трехступенчатый профиль нагрева

Полученный средний аналитический сигнал = $9,71 \pm 5,7$ мгО/л

3. Профиль 4 ступени (80° C _350° C _450° C _550° C) длительностью 600 сек (Рисунок 27);

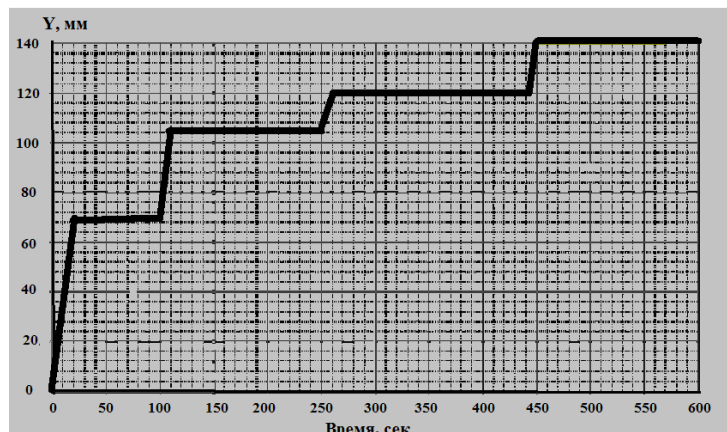


Рисунок 27. Четырехступенчатый профиль нагрева

Полученный средний аналитический сигнал = $10,80 \pm 5,3$ мгО/л

Таким образом, наиболее оптимальным является 2-ступенчатый профиль 60 и 130 сек. (100 и 700 C⁰), поскольку именно в этих условиях получен максимальный аналитический сигнал. Интерпретировать профиль можно следующим образом. Лодочка входит в реактор и, пройдя путь 60 мм, останавливается для отгонки воды, мешающей процессу окисления при температуре 100-120 °С. Спустя определенное время (20 секунд), лодочка входит в область повышенной температуры реактора (700-800 °С) для полного сжигания органики и через 80 секунд возвращается назад.

Это вполне обоснованно, т.к. в районе 130 сек (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.

Полученные при 2- и 4-ступенчатом профиле нагрева окситермограммы представлены в приложениях 1 и 2.

4.3. Выбор условий работы окситермографа в рамках разрабатываемой методики

В данном исследовании варьировались значения тока и напряжения. Величина давления сознательно была оставлена постоянной, равная 0,4 бар. Этого давления достаточно для создания противотока инертного газа, который препятствует поступлению кислорода из воздуха в реактор.

Критерием выбора подходящих условий для окисления ПЭГ являлась степень близости получаемого экспериментально значения аналитического сигнала к рассчитанному значению ХПК вводимого анализируемого образца (80 мгО/л). Такое значение ХПК выбрано сознательно, поскольку в течение гидрологического года значение содержания ОВ волжской воды в исследуемом районе варьирует в интервале этого значения ХПК (по результатам прошлых работ, ХПК было определено бихроматным методом (таблица 6).

Таблица 6. Значения ХПК в волжской воде в течение гидрологического года

Сезон года	ХПК, мгО/л
Зима	57
Весна	88
Лето	65
Осень	60

Итак, оптимальные условия исследовались при:

- 1) Профиль 2 ступени 60 и 130;
- 2) ММ ПЭГ = 1500 г/моль;
- 3) V пробы = 10 мкл.

Величины варьирования параметров экспериментов и полученные значения аналитического сигнала представлены в таблице 7.

Таблица 7. Условия проведения эксперимента и результаты измерения в этих условиях

№ 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 = $24,9 \pm 9,4$ мгО/л
2	2	400	Изменили условия работы регистрирующей ячейки, тем самым повысили количество выводящегося из работы остаточного кислорода; Аналитический сигнал средний = $27,5 \pm 9,8$ мгО/л
3	1	300	Изменили условия дозирования кислорода, поступающего из воздуха; уменьшили концентрацию кислорода; Аналитический сигнал средний = $32,5 \pm 7,8$ 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 = $45,2 \pm 7,8$ мгО/л
5	-2	300	Еще уменьшили концентрацию кислорода, поступающего из воздуха; Аналитический сигнал средний = $43,6 \pm 9,3$ 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 = $58,7 \pm 8,1$ 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 = $76,4 \pm 7,0$ мгО/л

По результатам исследования выбраны подходящие условия для окисления растворов ПЭГ: величина тока равна 0 мА, напряжения - 300 мВ, давления – 0,4 бар.

Как уже выше говорилось, величина тока показывает концентрацию кислорода в бинарной смеси «кислород – инертный газ». Если парциальное давление кислорода велико, а суммарное количество органики в пробе мало, отрицательный пик потребления кислорода относительно фона будет маленьким (в воздухе около 21 % кислорода), и его сложно будет зарегистрировать. Если парциальное давление кислорода низкое, то этого количества кислорода может оказаться недостаточным для полного окисления органического вещества.

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, это остаточное количество кислорода является достаточным. Кроме того, конструкция прибора устроена таким образом, что именно при нулевом значении тока достигается максимальная чувствительность. Это и наблюдается вследствие проделанного эксперимента.

4.4. Проверка правильности подобранной методики (сравнения полученных результатов со стандартными методами)

С целью проверки правильности подобранной методики исследовались три пробы природной воды, предоставленные ФГБУ «Центррегионводхоз» Дубнинской ЭАЛ.

Для градуировки была приготовлена серия растворов ПЭГ молекулярной массы 1500 г/моль и концентрациями, которые в пересчете на единицы ХПК дают значения 20 мгО/л, 50 мгО/л, 80 мгО/л, 100 мгО/л, 120 мгО/л, 130 мгО/л и 150 мгО/л. Результаты эксперимента представлены в Таблице 8.

Таблица 8. Полученный аналитический сигнал при окислении растворов ПЭГ заданных концентраций при $I=0$ мА, $U=300$ мВ ($n=10$)

№ п/п	ХПК _{теор.} , мг/л	Аналитический сигнал ср, мгО/л
1	20	16,7±5,5
2	50	47,3±6,4
3	80	76,1±7,1
4	100	96,3±7,7
5	120	118,2±7,6
6	130	127,8±8,1
7	150	149,5±8,8

По средним значениям аналитического сигнала заданных концентраций растворов ПЭГ был построен градуировочный график (Рисунок 28).

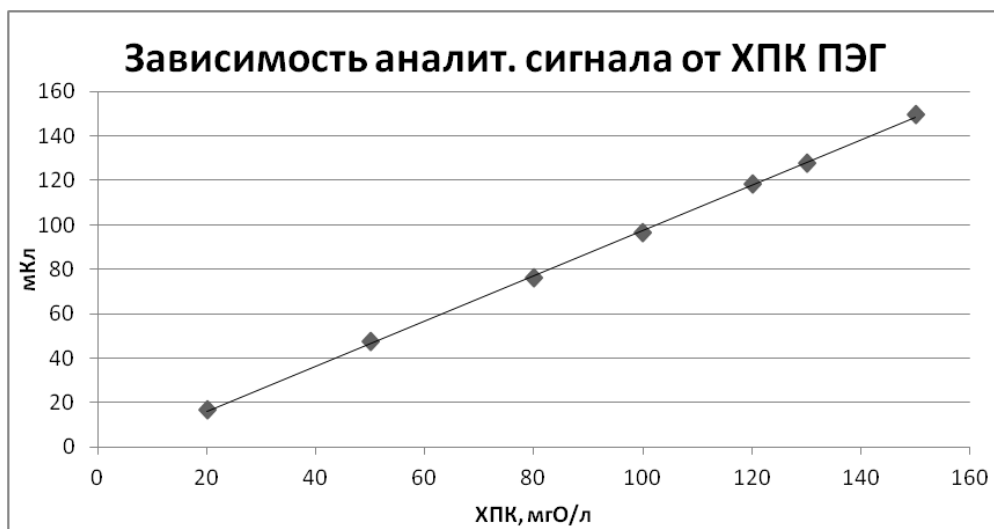


Рисунок 28. Градуировочный график растворов ПЭГ (20, 50, 80, 100, 120, 130 и 150 мгО/л) при $I=0$ мА, $U=300$ мВ, $P=0,4$ бар

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

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

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.

