

**Зуев Б.К.,
Моржухина С.В.**

ОКСИТЕРМОГРАФИЯ – НОВЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

Аннотация. Рассмотрен метод анализа вещества, основанный на программированном высокотемпературном окислении образца в потоке бинарной смеси (кислород-инертный газ) или атмосферного воздуха и количественном определении кислорода, затраченного на это окисление. На ряде примеров проиллюстрирована перспективность метода при анализе природных объектов.

Ключевые слова: окситермография, высокотемпературное окисление, анализ природных объектов, твердоэлектролитная ячейка, химическое потребление кислорода.

Определение органического вещества в природных объектах является важной и актуальной задачей. Традиционно идентификация и определение органических веществ основывается на хорошо развитых спектральных и других инструментальных методах разделения и определения вещества. К ним относятся методы хромато – масс – спектрометрии, ИК – спектроскопии, люминесцентной спектроскопии и ряд других [1], которые позволяют получить спектры анализируемых веществ. Как правило, эти методы дороги, трудоемки, требуют сравнительно больших временных затрат. Однако существует значительное количество аналитических задач, в которых необходимо определять интегральные характеристики исследуемого объекта или наличие определенных функциональных групп. Наиболее часто это требуется при исследовании сложных природных объектов (вода, почва). Так, при мониторинге состояния природных и сточных вод особое внимание уделяется определению обобщенных (суммарных) показателей качества воды на содержание в них органического вещества (ХПК, ООУ, РОУ) [2, 3]. Это один из самых массовых анализов воды, который делается в мире и нашей стране. Другим важным природным объектом является почва. Известно, что гумус составляет до 85-90% органического вещества почвы и является важным критерием при оценке её плодородия. Определение содержания углерода гумуса используется также при оценке антропогенного загрязнения почв, так как гумусовые кислоты способны образовывать комплексы с тяжелыми металлами. Таким образом, необходимы новые идеи, на основе которых могут быть созданы методы, позволяющие быстро и качественно определить содержание органического вещества в природных объектах.

Для определения органического вещества в жидких и твердых образцах предложен новый метод, названный окситермографией. Предлагаемый метод основан на программированном высокотемпературном окислении органического вещества в потоке бинарного газа (кислород – инертный газ) или в потоке атмосферного воздуха и количественном определении молекулярного кислорода, затраченного на это окисление. Строго говоря, измеряется окисляемость анализируемого образца, показатель, аналогичный химическому потреблению кислорода (ХПК). Сущность предлагаемого метода проиллюстрирована на рис. 1.

Возможен следующий вариант реализации метода. Анализируемый образец подается в высокотемпературный реактор, через который прокачивается смесь газа с заранее заданным парциальным давлением кислорода. На выходе из реактора ставится датчик (сенсор) кислорода, который непрерывно контролирует содержание кислорода, выходя-

щего из реактора. По мере поступления анализируемого образца в реактор происходит его нагрев и окисление органических веществ кислородом, находящимся в потоке газа. Датчик кислорода фиксирует уменьшение содержания кислорода, выходящего из реактора. На графике зависимости концентрации кислорода от времени появляется отрицательный пик, который характеризует количество кислорода, затраченного на окисление веществ, находящихся в образце. Нагревание образца происходит во времени, поэтому всегда можно пересчитать график концентрация кислорода – время в зависимость концентрация кислорода – температура образца. Результаты анализа получают в виде окситермограммы - зависимости потребления кислорода от времени температурно - программируемого процесса или от температуры образца в ходе его нагрева, и являются характерными для органических и других окисляемых веществ. Новизна данного подхода к определению органических веществ была подтверждена несколькими патентами Российской Федерации и публикациями [4-7].

