

3  
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



4843232

На правах рукописи

Ивасенко Полина Александровна

ЦИКЛИЧЕСКОЕ ИНЖЕКЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФАТ-, НИТРАТ-, НИТРИТ-  
ИОНОВ И ИОНОВ АММОНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

27 ЯНВ 2011

Санкт-Петербург, 2010

Работа выполнена на кафедре аналитической химии химического факультета Санкт-Петербургского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Москвин Леонид Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Калинкин Игорь Петрович  
кандидат химических наук  
Легин Андрей Владимирович

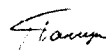
Ведущая организация: ЗАО «НПО «Гранит-НЭМП»

Защита состоится « 27 » января 2011 г. в 17 часов на заседании диссертационного совета Д 212.232.37 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при Санкт-Петербургском государственном университете по адресу: 199004, Санкт-Петербург, Средний пр., д. 41/43, Большая химическая аудитория

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке им. А.М. Горького Санкт-Петербургского государственного университета.

Автореферат разослан «\_\_» декабря 2010 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В. В. Панчук  
к. ф.-м. н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДИССЕРТАЦИИ

### Актуальность проблемы

Одной из важных задач экоаналитического контроля и экологического мониторинга природных вод является наблюдение за уровнем содержания в них биогенных элементов, в том числе фосфора и азота, которые играют существенную роль в метаболизме растительных и животных организмов, населяющих водоемы. Учитывая то, что определение фосфора и азота в природных водах относится к числу постоянно выполняемых массовых анализов, для реализации этой задачи предпочтительны автоматизированные методики с использованием принципов проточных методов анализа.

Известны автоматизированные методики фотометрического определения фосфора и азота в природных водах в вариантах проточно-инжекционного (ПИА) и последовательного инъекционного анализа (SIA). Предложенные автоматизированные методики имеют ряд существенных ограничений, связанных непосредственно с основополагающими принципами используемых методов ПИА и SIA. Кроме того, в случае ПИА и SIA сложно достичь оптимальной чувствительности из-за многоступенчатых кинетически замедленных реакций образования аналитических форм, к которым относятся реакции образования восстановленных форм молибдофосфорной гетерополиоксидной кислоты и азосоединений, на которых основано определение фосфора (фосфат-ионов) и азота (нитрат и нитрит-ионов), соответственно. В таблице 1 представлены аналитические характеристики разработанных проточных методик определения рассматриваемых аналитов в природных водах не включающие стадию предварительного концентрирования аналитов. Видно, что методики ПИА и SIA обеспечивают относительно высокую производительность, а достигаемые ПО адекватны задачам экоаналитического контроля. Однако, разработанные методики требуют применения индивидуальных гидравлических схем. При переходе от одной методики к другой, необходима полная переконфигурация гидравлических схем, что существенно усложняет автоматизацию химического анализа.

Поэтому в современной аналитической химии, во многом ориентированной на решение экоаналитических задач, актуальным является поиск методических и инструментальных решений, которые позволили бы автоматизировать статические методики определения фосфора и азота в природных водах, сохранив их чувствительность при адаптации к условиям проточного анализа. Общим методическим решением, наиболее адекватным сформулированной задаче, является недавно предложенный новый метод проточного анализа – циклический инъекционный анализ (ЦИА). Актуальность расширения аналитических возможностей этого метода подтверждается, в частности,

поддержкой исследований в этом направлении со стороны Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00007-а), Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых (грант МК-512.2008.3).

### **Цель работы**

Расширение возможностей автоматизации аналитического контроля природных вод на принципах циклического инжекционного анализа на область методик со специфическими способами пробоподготовки, связанными с необходимостью перевода аналитов в другие химические соединения на примерах разработки методик циклического инжекционного определения фосфат-, нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония в природных водах.