Сходимость методики равна 0,46, что считаем хорошим результатом, поскольку считается, что для хорошо отработанных методик это значение часто приближается к 0,5 [62].

Предел обнаружения (PrO) вещества методом окситермографии в условиях данной методики, рассчитанный по формуле [63], составляет 2,9 мгО/л.

$$c_{\min} = \frac{3s_0}{S}$$

где S – значение концентрации потребления кислорода, полученное при анализе 20 проб дистиллированной воды; s_0 – стандартное отклонение полученных концентраций, S – коэффициент чувствительности, полученный из графика

градуировочной зависимости (по критерию Фишера градуировочная функция линейна), коэффициент чувствительности - это тангенс угла наклона градуировочной прямой).

Значения ХПК природной воды, полученные бихроматным методом и методом окситермографии, представлены в Таблице 9:

Таблица 9. Результаты измерения ХПК природных водных объектов бихроматным методом и методом окситермографии

№ пробы	С _{ср} , мГО/л (ПНД Ф 14.1:2.100-97)	С _{ср} , мГО/л, (метод окситермографии)
1	18 ± 4	21 ± 3
2	34 ± 8	33 ± 3
3	36 ± 9	28 ± 5

По итогам исследования можно заключить, что методика количественного определения трудноокисляемых высокомолекулярных органических веществ, содержащихся в природных водах методом окситермографии, подобрана верно.

4.5. Методические особенности проведения мембранной фильтрации для исследования распределения ОВ по фракциям

Первый эксперимент показал, что при ультрафильтрации происходит увеличение значений ХПК всех растворов, профильтрованных через мембраны (Таблица 10).

Таблица 10. Результаты мембранно-окситермографического анализа волжской воды

Диаметр пор мембран	Аналитический сигнал, мгО/л
Исходная нефильтрованная волжская вода	23,8
0,45 мкм	34,8
50 нм	62,5
10 нм	2274,7

В поисках ответа на вопрос, почему ХПК увеличивается, были сделаны три предположения.

1. Первое предположение возникло исходя из того, что в статьях Линника Р.П. с соавторами [64] утверждается, что ультрафильтрация органического вещества малореальна. Авторы утверждают, что при прохождении органических веществ через малые объемы пор происходит трансформация молекул вещества и вследствие этого результаты анализа получаются некорректными.

Так, Линник Р.П. с соавторами пишет, что «Вытянутые в длину незаряженные молекулы могут проникать через мембрану, номинально определенная молекулярная масса (НОММ) которой меньше, чем молекулярная масса исследуемых веществ, в то время как молекулы, молекулярная масса которых ниже НОММ, но имеющие сферическую форму, могут ею задерживаться. Это явление может быть причиной не совсем корректной оценки молекулярной массы комплексов металлов с органическими веществами,

например, гумусовыми, форма макромолекул которых зависит от многих факторов и при определенных условиях может отличаться от сферической».

Другое объяснение можно найти в учебном пособии Лазарева С.И. [65] по электромембранным методам разделения раствора, где пишется, что водные растворы, содержащие органические вещества с низкой степенью диссоциации, высокой полярностью, ограниченно растворимые, имеющие в структуре бензольное кольцо, и являющиеся слабыми кислотами или основаниями, традиционно разделить ультрафильтрацией малореально и неперспективно. Здесь можно предположить, что в примембранном слое и в порах мембраны молекулы растворенного вещества располагаются так, что плоскости бензольных колец перпендикулярны поверхности мембраны и стенкам пор. Поэтому, с увеличением концентрации раствора уменьшается диаметр пор, а в некоторых случаях происходит их блокирование и, как следствие, снижается водопроницаемость и увеличивается коэффициент задерживания мембран. Кроме того, с ростом концентрации возможно образование димеров, тримеров и других более сложных пространственных структур из молекул растворенного вещества как в примембранных слоях, так и в объеме раствора.

Эта гипотеза имеет место быть, поэтому мы отдаем себе отчет в том, что получаемые нами результаты не являются истинными, т.к. размеры пор внутри самих мембран не являются одинаковыми и молекулярные размеры задерживаемого на мембране вещества не всегда соответствуют номиналу, указанному в инструкции по использованию мембраны.

2. Второе предположение связано с тем, что при ультрафильтрации возможно концентрирование органического материала, т.к. в этих условиях идет процесс концентрационной поляризации (когда в пограничном слое около поверхности перегородки накапливается вещество, имеющее наименьшую скорость проникновения) [66].

3. Третье предположение связано с тем, что дополнительное органическое вещество вымывается самими мембранами, поскольку они сделаны на основе смеси ацетатов целлюлозы и ароматического полисульфонамида.

Первое предположение невозможно проверить, поэтому было принято решение исследовать возможность проявления второй и третьей гипотез, чтобы в случае их неподтверждения, исключить их из рассмотрения.

Наличие явления концентрационной поляризации не наблюдается, поскольку значения ХПК исходной воды и суммарного ХПК всех фракций равны. Эти результаты исключают также наличие явления адсорбции ОВ на материале фильтра. В Таблице 11 представлены результаты одного лишь эксперимента, проведенного во время летней межени. Аналогичным образом проверялись все остальные результаты.

Таблица 11. Результаты определения ХПК во фракциях волжской воды в летнюю межень

	ХПК (мгО/л)	ХПК, %
Нефильтрованная исходная речная вода	61,2 ± 1,2	
>0,22 мкм	8,7 ± 2,6	14,3
0,22 мкм-50 нм	6,7 ± 2,9	10,9
50 нм-20 нм	19,5 ± 1,8	32
20 нм-10 нм	11,2 ± 1,9	18,2
<10 нм	15,1 ± 1,7	24,7
сумма	61,2 ± 1,3	100,1

Чтобы исключить последнее предположение, было проведено исследование, которое подтверждает, что мембраны действительно вносят некоторое количество органического материала. При определении значений ХПК профильтрованных через мембраны растворов количества кислорода не хватало для его полного окисления, в связи с этим ток сознательно был увеличен до 10 мА, тем самым понизили чувствительность метода в 10 раз. Было также определено, что после промывки всех мембран 5-тикратным объемом (по 5 мл) дистиллированной воды

поступление дополнительного органического вещества от мембран исключается (Таблица 12).

Таблица 12. Аналитические сигналы от мембран до и после промывки

Мембраны	Аналитический сигнал ср. при $I=10$ мА, $U=300$ мВ, мгО/л	Аналитический сигнал ср. после промывки водой 25 мл, мгО/л
МФАС-ОС-1 (0,22 мкм)	3,2	0
МФАС-ОС-2 (0,45 мкм)	0,4	0
УАМ-500 (50 нм)	23,9	0
УАМ-300 (30 нм)	71,1	0
УАМ-200 (20 нм)	29,5	0
УПМ-100 (10 нм)	3,6	0
УПМ-50 (5 нм)	34,2	0

В соответствии с этим, было сделано заключение, что необходимо перед вводом реальной пробы подготавливать мембраны, тогда не будет дополнительного вклада органического вещества от мембран.

В последнее время в литературе появилась информация от исследователей, работающих с мембранами [110]. Их исследования основаны на действии ультразвука (УЗ). Ультразвук широко используется в качестве метода очистки в силу явления кавитации. Кавитация определяется как образование, рост и сокращение пузырьков, которые образуются при большом отрицательном давлении на жидкую среду. Когда ультразвук распространяется в жидкой среде, например, исходном растворе, поочередно происходят циклы сжатия и расширения среды. Сжатие цикла может привести разрушению микропузырьков, с выделением энергии, что приводит к очистке поверхности мембраны.

Физического смысла объяснению фазы разрушения кавитационных пузырьков в настоящее время пока нет. Исследователи полагают, что происходит очень быстрое перегревание, а сжатие газа в пузырьках является следствием адиабатических процессов. Непосредственно перед разрушением пузырьков температура и давление в них могут достигать значений порядка соответственно 4000 – 5000 К и 0,2 – 0,5 МПа [67]. Такое короткое время перегревания (< 10 мкс) свидетельствует об экстремально высокой скорости нагревания и охлаждения (порядка 10^{10} К/с).

При правильно подобранных условиях (частота, температура, продолжительность действия) УЗ-обработки воды способствует окислительной деструкции органических веществ [67].