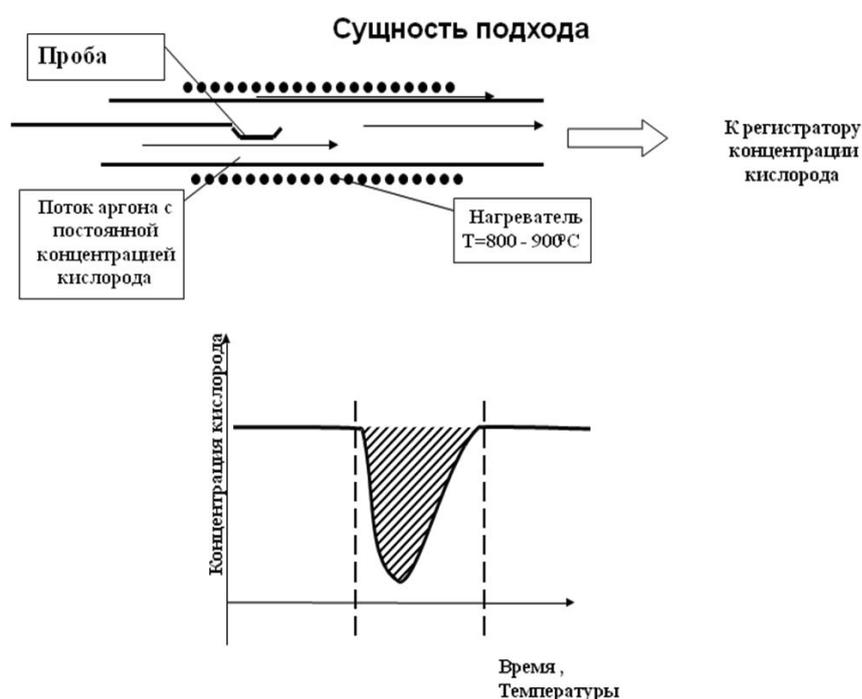


Рис. 1

По своей сущности метод напоминает метод термогравиметрии, в котором измеряется потеря веса вещества в результате его термодеструкции. Однако в окситермографии, в отличие от термогравиметрии, мерой протекания химических процессов в исследуемом образце является потребление или выделение кислорода в процессе программированного нагрева образца в газовой атмосфере. При этом имеют место существенно более высокая чувствительность и более низкие пределы обнаружения по сравнению с термогравиметрией.

Формированию метода предшествовали работы [8-10], в которых было введено понятие термическое потребление кислорода (ТПК), развита приборная база метода и продемонстрирована перспективность использования метода для исследования водных объектов и растворителей. Позже метод окситермографии был распространен на природные твердые объекты [11, 12].

Экспериментальные установки. За последние годы разработаны и созданы опытные образцы окситермографов нескольких типов. В зависимости от концентрации окисляемых веществ в образцах, в различных типах прибора в качестве газа, в потоке ко-

того происходит окисление анализируемого образца, использовали бинарную смесь инертный газ – кислород или воздух.

В варианте окситермографа с использованием инертного газа [8], получение бинарной смеси инертный газ – кислород осуществлялось с помощью высокотемпературной твердоэлектролитной ячейку (ВТЭЯ) на основе стабилизированного кубического диоксида циркония, обладающего ионной проводимостью кислорода. ВТЭЯ позволяет точно дозировать подачу кислорода в поток инертного газа (аргон и др.) из воздуха. Регистрация остаточного кислорода, выходящего из реактора, осуществляется также с помощью ВТЭЯ. В зависимости от полярности потенциала подаваемого на ячейку можно как вводить, так и выводить кислород в газовые линии окситермографа. Аналитическим сигналом является изменение тока, проходящего через регистрирующую ВТЭЯ, от фонового значения, наблюдаемого в стационарном режиме работы прибора в отсутствии образца. Данная установка позволяет осуществлять термоокисление органических и неорганических веществ в потоке смеси инертный газ - кислород, с заданным парциальным давлением кислорода, и регистрировать изменение концентрации кислорода в потоке на уровне 0,1 мкг O₂ / сек.

В другом варианте окситермографа для анализа образцов с большим содержанием органики в качестве газа-носителя использовался воздух. Для контроля содержания кислорода в потоке воздуха, выходящего из реактора прибора, используется датчик на основе электрохимической ячейки Кларка. Такой подход позволил разработать экспрессный «безреагентный» способ определения общего содержания органического вещества в грунтах и других твердых образцах с большим содержанием органического вещества.

В общем случае содержание окисляемых компонентов в образце определяется площадью отрицательного пика на окситермограмме (суммарное потребление кислорода – G^T) и может быть рассчитано по формуле:

$$G^T = \frac{W}{V_{np}} \int_{\phi}^{\phi} (C_0 - C(t)) dt \quad (1)$$

где V_{np} – объем (масса) пробы, W – объемная скорость газа, C₀ – концентрация кислорода на входе в реактор, C(t) – концентрация кислорода на выходе из реактора в момент времени t, t₂ - t₁ – временной интервал регистрации пика.

Для окситермографа на основе твердых электролитов при условии полного извлечения кислорода после реактора из потока бинарной смеси с помощью твердоэлектролитной регистрирующей ячейки выражение (1) приобретает вид.

$$G^T = \frac{1}{V_{np}} \int_{\tau_1}^{\tau_2} (A/nF)(I_0 - I(t)) dt \quad (2)$$

где F – постоянная Фарадея; A/n – электрохимический эквивалент O₂; I₀ – фоновый ионный ток кислорода через регистрирующую ВТЭЯ до ввода пробы, I(t) – зависимость тока от времени при снятии окситермограммы образца.