### **Научная новизна работы**

Разработаны гидравлические схемы циклического инжекционного анализа для автоматизации методик, включающих стадию конверсии аналитов в удобные для определения аналитические формы: с конверсией на специальных устройствах, таких как кадмиевый редуктор для восстановления нитрат-ионов до нитритов и с конверсией в растворах в летучие формы, выделяемые методом газовой экстракции;

- показана возможность автоматизации на принципах ЦИА методик определения аналитов с замедленной кинетикой образования аналитических форм с повышением чувствительности этих методик по сравнению с аналогами на принципах других проточных методов.

- предложена реакция образования аналитической формы для фотометрического определения фосфат-ионов в водных средах, обеспечивающая более низкие пределы их обнаружения по сравнению с ранее известными аналогами, основанная на образовании ионного ассоциата восстановленной формы молибдофосфорного гетерополианиона с фотометрическим реагентом из класса полиметиновых красителей – астрафлоксином ([1,3,3-триметил-3Н-индолий-2]-[1',3',3'-триметил-3'Н-индолий-2']-триметинцианина хлорид).

### **Практическая значимость работы**

Разработаны методики циклического инжекционного определения, нитрат-, нитрит-, фосфат-ионов и ионов аммония, обеспечивающие нижние границы диапазонов определяемых концентраций, удовлетворяющие самым жестким требованиям к качеству природных вод, предъявляемым к водоемам рыбохозяйственного назначения. Проведены

испытания методик на реальных пробах природных вод и показано, что разработанные методики могут быть использованы для проведения автоматизированного химического контроля качества природных вод.

#### **Положения, выносимые на защиту**

- Гидравлические схемы методик циклического инъекционного анализа включающие стадию пробоподготовки с конверсией аналитов в удобные для определения аналитические формы.
- Доказательство возможности оптимизации на принципах ЦИА условий образования аналитических форм по температуре и необходимому для этого времени.
- Аналитическая реакция для фотометрического определения фосфат-ионов в природных водах, основанная на образовании ионного ассоциата восстановленной формы молибдофосфорного гетерополианиона с астрафлосином, позволяющая обнаруживать присутствие в растворах микроколичеств фосфат-ионов от 20 мкг/л.
- Высокочувствительные методики циклического инъекционного фотометрического определения нитрит-, нитрат- и фосфат-ионов и потенциометрического определения ионов аммония в водных средах с результатами их метрологической аттестации.

#### **Апробация работы**

Материалы диссертации были представлены на конференциях: Всероссийская конференция «Химический анализ» (Москва, 2010), Международная конференция FIA (Таиланд, 2010).

#### **Публикация результатов**

Материалы диссертации опубликованы в 3 статьях в отечественных и зарубежных журналах и в форме тезисов докладов 2 конференций.

#### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, выводов и списка цитируемой литературы (116 наименований). Работа изложена на 174 страницах текста, содержит 61 таблицу и 22 рисунка.

## Глава 1. Обзор литературы

В первой главе представлен обзор литературы по проточным методам определения нитрат-, нитрит-, фосфат-ионов и ионов аммония в водных средах.

В аналитической практике для автоматизированного определения микроконцентраций нитрат-, нитрит- и фосфат-ионов в водных средах в условиях ПИА и SIA наиболее широкое распространение нашли фотометрические методики, основанные на реакциях образования аналитических форм с различными органическими реагентами. Большинство проточных методик определения нитрит- и нитрат-ионов основано на использовании различных модификаций классической методики Грисса, в основе которой лежит образование азокрасителя. В случае определения фосфат-ионов обычно используют реакции образования окрашенных аналитических форм восстановленной формой молибдофосфорного гетерополикомплекса (ВФМФК).

Для определения ионов аммония в проточном режиме предпочтение отдается схемам, основанным на газодиффузионном выделении ионов аммония в форме аммиака через инертные пористые гидрофобные мембраны с последующим их фотометрическим или электрохимическим детектированием.