Описанным выше мембранно-окситермографическим методом исследовали эффективность подготовки мембраны с помощью ультразвука.

В исследовании использовалась ультразвуковая ванна УЗВ-5,7 ТТА фирмы «Сапфир». На дне ванны установлены пьезокерамические преобразователи, собранные на элементах фирмы APC International Ltd. (США), преобразующие электрическую энергию в ультразвуковые колебания (кавитацию) [68].

Рабочая частота УЗ-ванны фиксирована и равна 35 кГц. Согласно имеющейся методике работы с УЗ-ванной [110], интервал рабочих температур лежит в пределах 23 – 40 °С. Элюент – бидистиллированная вода. Продолжительность воздействия – 30 минут.

На первом этапе повторили описанный эксперимент, значение температуры прировняли 25 °С. Время действия оставили равным 30 мин.

В результате в растворе, прошедшем через подготовленную мембрану, измеряли значение ХПК окситермографическим методом в подобранных условиях: профиль 2 ступени 60 и 130; $I = 0$ мА, $U = 300$ мВ, $P = 0,4$ бар.

На первом этапе измерили ХПК элюента – бидистиллированной воды (Таблица 13).

Таблица 13. Аналитический сигнал от бидистиллированной воды

Номер опыта	Аналитический сигнал, мгО/л
1	9,5
2	9,3
3	8,2

Средний аналитический сигнал равен $9,0 \pm 0,9$ мгО/л.

Затем измерили аналитический сигнал профильтрованной бидистиллированной воды через мембрану с диаметром пор 0,45 мкм (Таблица 14)

Таблица 14. Аналитический сигнал от профильтрованной б/д воды через мембрану

Номер опыта	Аналитический сигнал, мгО/л
1	80,1
2	81,8
3	92,3

Средний аналитический сигнал равен $84,7 \pm 1,3$ мгО/л.

Условиями работы УЗ ванны являются частота, температура, мощность, время и давления. Так как давления, мощность и частота задавались автоматически, нам оставалось только варьировать временем и температурой. Руководствуясь методикой использования УЗ ванны, мы решили остановиться на предложенном нам времени – 30 минутах. По методике чем ниже температура, тем лучше (но не ниже 23 °С), но мы решили рискнуть и повысить температуру до 25 °С. В итоге наши условия для УЗ ванны: Частота – 35 Гц, время 30 мин., температура – 25 °С, мощность 90%, рабочее давление – 50 кПа.

В результате получили следующие данные (Таблица 15):

Таблица 15. Аналитический сигнал от бидистиллированной воды после фильтрации через подготовленные с использованием УЗ ванны мембраны

Номер опыта	Аналитический сигнал, мгО/л
1	8,4
2	9,6
3	8,8

Средний аналитический сигнал равен $8,9 \pm 1,4$ мгО/л.

В качестве эксперимента повысили температуру до 35 °С. Мембраны полностью разрушились.

Таким образом, можно заключить, что подготовка мембран при помощи ультразвука является легко воспроизводимой в лабораторных условиях и достаточной процедурой для очистки мембран от органического материала без разрушения самих мембран.

Вывод к главе 4: разработана методика проведения анализа комбинированным мембранно-окситермографическим методом, которая включает в себя предварительную подготовку мембран с помощью ультразвука, мембранную фильтрацию исследуемых водных растворов через мембраны с различными размерами пор, и количественное определение ОВ в полученных фракциях методом окситермографии со следующими задающимися параметрами работы окситермографа:

- 2-х ступенчатый профиль нагрева со ступенями 100 и 700 С⁰, длительностью 220 сек в бинарной газовой смеси «кислорода-аргон» с нулевым значением тока и напряжением, равным 300 Мв;

- построением градуировочной зависимости ХПК от аналитического сигнала с использованием ПЭГ с ММ, равной 1500 г/моль.

Глава 5. Апробация предлагаемого мембранно-окситермографического метода на реальном природном водном объекте

5.1. Характеристика объекта исследования и его особенностей

Объектом исследования является вода реки Волги в районе города Дубны Московской области. Здесь река является нижним бьефом Иваньковского водохранилища. Русло Волги в районе г. Дубны перекрыто земляной плотиной, к которой с левого берега примыкает бетонная водосливная плотина (длина 216 м, высота 30 м) и гидростанция. Расход воды в нижнем бьефе водохранилища напрямую зависит от работы Иваньковского гидроузла.

Химический состав речной воды в нижнем бьефе водохранилища напрямую зависит от такового в самом водохранилище, но пока неизученным является процесс изменения гидрохимического состава при сбросе воды через плотину Иваньковской ГЭС. А это исследование имеет не только научный интерес, но и носит стратегический характер, поскольку река является источником питьевого водоснабжения для населения г. Дубны и сразу после сбросов воды через плотину в реке расположено место водозабора. Также в данном месте из реки Волга берет начало канал им. Москвы, являющийся одним из источников питьевого водоснабжения г. Москвы.

Детальное исследование поведения гидрохимических параметров в системе «верхний бьеф - нижний бьеф» с учетом временной изменчивости проводилось автором по 23 показателям по аттестованным методикам и продолжалось в течение двух полных гидрологических года с 2004 по 2006 гг.

Определялись следующие компоненты:

- обобщенные и интегральные показатели: температура, рН, цветность, мутность, взвешенное вещество, сухой остаток, содержание растворенного кислорода, биохимическое потребление кислорода (БПК₅), перманганатная окисляемость (ПО);

- главные ионы: общая жесткость (кальций и магний), натрий, калий, щелочность, сульфаты, хлориды, фториды;

- биогенные вещества: ионы аммония, нитрит-ионы, нитрат-ионы, фосфат-ионы, железо общее;
- загрязняющие вещества: нефтепродукты.

Применяя стандартизированные методики (Таблица 16) и применяя различные методы аналитической химии (фотометрический, титриметрический, гравиметрический, амперометрический, потенциометрический, хроматографический, метод инфракрасной спектроскопии и др.), были получены данные, на основании которых выявлены основные особенности формирования химического состава воды в р. Волге в районе г. Дубны. Результаты опубликованы в первых работах автора [69; 70]. Пробы воды отбирались в Иваньковском водохранилище и в реке Волге в непосредственной близости от плотины, с целью выяснения влияния сброса воды через плотину на гидрохимический состав.

Определение гидрохимических показателей проводилось самостоятельно на базе эколого-аналитической лаборатории университета «Дубна». Периодически проводился контроль точности в лаборатории методом стандартов и методом добавок, чтобы проверить качество выполняемых измерений. Весь химический анализ проводился с учетом рекомендаций, указанных в аттестованных методиках. Ежегодно все лабораторное оборудование поверялось.

Таблица 16. Обзор используемых методов и методик измерения компонентов гидрохимических вод

Метод измерения	Гидрохимические компоненты	Прибор	Методика	Предел обнаружения
Гравиметрический	Сухой остаток (с/о) Взвешенные вещества (в/в)	Весы электронные Acculab ALC	ПНД Ф 14.1:2.114-97	50 мг/л
			ПНД Ф 14.1:2.110-97	3 мг/л
Титриметрический	Жесткость общая Са Щелочность ПО		РД 33.-5.3.06-96	0,5мг-экв/л
			РД 52.24.403-95 РД 52.24.493-95 НДП 10.1:2.27-96	1,0 мг/л 0,1 ммоль/л 0,25 мгО/л
Амперометрический	O ₂	Оксиметр Марк Т302 Хладотермостат ХТ-3/40-1	ПНД Ф 14.1:2:3:4.123-97	0,001 мг/л
	БПК ₅			1,0 мг/л
Потенциометрический	pH	pH-метр-иономер Эксперт -001	ПНД Ф 14.1:2:3:4.121-97	-1 - 14
Фотометрический	Цветность Мутность NO ₂ ⁻ PO ₄ ³⁻ Fe _{общ} NH ₄ ⁺	Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-3; Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2	РД 52.24.497-95 ГОСТ 3351-74	5 град. цвет.
			ПНД Ф 14.1:2.3-95 ПНД Ф 14.1:2.112-97 ПНД Ф 14.1:2.50-96 ПНД Ф 14.1.1-95	0,001 мг/л 0.010 мг/л 0,1 мг/л 0,05 мг/л
Хроматографический	Cl ⁻ SO ₄ ²⁻ F ⁻ NO ₃ ⁻ Na ⁺ K ⁺	Хроматограф жидкостный ионный "Стайер" фирмы Аквилон	ФР.1.31.2002.0059 9	0,1 мг/л
Инфракрасной спектрофотометрии	Нефтепродукты	Анализатор нефтепродуктов АН-2	ПНД Ф 14.1:2.5-95	0,04 мг/л

Территории водосбора Иваньковского водохранилища расположены преимущественно в заболоченной местности. Это обуславливает повышенное содержание общего железа, органических и биогенных веществ. Статистический анализ данных показывает, что максимальные и минимальные значения различаются по некоторым показателям в десятки и сотни раз и имеют

тенденцию к резкой изменчивости, связанной с сезонными факторами (Таблица 17).