Так как в формулу (2) входят фундаментальные константы, то имеется возможность создания «безэталонного» метода анализа вещества.

Существенным моментом получения качественных окситермограмм является способ нагрева образца. В приборах используется два способа программируемого нагрева

образца. В одном способе образец, находящийся в кварцевом контейнере (пробирка), вводится в охлажденный реактор и нагревается электрической печкой управляемой компьютером по заранее заданной программе. Этот способ реализован в окситермографе для анализа образцов с большим содержанием органики. По второму, пространственно-динамическому способу, введение образца, находящегося в кварцевой лодочке, осуществляется по заданной программе движения в разогретый высокотемпературный реактор с известным распределением температуры по длине реактора. Первый традиционный способ не требует использования точной механики и является более простым, однако при его использовании трудно достичь высоких скоростей нагрева образца из-за инерционности разогрева печи и реактора. Второй способ в значительной мере лишен этого недостатка.

Во всех типах окситермографов управление, сбор и обработка экспериментальных данных осуществляется программно с помощью компьютера. Программное обеспечение позволяло задавать условие нагрева образца, парциальное давление кислорода в смеси инертный газ - кислород, регистрировать кинетику окисления в зависимости от времени или температуры образца, автоматически находить пики потребления кислорода и обрабатывать их по заданному алгоритму [13,14].

Созданная аппаратура и разработанные методы позволяют определять содержание органики в воде, донных отложениях, почве и содержание привитых органических фаз в сорбентах и на поверхности инертных жидких и твердых материалов (например, на поверхности воды и кварца). «Безреагентный» способ определения общего органического вещества в воде (ХПК), как экологически чистый метод анализа, был отмечен золотой медалью с отличием на Международной выставке в г. Брюсселе.

Проиллюстрируем несколькими примерами возможности окситермографии. Прежде всего, остановимся на определении химического потребления кислорода (ХПК) по окисляемости суммарного количества органических веществ в жидких или твердых образцах. Важность данного показателя обусловлена тем, что вода содержит огромное количество различных органических соединений, а индивидуальное определение веществ при массовом анализе сложно, дорого и требует больших временных затрат. В данном случае нет необходимости разделения окислительных процессов во времени. Поэтому такой аналитический процесс может быть проведен достаточно быстро с формированием одного или нескольких слабо разделенных пиков, количественно характеризующих суммарное содержание органического вещества. Такой подход был использован для экспрессного определения суммарного содержания органических веществ (по окисляемости) в воде, почве и донных отложениях.

Определение ХПК воды осуществлялось с помощью окситермографа на основе твердых электролитов. В кварцевую лодочку помещали пробу воды объемом 10-20 мкл и с помощью устройства ввода лодочки в реактор, осуществляли двухступенчатый нагрев пробы (1 ступень - температура до 120 С°, 2 ступень - до 850 С°). Нагрев образцов осуществлялся в контролируемой бинарной смеси кислород – аргон. Непрерывно регистрировалось изменение содержания кислорода в смеси, выходящей из реактора. Измеряя количество кислорода, пошедшее на окисление пробы воды, и зная объем пробы, находили величину ХПК.

Данный подход был использован нами для определения органических веществ в поверхностных водах ряда рек Московской области и реки Волга при выполнении экологических проектов по заданию природоохранных организаций Московской области и Министерства науки и образования РФ. В качестве примера в таблице 1 представлены данные ХПК в различные периоды года.

Таблица 1.

Сезонное изменение содержания органического вещества (едн. ХПК).

	Июль 2004		Август 2004		Сентябрь 2004		Октябрь 2004	
	Сумма орг. веществ	Нелет. комп.						
р Волга	29,8	29,2	36,8	35,9	47,7	45,1	44,8	43,1
Канал им. Москвы	43,9	41,8	40,5	38,0	47,6	45,0	48,0	47,0

Следует отметить, что помимо определения суммарного содержания органики, метод позволил определить долю легко и трудно летучей органики в воде. Нелетучие компоненты представлены в основном гуминовой фракцией и фульвокислотами.