По итогам обзора литературы по методам определения всех перечисленных ионов делается вывод о том, что все известные автоматизированные методики их определения независимо от применяемого метода: проточно-инжекционного и последовательного инжекционного анализа имеют ряд существенных ограничений, непосредственно связанных с принципами используемых методов ПИА и SIA. Заложенный в этих методах принцип «контролируемой дисперсии» зон аналитов в гидравлических трассах приводит к снижению чувствительности методик проточного анализа по сравнению с автоматизируемыми статическими аналогами. Кроме того, конкретные гидравлические схемы ПИА и SIA для определения каждого из аналитов не являются универсальными. При переходе от одной методики к другой требуется их перекомпоновка.

Дополнительные ограничения в возможности использования методик определения ионов аммония, включающих стадию газодиффузионного выделения аналита вносит необходимость использовать специальные устройства пробоподготовки (газодиффузионные мембранные и хроматомембранные ячейки). Последнее особенно существенно при адаптации методик к условиям выполнения анализа с помощью автоматизированных проточных аналитических комплексов.

Преодолеть вышеописанные недостатки позволяет предложенный А.Л. Москвиным и др. [А.В. Мозжухин, А.Л. Москвин, Л.Н. Москвин // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 5. С. 527] и развиваемый на кафедре аналитической химии СПбГУ метод циклического

инжекционного анализа, который предполагает одновременное решение проблем унификации гидравлических схем проточного анализа и сохранение чувствительности статических методик при их адаптации к условиям проточного анализа.

## Глава 2. Экспериментальная часть

### Циклическое инжекционное фотометрическое определение фосфат-ионов

Для циклического инжекционного определения фосфат-ионов была выбрана малоизученная высокочувствительная фотометрическая реакция образования ионного ассоциата ВФМФК с астрафлосином [А.В. Vishnikin, М.Е.А. Al-Shwaiyat, Ya.R. Bazel, V Andrich. // *Microchimica Acta*. 2007. V. 159. N 3-4. P. 371]. Согласно литературным данным в этом случае мешающее влияние определению фосфатов оказывают арсенаты и силикаты, образующие аналогичные фосфору гетерополикислоты. Поэтому предварительно необходимо было выбрать условия устранения их мешающего влияния.

Исследование процесса образования восстановленных форм гетерополикомплексов (ВФГПК) фосфора, кремния и мышьяка в растворах соляной кислоты разной концентрации показало, что при концентрации последней, превышающей 0,6 М образование ВФГПК кремния и мышьяка практически исключается (рис. 1). В то время как образование ВФМФК не прекращается вплоть до 1,0 М HCl

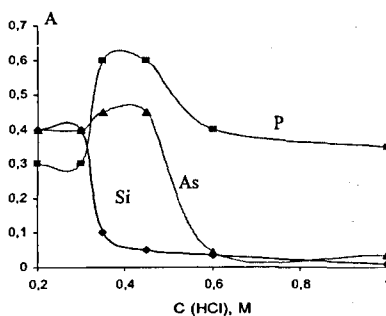


Рис. 1 Влияние концентрации соляной кислоты на величину оптической плотности раствора ВФГПК кремния, мышьяка и фосфора.

и может быть ускорено нагреванием раствора. Установлено, что при  $\sim 90^{\circ}\text{C}$  оптическая плотность раствора ВФМФК увеличивается в течение первых 5 мин, после чего остается практически постоянной.

Следующим этапом исследования явился выбор условий определения фосфат-ионов по реакции образования ионного ассоциата ВФМФК с красителем астрафлосином (АФ) при найденной оптимальной концентрации HCl (0,6 М). После добавления раствора красителя к предварительно полученному раствору ВФМФК, происходит контрастное изменение окраски от красной, характерной для астрафлосина, до красно-фиолетовой окраски образовавшегося ионного ассоциата ВФМФК-АФ. При этом относительная

интенсивность основной полосы поглощения красителя (АФ) при 538 нм уменьшается (рис. 2, кривая 1), а в спектре поглощения правее ее проявляется интенсивная широкая полоса ионного ассоциата, максимум которой находится при 575 - 580 нм (рис. 2, кривые 2-4).