Таблица 17. Результаты гидрохимического анализа показателей в р. Волге за период 2004-2006 гг.

Вещество	мин	макс	среднее	медиана	ср.кв.откл.	макс/мин
БПК ₅	1	7	3	3	1,4	7
Раств.кислород	1,2	17,0	10,0	11,0	3,7	14,2
Щелочность	1,2	3,6	2,5	2,4	0,6	3,0
pH	7,0	9,5	7,9	7,8	0,5	1,4
Жесткость	1,4	3,9	2,7	2,8	0,7	2,8
Кальций	21	54	36	37	8,5	2,5
Магний	4	25	11	10	5,0	6,2
Железо (общее)	0,1	1,3	0,6	0,6	0,3	10,8
t, C°	1	26,7	7,8	3,9	7,3	26,7
Цветность	33	301	126	134	52	9
Мутность	0	74	7	2	15,2	74
Сух.остаток	98	231	163	161	34,6	2,4
Взв.вещ-ва	0	186	47	25	56,2	-
Перманганатная окисляемость	5,71	21,83	13,45	14,03	4,26	3,88
Ион аммония	0,13	1,35	0,61	0,58	0,34	9,16
Фосфат-ион	<ПО	0,62	0,26	0,23	0,17	-
Нитрит-ион	<ПО	0,006	0,106	0,108	0,115	-
Нефтепродукты	<ПО	0,74	0,28	0,19	0,16	-
Хлорид-ион	3,0	12,0	6,7	6,2	2,3	3,9
Нитрат-ион	0	10,2	3,4	3,8	2,6	-
Сульфат-ион	3,4	20,9	10,2	8,7	4,1	6,1
Фторид	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	1,4

<ПО - меньше предела обнаружения

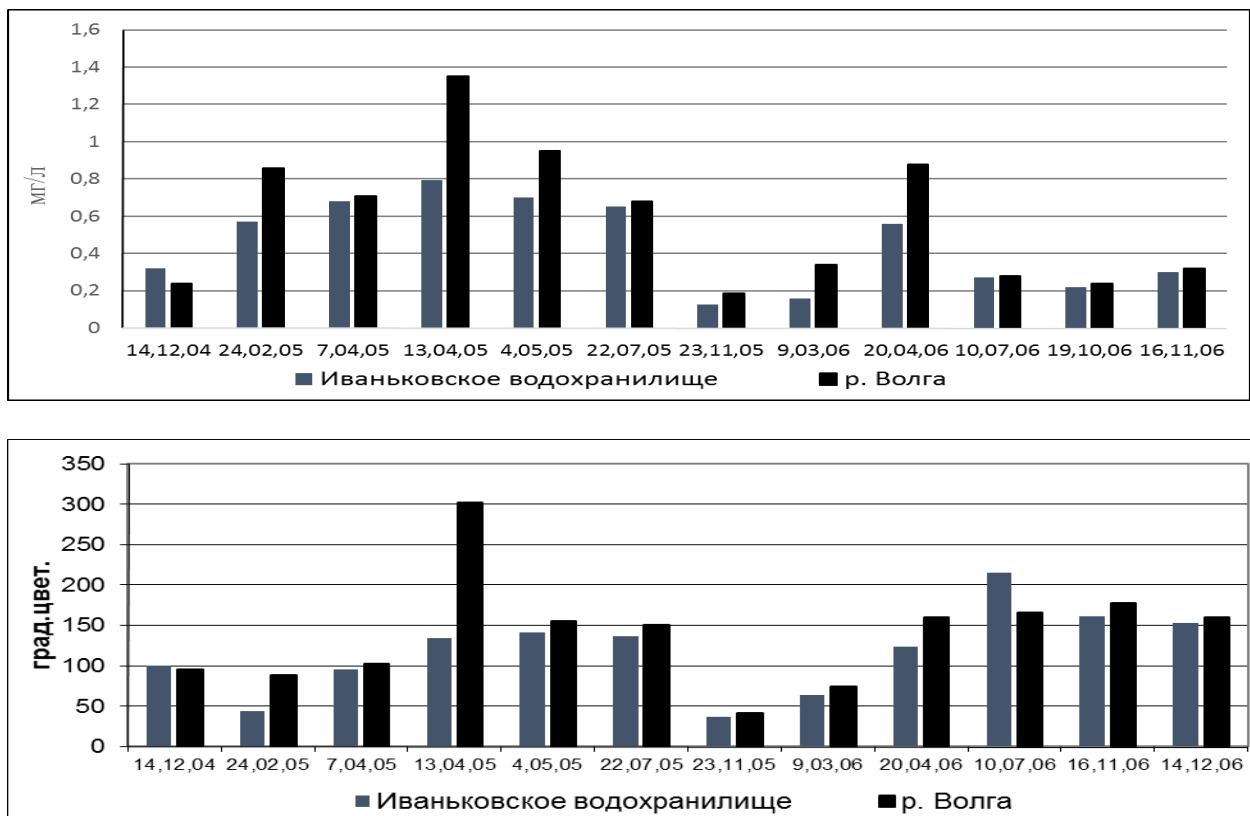
На основании подробного анализа временной и пространственной динамики гидрохимических показателей качества воды в р. Волге в пределах г. Дубны были сделаны следующие основные выводы:

1. Наши исследования подтверждают литературные данные о том, что вода в Ивановском водохранилище содержит высокие содержания органического и взвешенного материала.

2. При прохождении через плотину Ивановской ГЭС концентрации практически всех загрязняющих веществ увеличиваются.

В системе «верхний бьеф – нижний бьеф» происходит увеличение содержаний практически всех гидрохимических компонентов реки, в зависимости от сезона года. Например, во время весеннего половодья, когда интенсивность сбросов воды с плотины через водослив максимальна, в районе водозабора наблюдается повышение концентраций практически всех измеряемых показателей (железо общее, цветность, мутность, взвешенные вещества, перманганатная окисляемость, ионы аммония, фосфаты и др.).

На рисунке 29 для иллюстрации представлены изменения содержаний по времени для двух показателей – железа общего и цветности.



б)

Рисунок 29. Изменение содержаний а) железа общего б) показателя цветности при сбросе из водохранилища через плотину

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 масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. В нижнем бьефе, сразу после сброса воды из водохранилища, напротив, заметно снижение концентраций многих элементов (Рисунок 30).

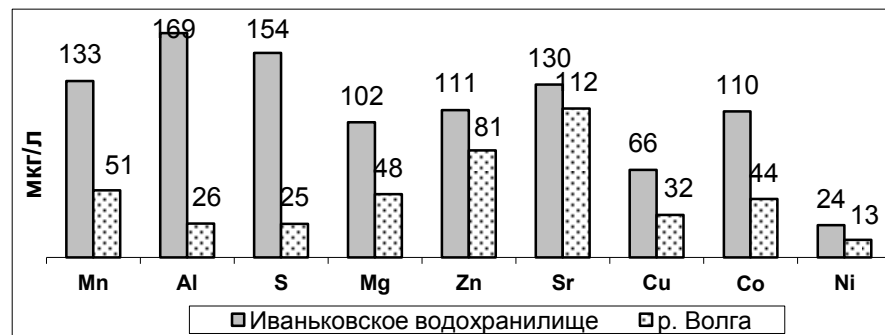


Рисунок 30 - Соотношение концентраций некоторых металлов в водохранилище и р. Волге

Для объяснения этого факта, были сделаны следующие предположения:

1. - снижение концентраций микроэлементов возможно вследствие соосаждения с взвешенным веществом, поступающим из донных отложений водохранилища;
2. - происходит образование взвешенных форм при изменении физико-химических условий при сбросе и последующего их осаждения;
3. - вследствие соосаждения с гидроксидами железа, гидроксидами и карбонатами марганца, которые при аэрации окисляются (Mn^{2+} до MnO_2 , Fe^{2+} до $FeO(OH)$, $Fe(OH)_3$ и Fe_2O_3) и осаждаются непосредственно вблизи плотины;
4. – при сбросе происходит возможное соосаждение вместе с коагулировавшимся при сбросе органическим веществом природных вод.