Проблема создания экспрессных методов определения органического вещества в почве и грунтах также актуальна. Трудность заключается в том, что все имеющиеся методики объединяет один весьма существенный недостаток – использование реактивов, что непомерно удорожает процедуру измерения органического вещества и требует много времени [15]. Метод окситермографии позволяет сэкономить и то, и другое. Метод был реализован на установке, в которой в качестве детектора кислорода использовалась электрохимическая ячейка Кларка. Пробирка с образцом грунта устанавливается в печь, где осуществляется программированный ее нагрев в потоке воздуха. В результате окисления органического вещества на экране компьютера отображается кривая окисление - потребление кислорода. Аналитическим сигналом является площадь этого пика, отнесенного к массе навески образца. Метод был использован для определения содержания органического вещества в почвах. Прибор был откалиброван стандартными образцами (ГСО) почвы по органическому углероду в диапазоне концентраций Сорг% 1,46-5,80. Для калибровки в более широком диапазоне концентраций органического вещества были использованы специально приготовленные смеси песка и глюкозы. Полученный калибровочный график применили для анализа почвосмесей различных производителей.

Окситермография была с успехом использована для определения нефтепродуктов и масел в пленках на поверхности воды [16]. 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.

Помимо анализа природных объектов, метод окситермографии применим для контроля различных химико – технологических процессов. Так, было показано, что метод позволяет контролировать процессы прививки органических соединений к неокисляемой поверхности (сорбенты, элементы сенсоров). Возможность контроля выделения кислорода при быстром нагреве позволила разработать метод определения сорбционной емкости сорбентов по кислороду с чувствительностью, позволяющей регистрировать сорбционную емкость отдельных крупинок и изучать кинетику десорбции.

Таким образом, показано, что окситермография является очень перспективным методом анализа органических и других окисляемых компонентов в природных объектах и может быть широко применена в образовательном процессе, особенно в варианте использования воздуха в качестве реагента.

Авторы благодарят студентов кафедры химии, геохимии и космохимии университета «Дубна» Скубиру Анастасью и Хлыстун Александру за экспериментальные результаты, полученные во время выполнения курсовых работ. Благодарим также Филоненко Владислава Григорьевича и Короткова Андрея Сергеевича за участие в создании экспери-

ментальных установок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы аналитической химии. Кн.2 Методы химического анализа: Учеб. для вузов / Под ред. Ю.А.Золотова. М. Высш. Шк., 2004. 503 с.
2. Дедков Ю.М., Кельина С.Ю., Елизарова О.В. Окисляемость как обобщенный показатель качества вод (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2000 Т. 66. № 1, С. 12 19.
3. 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 С. 17 23.
4. Зуев Б.К. Способ и устройство для определения концентрации органических веществ в жидкой пробе. Патент №2166753. Приоритет от 12.05.1998.
5. Зуев Б.К., Михайлова А.В., Филоненко В.Г. Устройство для количественного определения органических примесей в растворителях. Патент №46101 Приоритет от 26.11.2004.
6. Зуев Б.К., Моржухина С.В. Устройство для определения содержания органических веществ в грунтах и донных отложениях. Патент №59836 Приоритет от 12.09. 2006.
7. 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 of Abstracts. p. 548.
8. 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.
9. Zuev B., Timonina O., Kulbachevskaya E., 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.
10. Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Коротков А.С., Машковцев А.Н., Зволинский В.П. Экспрессное определение химического потребления кислорода (ХПК) в воде с использованием высокотемпературных твердоэлектrolитических ячеек // Журн. аналит. химии. 2004. Т.59. №2. С. 185 189.
11. 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.
12. Титова Т.В., Зуев Б.К., Моржухина С.В. Окситермография для определения содержания органического вещества в твердых образцах Тенденции развития аналитического приборостроения. Сборник. СПб.: Русская классика, 2008. – 240 с. (Тезисы докладов на 3 Всероссийской конференции «Аналитические приборы», 22-26 июня 2008, Санкт-Петербург), с.143.
13. Коротков А.С., Ягов В.В., Зуев Б.К. Регистрация сигналов при электроаналитических исследованиях с помощью компьютера и универсального аналого- цифрового преобразователя // Журн. аналит. химии. 2004. Т.57. №4. С. 406 410.
14. Коротков А.С. Автоматическое построение базовой линии при помощи вертикальных гистограмм // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. №7. С. 692.
15. Воробьева Л.А. Химический анализ почв. М.: Изд-во МГУ, 1998. С. 39 56.
16. 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.

B. Zuev, S. Morzhuhina

OKYTERMOGRAPHY - NEW METHOD OF DETERMINING THE ORGANIC MATTER IN NATURAL In natural samples

Abstract. A new method for analysis of a matter is presented. The method is based on the planned high temperature oxidization of a sample in a flow of two-component mixture (oxygen – inert gas) or atmosphere air, and measurement a quantity of oxygen, needed for this oxidization. Several examples demonstrate the usefulness of the method for the analysis of natural objects.

Key words: oksitermography, high-temperature oxidation, the analysis of natural objects, solid-cell, chemical oxygen consumption.