В качестве фонового раствора для проведения фотометрических измерений был выбран раствор, полученный смешением вспомогательного раствора, содержащего реагенты, необходимые для образования ВФМФК: 4 г/л парамолибдат аммония и 5 г/л аскорбиновой кислоты в 0,6 М растворе HCl, и 2,8·10<sup>-6</sup> М раствора астрафлюксина. Светопоглощение фонового раствора в этой области спектра выше, чем у водного раствора красителя, что предположительно

свидетельствует об образовании ионного ассоциата астрафлюксина с изополимолибдат-ионами (Мо-АФ). Разность оптических плотностей измеряемого и фонового растворов при 580 нм соответствует молярному коэффициенту 1,6·10<sup>5</sup> л см<sup>-1</sup>моль<sup>-1</sup>.

Результаты исследования влияния концентрации астрафлюксина на оптическую плотность раствора образующегося в результате реакции ионного ассоциата астрафлюксина с изополимолибдат-ионами приведены на рис. 3. Из приведенного рисунка следует, что оптическая плотность достигает максимального значения при концентрации реагента в растворе 1,5·10<sup>-4</sup> М и остается практически постоянной при дальнейшем увеличении концентрации астрафлюксина.

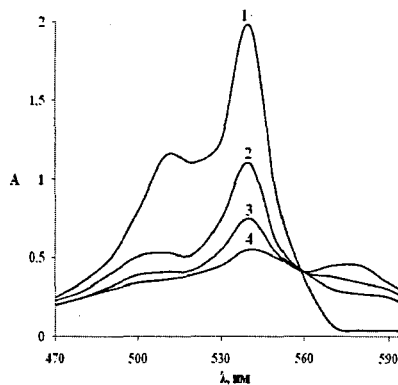


Рис. 2. Спектры поглощения ВФМФК-АФ при нескольких концентрациях P(V): CP(V), M: 0 (1), 3,0·10<sup>-7</sup> (2), 4,5·10<sup>-7</sup> (3), 6·10<sup>-7</sup> (4). САФ=2,8·10<sup>-6</sup> М; СМо(VI)=2,8·10<sup>-3</sup> М; l=50 мм.

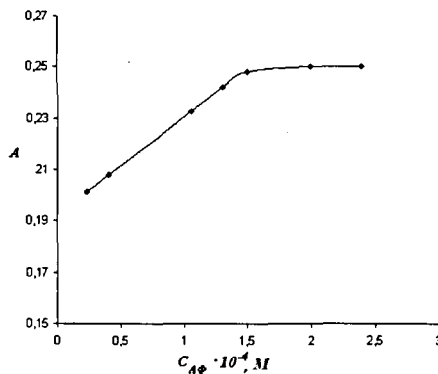


Рис. 3. Влияние концентрации астрафлюксина на аналитический сигнал (концентрация фосфора 600 мкг/л, концентрация HCl 0,6 М).



Эта концентрация астрафлосина и была выбрана в качестве оптимальной. Найденные условия образования аналитической формы были использованы при разработке методики циклического инъекционного фотометрического определения микроконцентраций фосфат-ионов. На рис. 4 приведена схема коммутации потоков в ЦИА согласно которой в термостатируемую реакционную емкость (РЕ), в которой поддерживается температура около  $90^{\circ}\text{C}$  (1), с помощью реверсивного насоса (2) через многоходовой кран (3) последовательно подают 0,3 мл вспомогательного раствора (положение многоходового крана (а)) и 0,3 мл пробы (б).

Растворы в реакционной емкости перемешивают создаваемым реверсивным насосом (2) потоком атмосферного воздуха (в) со скоростью 5 мл/мин в течение 5 мин, которых, исходя из стабильного во времени значения величины аналитического сигнала, достаточно для окончания реакции образования ВФМФК в реакционной емкости. Далее в реакционную емкость (1) подают 0,3 мл  $4,5 \cdot 10^{-4}$  М раствора астрафлосина (г) и снова перемешивают растворы потоком воздуха (в). В этом случае для завершения реакции образования аналитической формы достаточно 15 с. Затем переключением реверсивного насоса меняют направление