В поисках объяснения этого явления был проведен фракционный анализ микроэлементов этих же проб.

В этом исследовании был применен метод мембранного фракционирования, разработанный в ГЕОХИ РАН д.х.н. Шкиневым В.М.

На графиках видно (Рисунок 31), что после сброса некоторые элементы переходят во взвешенную форму.

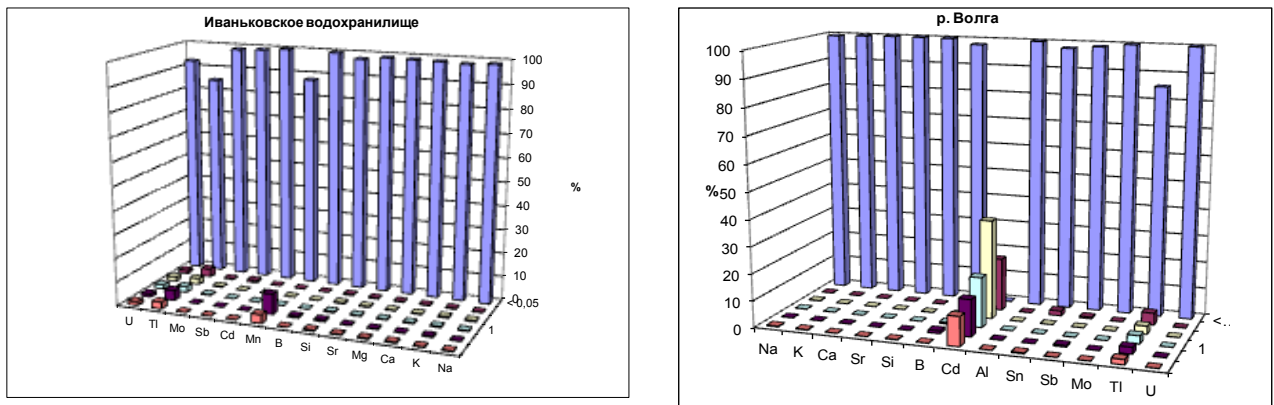


Рисунок 31. Фракционный состав элементов в волжской воде до и после сброса через плотину Иваньковской ГЭС

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 присутствует во всех взвешенных фракциях вследствие образования нерастворимых оксида CdO и карбоната CdCO_3 кадмия. Результаты этого исследования изложены в статье [71].

Но образование взвешенных фракций при изменении окислительно-восстановительных условий свойственно не для всех элементов. Поэтому возникла необходимость в получении данных о распределении ОВ по фракциям в волжской воде, с целью проверки гипотезы об осаждении металлов на коагулировавшемся ОВ.

5.2. Стенд, реализующий комбинированный мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ по фракциям

В данной работе мы представляем новый комбинированный мембранно-окситермографический метод исследования распределения ОВ по фракциям.

Напомним, что определение ФМ вещества представляет собой две последовательные задачи:

- разделение на фракции;
- количественное определение вещества во фракциях.

В новом методе разделение ОВ проводилось методом ультрафильтрации. Применялась одноступенчатая мембранная ячейка (Рисунок 32), давление при этом составляло не более 3 атм. Использовались 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, а количественное измерение - методом окситермографии.



а)

б)

Рисунок 32. Внешний вид стенда комбинированной мембранно-окситермографической установки

- а) одноступенчатая фильтрационная ячейка с компрессором и магнитной мешалкой, б) окситермограф

5.3. Методика и материалы

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.

Анализ проводится при следующих параметрах работы прибора:

Температура I ступени реактора (испарение) – 100 °С.

Температура II ступени (сжигание) – 700 °С.

Температура дозирующей и очищающей ячеек – 750 °С.

Температура регистрирующей ячейки – 750 °С.

Ток дозирующей ячейки – 0 мА.

Потенциал регистрирующей ячейки – 300 мВ.

Профиль – двухступенчатый.

Длительность ступеней: 1-й – 110 сек., 2-й – 100 сек.

Пауза между измерениями в серии – 100 сек.

Число измерений в серии – 10.

Объем аликвоты – 10 мкл.

Расход аргона через очищающую ячейку – 3 см³/сек.

Расход аргона через дозирующую ячейку – 0,5 см³/сек.

Расход бинарной смеси через регистрирующую ячейку – 1 см³/сек.

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

5.4. Изменение распределения органических веществ в волжской воде по фракциям в течение гидрологического года и при сбросе через плотину Иваньковской ГЭС

По результатам исследования, проведенного в течение гидрологического года в основные фазы гидрологического режима, видно, что происходит некоторое изменение во распределении органического вещества по фракциям во времени. Так, летом (Рисунок 33а) преобладает фракция <20 нм, а во время питания реки подземными водами 23 марта 2012 года (Рисунок 33б) в речной воде доминирует органическое вещество размером <50 нм. Этот факт говорит о смене преобладания составляющих органического вещества волжской воды: гуминовых и фульвокислот. ГК и ФК представляют собой целый класс высокомолекулярных соединений, их молекулярные массы точно неизвестны, разными исследователями оцениваются по-разному. Общеизвестно [72], что для гуминовых кислот ММ составляют 20—80 кДа (минимальная 5 кДа, максимальная 650 кДа), для фульвокислот 4—15 кДа. Соответственно размеры молекул (1 нм = 10 Å (ангстрем) \approx 1 кДа) составляют для ГК 9,4 – 10,7 нм; 5,3 – 6,4 нм – для ФК. По другим оценкам молекулярные массы всех гумусовых кислот лежат в диапазоне 3-20 кДа [73].

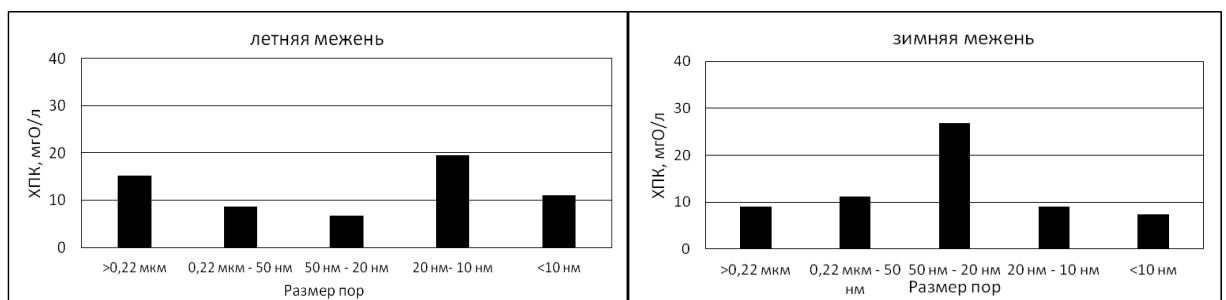


Рисунок 33. Трансформация фракционного состава органического вещества волжской во время летней (а) и зимней межени (б)

Пробы были отобраны в двух местах – в Иваньковском водохранилище в непосредственной близости к плотине, и сразу после сброса воды с плотины в реке в районе водозабора. Это делалось сознательно, чтобы проверить,

происходит ли трансформация исследования распределения ОВ по фракциям при сбросе с плотины.

На графиках (Рисунок 34) представлены результаты этого эксперимента, на основании которого мы можем утверждать, что трансформация происходит и с органическим веществом речной воды.

Кардинально меняются преобладающие фракции: если в водохранилище доминирует растворимая форма размером <10 нм, то после сброса доминанта принадлежит взвешенной форме – $0,22$ мкм и <50 нм. Следовательно, при дальнейшем продвижении вниз по течению реки, эта органика, скорее всего, осядет на дно.

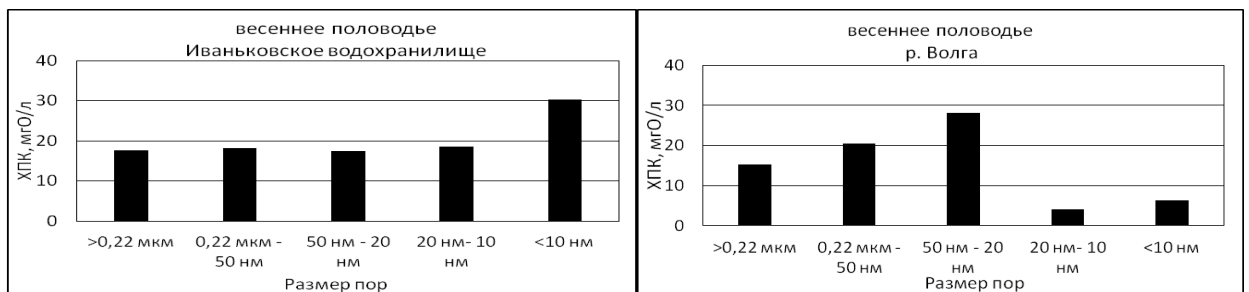


Рисунок 34. Трансформация исследования распределения ОВ волжской воды по фракциям при сбросе с плотины во время весеннего половодья

Осенью, как и предполагалось, во время осенней гомотермии², происходит равновесие всех форм нахождения органического вещества (Рисунок 35).

² 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 (осенняя гомотермия) [74].

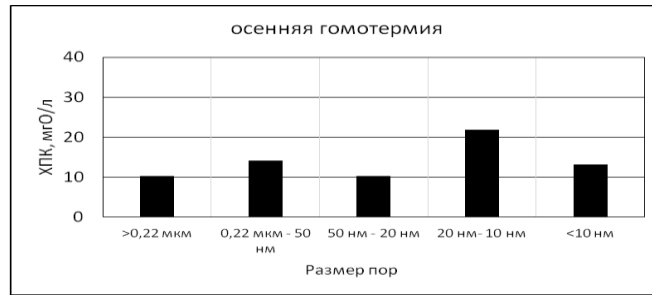


Рисунок 35. Распределение ОВ волжской воды по фракциям во время осенней гомотермии

В заключении хотелось бы отметить, что данное исследование открывает новые возможности для понимания процессов, происходящих в экосистеме, что способствует получению новых знаний об окружающей среде.

Выводы:

1. Впервые показано, что для определения органических веществ 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.

Заключение

Целью данного исследования являлась разработка и оценка возможности применения комбинированного мембранно-окситермографического метода для расширения знаний об окружающем нас мире. По полученным результатам можно заключить, что такая возможность существует.

Ранее метод окситермографии применялся только при анализе общего содержания органического вещества в жидких и твердых объектах.

Необходимо отметить перспективу применения метода окситермографии. Этот метод является новым, и, по нашему мнению, должен занять свое место в ряду методов, применяющихся в аналитических лабораториях экологических служб. Определение показателя ХПК является одним из массовых анализов в программе экологического контроля и надзора, поэтому внедрение метода окситермографии в работу эколого-аналитических лабораторий по всему миру является достойным и перспективным направлением.

Кроме того, в работе рассмотрены примеры применения метода окситермографии для решения различных химико-технологических задач. В связи с этим, необходимо развивать области применения данного метода и способствовать его широкому внедрению в технологических сферах, в том числе и производства.

Метод мембранного фильтрования ранее применялся для получения отдельных фракций металлов, что помогало получить информацию о фракционном составе микроэлементов в водных экосистемах.

В данной работе сделана попытка объединить эти два метода для получения информации о распределении органического вещества природных вод по фракциям. Предложенный метод позволяет исследовать распределение органического вещества по фракциям и обладает рядом бесспорных преимуществ, которые выделяют ее среди имеющихся в настоящее время методов аналитической химии. В мировой науке, как правило, распределение органического вещества по фракциям оценивается по содержанию органического

углерода (Сорг) во фракциях. По нашему же мнению, показатель химического потребления кислорода (ХПК) для экологической оценки состояния водоема дает больше информативности, поскольку, этот показатель содержит в себе специфическую экологическую информацию о необходимых затратах кислорода на утилизацию загрязняющих веществ, поступающих в природную водную среду. Поэтому определяя параметр ХПК во фракциях, исследователь получает реальную информацию о доступности органического вещества и возможной угрозе его количественного содержания в конкретной размерной фракции в водной среде. В этом заключается принципиальная новизна получаемой информации и данной работы.

Метод был апробирован в исследовании изменения распределения ОВ волжской воды по фракциям при прохождении через гидротехнические сооружения (при сбросе воды из водохранилища через плотину Иваньковской ГЭС в районе г. Дубны). В мировой литературе практически нет результатов аналогичных исследований. Недостаточно материалов о влиянии сбросов воды через плотину даже на уровне макрокомпонентного химического состава. Об изменении фракционного состава вещества, как органического, так и неорганического, при сбросе воды через гидротехнические сооружения в литературе не встречается. Таким образом, данное исследование является фундаментальным.

Основным выводом данной работы является то, что растворенное органическое вещество подобно многим металлам при сбросе через плотину переходит во взвешенную форму, что предположительно влечет их совместное осаждение.

В дальнейшем необходимо развивать и совершенствовать методику анализа, а также формировать базу знаний для правильной интерпретации полученной информации.

Список литературы

1. Золотов Ю.А. Аналитическая химия: проблемы и достижения. - М.: Наука, 1992. -285 с.
2. Алекин О.А. Основы гидрохимии. – Л.: Гидрометеиздат, 1953
3. Моисеенко Т.И., Кудрявцева Л.П., Гашкина Н.А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши. Технофильность, биоаккумуляция, экотоксикология. – М.: Наука, 2006
4. Варшал Г.В., Велюханова Т.К., Сироткина И.С., Ярцева Р.Д. Фракционирование, количественное определение и изучение некоторых основных компонентов растворенных органических веществ природных вод / Гидрохимические материалы, Т. LIX, 1971. – С. 143-151
5. Добровольский В.В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов / Природа, № 7, 2004. – С. 35-39
6. Беленький Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. - М.: Химия, 1978, 343с.
7. Трубецкой О. А. Гуминовые кислоты различного генезиса: выделение и исследование стабильных электрофоретических фракций: дисс. докт. биол. наук, 2003 г.
8. Беляева Е. Ю. Изучение роли неэксклюзионных эффектов в гель-хроматографическом фракционировании гуминовых веществ /Дипломная работа, 2004
9. Лапицкий С.А., Алехин Ю.В., Ситникова М.В., Ильина С.М. КАСКАДНАЯ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ С НАНОМОЛЕКУЛАМИ РОВ ПРИРОДНЫХ ВОД / Электронный научно-

информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН»
№1(27)'2009

10. Шапошник В.А. Мембранные процессы разделения смесей / СОЖ, № 9. – С. 27-32
11. Дытнерский Ю. А. Мембранные процессы разделения жидких смесей, 1975
12. Руденко А.Б., Хромченко Я.Л. Определение общего органического углерода в воде // Химия и технология воды, 1990, т. 12, № 2, С. 121
13. Лео М. Л. Ноллет, Лиин С. П. Де Гелдер (ред). Анализ воды. Справочник: пер. с англ. 2-го изд./ [Л.М.Л. Ноллет и др]; под ред. И.А. Васильевой, Е.Л. Пролетарской. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2012. – 920 с
14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия сточных вод. — М.: Химия, 1984
15. Дедков Ю.М. // Зав. лаб. Диаг. матер. - 2000. - Т. 66. - № 1
16. Патент на изобретение № 2166753 от 12.05.1998. Зуев Б.К. Способ и устройство для определения концентраций органических веществ в жидкой пробе
17. Зуев Б.К., Тимонина О.К., Подругина В.Д. Экспрессный метод определения суммарного содержания органических примесей в воде // Журн. аналит. химии 1995, т. 50, № 6, с. 663-668
18. Зуев Б.К., Кульбачевская Е.В., Тимонина О.К. Экспресс-анализатор для определения суммарного содержания органических веществ в воде. // Наука производству 1998. №2 (4), с. 50-52
19. Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Зволинский В.П. Обобщенные показатели при мониторинге органических веществ в природных и сточных водах //Партнеры и конкуренты. 2003. №4

20. Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Коротков А.А., Машковцев А.Н., Зволинский В.П. Экспрессное определение химического потребления кислорода (ХПК) в воде с использованием высокотемпературных твердоэлектролитических ячеек // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59. №2. С. 185-189
21. Зуев Б.К., Дворкин В.И., Филоненко В.Г., Михайлова А.В., Бубнова И.А. Высокотемпературный сенсорный анализатор: определение труднолетучих органических примесей в растворах // ЖАХ, 2007. Т.62.№9. С.1000-1003
22. Филоненко Владислав Григорьевич. Экспресс-метод мониторинга суммарного содержания органических веществ в воде: дисс. канд. хим. наук. – М.: 2003. – 121 с
23. Зуев Б.К., Кульбачевская Е.В., Тимонина О.К. Аналитические возможности суммарного определения органического вещества с помощью твердоэлектролитного анализатора // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54. №1
24. Коротков А.С. Автоматическое построение базовой линии при помощи вертикальных гистограмм // Журн. аналит. химии. 2005. Т.60. №7. С. 692-697
25. 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
26. Зуев Б. К., Моржухина С.В., Роговая И.В., Титова Т.В., Горяйнова З.И. «Безреагентный» экспрессный метод определения органического вещества в грунтах и донных отложениях // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. Т. 4. 23 – 28 сентября 2007. Москва. С. 143

27. Зуев Б.К., Коваленко В.В., Кульбачевская Е.В., Оленин А.Ю., Ягов В.В. Определение концентрации нефтепродуктов и масел в пленках на поверхности воды // Журн. аналит. химии. 2001. Т.56. №5. С.543-547
28. Воробьева М.Ю., Роговая И.В., Моржухина С.В., Зуев Б.К. Окситермография – новый подход к определению толщины пленки нефтепродуктов на поверхности воды/ Тезисы докладов IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА-2014», 22-28 июня 2014, С. 42
29. 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
30. Зуев Б.К., Новичков Р.В., Александрова Е.О., Оленин А.Ю. // Получение и исследование состава поверхностного слоя химически модифицированных наночастиц диоксида кремния // Российские нанотехнологии Т. 10, № 1-2, 2015, с. 45-50
31. Сараева А.Е., Моржухина С.В., Филоненко В. Г. Зуев Б. К. Определение «жирности» кожи человека методом окситермографии/ Журнал Евразийский Союз Ученых (ЕСУ), № 6 / 2014, Часть 4
32. 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 термостойчивых сорбентов/ Сорбционные и хроматографические процессы, 2016, Т. 16, № 1, С. 52-58

33. Варшал Г.М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах // Автореф. Диссер. Д-ра хим. М.: Институт геохимии и аналитической химии РАН. 1994
34. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Мир. 1990. 325 с
35. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв: М.: автореф. дис. докт. биол. наук. М. МГУ. 1973. - 40 с.
36. Орлов Д. С. Гуминовые вещества в биосфере. // Соросовский образовательный журнал. 1997. №2. С. 56 – 63
37. Перминова И.В., Жилин Д.М. 2004: Гуминовые вещества в контексте зеленой химии. В: Зеленая химия в России, В.В. Лунин, П. Тундо, Е.С. Локтева Ред., Изд-во Моск. Ун-та, с. 146-162
38. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты. М.: Изд-во МГУ, 1974. 332 с.;
39. Ковалевский Д.В. Исследование структуры ГК методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C // Автореферат диссертации кандидата химических наук, М. МГУ. 1998;
40. Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. Выбор условий регистрации количественных $C(13)$ ЯМР-спектров гумусовых кислот // Вестник МГУ. 2000. С. 39-41
41. Семенов А.Д., Семенова И.М., Гончарова И.А. и др. Инфракрасные спектры гуминовых кислот природных вод. // Гидрохим. Материалы. Москва: МГУ. 1966. Т. 41 С. 165-173
42. Семенов А. Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза. Автореф. дис. на соискание учен. степени д-ра хим. наук. Новочеркасск: Иркутский госуниверситет, 1971. 41 с.;

43. Данченко Н.Н. Функциональный состав гуминовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. М.: МГУ, 1997. 343 с.; Ковда В.А. Основы учения о почвах. М.: Наука, 1973. 175 с. и др.
44. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Суханова Н.И. Химия почв. - М.: Высш. шк., 2005. 558 с.: ил
45. Григорьева И.Л., Ланцова И.В., Тулякова Г.В. Геоэкология Иваньковского водохранилища и его водосбора. Конаково, 2000. 248 с.
46. 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
47. Ковалевский Д.В. Исследование структуры ГК методами ЯМР ^{1}H и ^{13}C // Автореферат диссертации кандидата химических наук, М. МГУ. 1998
48. Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. Выбор условий регистрации количественных $C(13)$ ЯМР-спектров гумусовых кислот // Вестник МГУ. 2000. С. 39-41
49. Семенов А.Д., Семенова И.М., Гончарова И.А. и др. Инфракрасные спектры гуминовых кислот природных вод. // Гидрохим. Материалы. Москва: МГУ. 1966. Т. 41 С. 165-173
50. Семенов А. Д. Органические вещества в поверхностных водах Советского Союза. Автореф. дис. на соискание учен. степени д-ра хим. наук. Новочеркасск: Иркутский госуниверситет, 1971. 41 с.
51. Данченко Н.Н. Функциональный состав гуминовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. М.: МГУ, 1997, 343 с.
52. Ковда В.А. Основы учения о почвах. М.: Наука, 1973. 175 с.,

53. Кремер Н.Ш. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2004
54. Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., и др. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: Справ. материалы. — М.: Социально-эколог. союз, 2000
55. Стекольников К.Е., Котов В.В., Гасанова Е.С., Ненахов Д.В. Исследование состава гумусовых веществ методом УФ-спектроскопии/ Агро XXI, 2009, № 1-3
56. Гусева Т.В., Молчанова Я.П., Заика Е.А., Виниченко В.Н. Справочные материалы по гидрохимии / Под ред. Я.П. Молчановой Ч.3. Органические вещества в водных системах. – М.: Социально-Экологический Союз, 1999. – 39с.
57. Сироткина И.С. Хроматографические методы в систематическом анализе природных растворенных органических веществ поверхностных вод. – Диссер, 1974
58. Степанов А.А. Особенности строения гуминовых веществ из внутритрещенного материала и генетических горизонтов торфянисто-подзодистой почвы/ Почвоведение, 2008, № 8, С. 948-95
59. Шапченкова О.А., Анискина А.А., Лоскутов С.Р. Термический анализ органического вещества мерзлотных почв (Среднесибирское плоскогорье)// Почвоведенье, 2011, №4, С. 439-448
60. Чухарева Н.В., Шишмина Л.В., Новиков А.А. Физико-химические характеристики торфяных гуминовых кислот и их кислотного гидролиза// Химия растительного сырья, 2003, №3, С.11-15

61. Сартаков М.П. Термическая деструкция, элементарный состав и спектры поглощения гуминовых кислот торфов ханты-мансийского района// Химия растительного сырья. 2007. №2. С.89-93
62. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: Из-во МИТХТ. 2014 г., 416 стр.
63. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрологические основы аналитической химии. - М., 2005
64. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) / Методы и объекты химического анализа, 2006, т. 1, № 1, С. 4–26
65. Лазарев С.И. Методы электробаромембранного разделения растворов: учебное пособие / С.И. Лазарев. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2007. – 84 с.
66. Бабенышев С. П. Научно-технические аспекты совершенствования процесса баромембранного разделения жидких высокомолекулярных полидисперсных систем: диссертация - Ставрополь, 2007 - 384 с.; Письменская Н. Д. Сопряженные эффекты концентрационной поляризации в электродиализе разбавленных растворов: диссертация – 2004 г
67. Гончарук В.В., Маляренко В.В., Яременко В.А. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКА ПРИ ОЧИСТКЕ ВОДЫ/ Химия и технология воды, 2008, т. 30, №3
68. Инструкция по эксплуатации УЗ-ванны Сапфир 5.7, 2005 г.
69. Роговая И.В., Джамалов Р.Г., Моржухина С.В., Осмачко М.П. Изменение качества волжской воды в нижнем бьефе Ивановского гидроузла (в пределах г. Дубны)/ Геоэкология, Инженерная экология, гидрогеология, геокриология, 2008, № 1, с.39-48