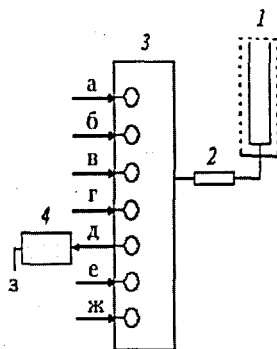


Рис. 4. Гидравлическая схема ЦИА для определения фосфат-ионов: 1 – реакционная емкость; 2 – реверсивный насос; 3 – кран-переключатель; 4 – измерительная кювета фотометрического детектора; а, б, в, г, д, е, ж – линии подачи вспомогательного раствора, пробы, атмосферного воздуха, раствора астрафлосина, раствора аналитической формы, изопропанола, дистиллированной воды, соответственно; з – сброс.

потока и окрашенный раствор из реакционной емкости (1) через многоходовой кран ((положение (д)) подают в измерительную кювету фотометрического детектора (4). Аналитический сигнал анализируемой пробы ( $A_1$ ) измеряют после остановки потока фотометрируемого раствора.

После измерения сигнала пробы производится промывка коммуникаций системы изопропанолом. Для этого 1 мл изопропанола (е) направляют в реакционную емкость (1), которую промывают изопропанолом в условиях барботирования через неё потока воздуха (в), после чего промывную жидкость сбрасывают по каналу (д) через кювету фотометрического детектора (4), что обеспечивает промывку и этой части системы. Все измерения проводят по отношению к фоновому раствору ( $A_0$ ), полученному смешением в

реакционной емкости (1) — 0,3 мл  $4.5 \cdot 10^{-4}$  М раствора астрафлюксина (г) и 0,6 мл дистиллированной воды (ж), который подают в проточную кювету фотометрического детектора. Оптическую плотность анализируемого раствора, соответствующую концентрации фосфат-ионов в пробе ( $A_p$ ), находят как разность:  $A_p = A_1 - A_0$ .

### Циклическое инжекционное фотометрическое определение нитрит- и нитрат-ионов

Для определения нитрит- и нитрат-ионов в условиях ЦИА была выбрана традиционная схема по которой в анализируемой пробе предварительно определялось содержание нитрит-ионов по реакции образования окрашенного азосоединения. Для определения содержания нитрат-ионов производилось их предварительное восстановление до нитритов на кадмиевом редуторе, а затем определение суммы нитрит- и нитрат-ионов с нахождением содержания нитрат-ионов по разности определения суммы нитрит- и нитрат-ионов и предварительного раздельного определения нитрит-ионов.

Для реализации этой схемы определения нитрит- и нитрат-ионов потребовалась разработка адекватной гидравлической схемы. Разработанная схема приведена на рис. 5,

согласно схеме ЦИА, представленной на рисунке, через кран-переключатель (1) с помощью реверсивного насоса (2) в термостатируемую реакционную емкость (3), температура в которой могла изменяться от 20 до 90 °С, последовательно подавали 1,0 мл 15 мг/л раствора нитрит-ионов (а), 0,5 мл корректирующего раствора (смешанный раствор 54 г/л  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 19 г/л  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , 0,5 г/л  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

(EDTA) и 0,1 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в воде) (б), 0,5 мл раствора реактива Грисса (в) и поток атмосферного воздуха со скоростью 5 мл/мин (г) в течение 10 мин, для перемешивания растворов в реакционной емкости. Буквами в скобках, приведенными после сведений о составе раствора, указаны гидравлические линии на кране-переключателе, по которым подавались соответствующие растворы. После перемешивания раствор из реакционной емкости (3) перекачивали в

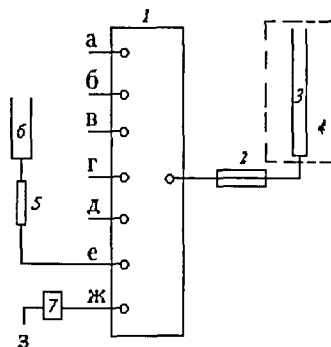


Рис. 5. Схема циклического инжекционного определения нитрит- и нитрат-ионов:  
 1 — кран-переключатель; 2 — реверсивный насос;  
 3 — реакционная емкость; 4 — термостат;  
 5 — кадмиевый редуктор; 6 — вспомогательная емкость;  
 7 — фотометрический детектор; а, б, в, г, д, е, ж — линии подачи пробы, корректирующего раствора, раствора реактива Грисса, воздуха, дистиллированной воды, подключения редутора и детектора, соответственно, з — сброс.

кювету фотометрического детектора (7) и измеряли оптическую плотность раствора в режиме остановленного потока, после чего раствор сбрасывали. Далее коммуникации системы промывали дистиллированной водой (д) и измеряли фоновый сигнал при заполнении кюветы детектора фоновым раствором, который получают при смешении в термостатируемой реакционной емкости (3) (60 °С) 1,0 мл дистиллированной воды (д), 0,5 мл корректирующего раствора (б) и 0,5 мл раствора реактива Грисса (в).

Гидравлическая схема, реализующая принципы ЦИА, позволила оптимизировать условия образования аналитических форм по температуре и времени протекания аналитической реакции.

На рис. 6 представлены результаты исследования влияния температуры на величину оптической плотности образующейся аналитической форм при определении нитрит-ионов. Из рисунка видно, что в реализованных условиях эксперимента, включая постоянное время нахождения реакционной смеси растворов в РЕ, равное 5 минутам, при подаче по линии пробы стандартного раствора нитрит-ионов с фиксированной концентрацией 15 мг/л, максимальная величина аналитического сигнала достигается при 60 °С. Эта температура и была выбрана в качестве оптимальной.

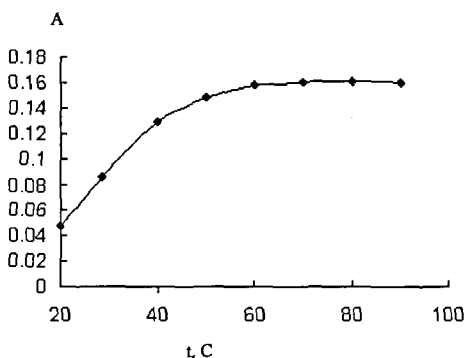


Рис. 6. Влияние температуры на величину оптической плотности образующейся аналитической формы

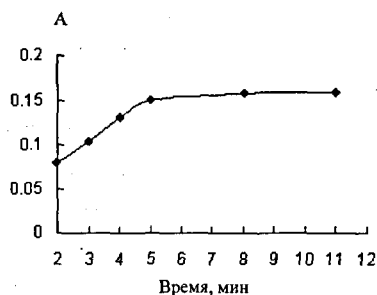


Рис. 7. Влияние времени протекания аналитической реакции на величину оптической плотности образующейся аналитической формы

Для определения минимального времени, необходимого для завершения реакции образования аналитической формы в реакционной емкости используемой схемы ЦИА (рис. 5), провели серию экспериментов меняя время термостатирования растворов в реакционной емкости (3) при фиксированной температуре 60 °С и фиксированной скорости потока воздуха по каналу (г) схемы ЦИА, подаваемого для перемешивания. Результаты изучения влияния времени протекания аналитической реакции в реакционной

емкости на величину аналитического сигнала представлены на рис. 7. Видно, что для завершения фотометрической реакции в РЕ достаточно 5 мин. Приведенные на рис. 5 и 6 зависимости позволяют утверждать, что ЦИА по сравнению с проточными методами, не позволяющими оптимизировать процесс образования аналитических форм по температуре и времени обеспечивает, при прочих равных условиях, увеличение чувствительности приблизительно в 5 раз.