70. 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» Иваньковского водохранилища (г. Дубна) / Сборник трудов сотрудников кафедры химии, новых технологий и материалов, Выпуск 1, 2014 г., С.147-166
71. 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
72. Ковда В. А. Основы учения о почвах. — М.: Наука, 1983
73. Беляева Е. Ю. ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ НЕЭКСКЛЮЗИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ ФРАКЦИОНИРОВАНИИ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ/Дипломная работа, 2004
74. Дедю И.И. Экологический энциклопедический словарь. - К.: Гл.ред. МСЭ. - 1990г.
75. J. Buffle, D. Perret, M. Newman The use of filtration and ultrafiltration for size fractionation of aquatic particles, colloids and macromolecules, in Characterization of Environmental Particles, Vol. 1; IUPAC Environmental Analytical Chemistry Series; J. Buffle, H.P. van Leeuwen (Eds), Lewis Pub., Michigan (1992)
76. Posner A. Importance of electrolyte in the determination of molecular weights by Sephadex gel filtration, with especial reference to humic acid. // Nature, 1963, V.196, P.1161-1163
77. Pokrovsky O.S., Schott J. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia)//Chemical Geology, 2002. – pp. 141-179,

78. Rogovaya I., Morzhuhina S., Shkinev V., Pokrovsky O. Use of on-line membrane separation techniques to assess the behavior of major and trace elements in Volga river watershed around Dubna city (Moscow region) / Geophysical Research Abstracts, Vol. 9, 00227, 2007/EGU 2007-A-00227 и др.
79. Vershinin V.I. // Talanta, 2015. № 1, p.297-313
80. J. Hejzlar and J. Kopaček. Determination of low chemical oxygen-demand values in water by the dichromate semi-micro method. Analyst, 115:1463-1467, 1990
81. B. Fry, E.T. Peltzer, C.S. Hopkinson, A. Nolin, and L. Redmond. Analysis of marine DOC using a dry combustion method. Mar. Chem., 54:191-201, 1996
82. J.H. Sharp. Marine dissolved organic carbon: are the older values correct? Mar. Chem., 48:109-114, 1995
83. J.H. Sharp. Marine dissolved organic carbon: are the older values correct? Mar. Chem., 48:109-114, 1995
84. A. Canals and M.R. Hernandez. Ultrasound-assisted method for determination of chemical oxygen demand. Anal. Bioanal. Chem., 374:1132-1140, 2002
85. A. Canals, A. Cuesta, L. Gras, and M.R. Hernandez. New ultrasound assisted chemical oxygen demand determination. Ultrason. Sonochem., 9:143-149, 2002;
86. A. Canals and M.R. Hernandez. Ultrasound-assisted method for determination of chemical oxygen demand. Anal. Bioanal. Chem., 374:1132-1140, 2002;
87. J. Houser. Semimicro determination of COD employing microwave digestion. Environ. Eng. Sci., 20:617-626, 2003;
88. J. Ruzicka and E.H. Hansen. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta, 78:145-157, 1975

89. T. Korenaga. Flow-injection analysis using potassium-permanganate – an approach for measuring chemical oxygen-demand in organic wastes and waters. *Anal. Lett.*, 13:1001-1011, 1980
90. T. Korenaga and H. Ikatsu. Continuous-flow injection-analysis of aqueous environmental samples for chemical oxygen-demand. *Analyst*, 106:653-662, 1981
91. T. Korenaga, X. Zhou, K. Okada, T. Moriwake, and S. Sinoda. Determination of chemical oxygen demand by a flow-injection method using cerium (IV) sulphate as oxidizing agent. *Anal. Chim. Acta*, 272:237-244, 1993
92. T. Korenaga and H. Ikatsu. The determination of chemical oxygen demand in wastewaters with dichromate by flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 141: 301-309, 1982
93. H. Tanaka. Application of pretreatment methods using electrolysis-generated redox reagent for flow analysis. *Bunseki Kagaku*, 47: 79-91, 1998;
94. M.L. Balconi, M. Borgarello, R. Ferraroli. and F. Realini. Chemical oxygen demand determination in well and river waters by flow-injection analysis using a microwave oven during the oxidation step. *Anal. Chim. Acta*, 261:295-299, 1992;
95. A. Guesta, J.L. Toboli, and A. Canals. Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 51:1791-1800, 1996;
96. A. Guesta, J.L. Toboli, J. Mora, and A. Canals. Rapid determination of chemical oxygen demand by a semi-automated method based on microwave sample digestion, chromium (IV) organic solvent extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 372:399-409, 1998

97. A.P. Beltra, J. Iniesta, L. Gras, F. Gallud, V. Montiel, A. Aldaz, and A. Canals. Development of a fully automatic microwave assisted chemical oxygen demand (COD) measurement device. *Instrum. Sci. Technol.*, 31:249-259, 2003
98. D. Dan, R.C. Sandford, and P.J. Worsfold. Determination of chemical oxygen demand in freshwaters using flow injection with on-line UV-photocatalytic oxidation and spectrophotometric detection. *Analyst*, 130:227-232, 2005
99. J. Li, L. Li, L. Zheng, Y. Xian, S. Ai, and L. Jin. Amperometric determination of chemical oxygen demand with flow injection analysis using F-PbO₂ modified electrode. *Anal. Chim. Acta*, 548:199-204, 2005
100. Y.C. Kim, S. Sasaki, K. Yano, K. Ikebukuro, K. Hashimoto, and I. Karube. Photocatalytic sensor for the determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, 432:59-66, 2001
101. J. Chen, J. Zhang, Y. Xian, X. Ying, M. Liu, and L. Jin. Preparation and application of TiO₂ photocatalytic sensor for chemical oxygen demand determination in Water Research. *Water Res.*, 39:1340-1346, 2005
102. B. Li, Z. Zhang, J. Wang, and C. Xu. Chemiluminescence system for automatic determination of chemical oxygen demand using flow injection analysis. *Talanta*, 61:651-658, 2003;
103. B. Jin, Y. He, J. Shen, Z. Zhuang, X. Wang, and F.S.C. Leeb. Measurement of chemical oxygen demand (COD) in natural water samples by flow injection ozonation chemiluminescence (FI-CL) technique. *J. Environ. Monit.*, 6:637-678, 2004
104. Zuev B.K., Gladyshev P.P. Oxythermography – a New Method of Determination of Trace Quantities of Organic Substances, International Congress on Analytical Sciences ICAS-2006, 25-30 June, Moscow, Russia. Book Abstracts. p. 548

105. B. K. Zuev, V. V. Kovalenko, E. V. Kul'batchevskaya, A. Yu. Olenin, and V. V. Yagov *Journal of Analytical Chemistry* Vol. 56, No. 5, 2001 p. 481Б.К.;
106. B.K. Zuev, E.V. Kulbatchevskaya, V.V. Kovalenko O.K. Timonina and A.Yu. Olenin Rapid determination of organic substances content in facial layers of water ekosystem.10-Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry -2000. August 20-28, Moscow, P. 98-99;
107. B. Zuev, O. Timonina, E. Kulbatchevskaya, Express Method and Solid Electrolyte Analyzer for Determination of Total Organic Pollution of Water: Analytical Possibilities. Fifth International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe,12-14 September 2000, Prague, Czech Republic. P.212
108. Stevenson F.J. Geochemistry of soil humic substances. In *Humic Substances in Soil, Sediment, and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. Eds. Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P. John Wiley & Sons, New York, 1985. p. 113-117;
109. Swift R.S. Organic matter characterization. Part 3. Chemical methods. In *Methods of soil analysis*. 1996, 1036
110. 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

Приложение 1.

Окситермограммы волжской воды

Условия: профиль 2 ступени 60 и 130;

 $I = 0 \text{ мА}$, $U = 300 \text{ мВ}$, $P = 0,4 \text{ бар}$ 

Приложение 2.

Окситермограммы волжской воды

Условия: профиль 4 ступени;

 $I = 0 \text{ мА}$, $U = 300 \text{ мВ}$, $P = 0,4 \text{ бар}$ 