Для изучения эффективности восстановления нитрат-ионов до нитрит-ионов в кадмиевом редукторе в условиях ЦИА (рис. 5) в термостатируемую реакционную емкость (3) ( $60^{\circ}\text{C}$ ) последовательно подавали 1,0 мл раствора нитрат-ионов (10 или 50 мг/л) (а), 0,5 мл корректирующего раствора (б) и поток атмосферного воздуха со скоростью 5 мл/мин (г) в течение 30 с, для перемешивания растворов в реакционной емкости. После этого раствор из реакционной емкости (3) перекачивали через кадмиевый редуктор (5) во вспомогательную емкость (6) и обратно в реакционную емкость (3). Затем полученный раствор анализировали по описанной выше схеме определения нитрит-ионов при температуре  $60^{\circ}\text{C}$  и времени протекания фотометрической реакции в реакционной емкости 5 мин.

Установлено, что при выбранных размерах кадмиевого редуктора (колонка из политетрафторэтилена с внутренним диаметром 6 мм и высотой 50 мм, заполненная гранулированным кадмием с размером гранул 0,3-0,5 мм) и скорости пропускания раствора 5 мл/мин полнота восстановления нитрат-ионов составляет 85 %, независимо от концентрации нитрат-ионов в исследуемом растворе вплоть до 50 мг/л. Учитывая, что концентрация нитрат-ионов в природных водах, как правило, существенно превышает концентрацию нитритов, достигнутой полноты восстановления нитрат-ионов достаточно для их автоматизированного определения, как при выполнении массовых анализов в лабораториях, так и при непрерывном контроле с помощью проточных анализаторов.

С учетом найденных условий образования аналитических форм разработана методика ЦИА определения нитрит- и нитрат-ионов. Согласно схеме (рис. 5) на предварительном этапе измеряют фоновый сигнал ( $A_0$ ) при заполнении кюветы детектора (7) фоновым раствором. На втором этапе измеряют оптическую плотность, соответствующей концентрации нитрит-ионов в пробе. Для этого в термостатируемую реакционную емкость (3) ( $60^{\circ}\text{C}$ ) подают 1,0 мл пробы (а), 0,5 мл корректирующего раствора (б), 0,5 мл раствора реактива Грисса (в) и поток воздуха со скоростью 5 мл/мин (г) в течение 5 мин, и образующийся раствор аналитической формы, направляют в проточный детектор (7), где и измеряют аналитический сигнал ( $A$ ). В качестве величины оптической плотности, соответствующей концентрации нитрит-ионов в пробе,

используют разность:  $\Delta A_a = A_1 - A_0$ .

На следующем этапе в термостатируемую при  $60^\circ\text{C}$  реакционную емкость (3) подают 1,0 мл пробы (а), 0,5 мл корректирующего раствора реагентов (б) и поток воздуха (г), затем раствор направляют через кадмиевый редуктор (5) во вспомогательную емкость (б) и обратно в реакционную емкость (3). После этого в реакционную емкость подают 0,5 мл раствора реагента Грисса (в), перемешивают раствор потоком воздуха (г) в течение 5 мин, раствор направляют в проточный детектор (7) и измеряют аналитический сигнал ( $A_2$ ). В качестве величины оптической плотности, соответствующей концентрации нитрат-ионов в пробе, используют разность:  $\Delta A_b = A_2 - \Delta A_a$ .

На заключительном этапе промывают коммуникации системы дистиллированной водой (д).

### Циклическое инъекционное потенциометрическое определение ионов аммония

Для циклического инъекционного потенциометрического определения ионов аммония в водных средах была выбрана схема, включающая последовательные стадии их газоэкстракционного выделения в форме аммиака и его жидкостной абсорбции в водную фазу.

При разработке методики определения аммиака первоначально была рассмотрена возможность применения схемы коммутации реакционной емкости (РЕ) с потенциометрической ячейкой (ПЯ) представленная на рис. 8(1), согласно которой осуществляется непосредственный перенос образующегося в щелочном растворе пробы аммиака газом-экстрагентом (атмосферным воздухом) из реакционной емкости (3) в потенциометрическую ячейку (4) через соединительную трубку (г).

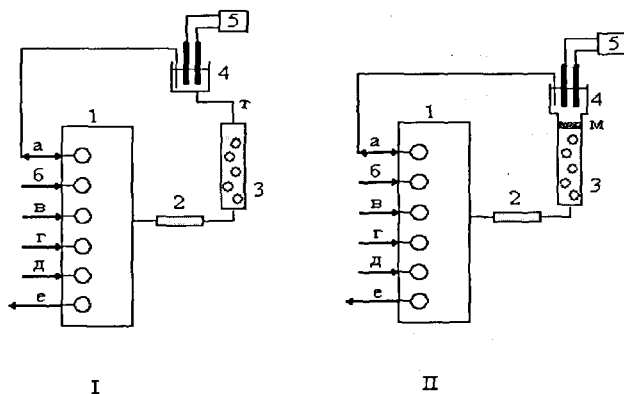


Рис. 8. Гидравлические схемы ЦИА для потенциометрического определения ионов аммония.

В ПЯ в качестве индикаторного использовался стеклянный электрод (ЭСП-04-14) и хлорсеребряный электрод (ЭСО-01) в качестве электрода сравнения. В качестве поглощающего раствора, ПЯ заполнялась 0,1 М раствором КСl, обеспечивающим необходимую для функционирования потенциометрического датчика электропроводность раствора.

Экспериментальная проверка возможности определения ионов аммония на схеме 8 (I) показала, что она не обеспечивает удовлетворительной воспроизводимости результатов, что наиболее вероятно связано с капельным уносом анализируемого раствора при барботаже через него газа-экстрагента.

Поэтому была апробирована другая схема ЦИА, представленная на рис. 8(II) с фильтрацией барботируемого воздуха переносом через газопроницаемую мембрану (м) из пористого политетрафторэтилена, помещенную на стыке корпусов РЕ и ПЯ, изготовленных из полиэтилена, которая в дальнейшем и была выбрана в качестве основной при разработке методики.

Методика эксперимента включала следующую последовательность операций: в реакционную емкость (3) с помощью реверсивного насоса (2) подавали 1 мл 0,1 М раствора КСl (б), после чего при переключении крана-переключателя (1) поглотительный раствор направляли по каналу (а) в ПЯ (4) и измеряли разность потенциалов, соответствующую фоновому раствору ( $E_1$ ). Затем в реакционную емкость (3) подавали 1 мл пробы (в), 1 мл 1 М раствора NaOH (г) и поток атмосферного воздуха. При этом происходило газоэкстракционное выделение образовавшегося в РЕ аммиака с последующим его поглощением из газовой фазы в раствор, находящийся в ПЯ (4). Время пропускания газовой фазы меняли от 1 до 10 мин при фиксированной скорости ее подачи – 6 мл/мин. После остановки потока атмосферного воздуха производилось измерение разности потенциалов, соответствующей пробе ( $E_2$ ), после чего растворы из ПЯ и РЕ сбрасывали и промывали коммуникации системы 0,1 М раствором КСl.

В качестве аналитического сигнала, соответствующего содержанию ионов аммония в пробе, использовалась разность  $\Delta E = E_1 - E_2$ . Характерная для ЦИА схема регистрации аналитического сигнала по разнице значений для фонового раствора и пробы исключает ошибки даже при наличии загрязнений атмосферного воздуха, используемого для барботажа, аммиаком.

С целью выбора оптимальных условий выделения ионов аммония в форме аммиака в условиях выбранной схемы ЦИА было изучено влияние времени барботажа воздуха через щелочные растворы аналита в реакционной емкости на величину аналитического сигнала (рис. 9).

Как видно из полученных результатов (рис. 9) независимо от концентрации аналита в пробе потенциал ПЯ достигает своего равновесного значения в течение 6 мин и далее остается постоянным, что позволило принять 6 мин в качестве оптимальной величины для времени барботажа воздуха через РЕ в условиях

эксперимента. Выбранная для определения ионов аммония гидравлическая схема практически аналогична используемой для определения

нитритов и нитратов с точностью до специфики подключения кадмиевого редуктора при определении нитратов и потенциметрической ячейки при определении ионов аммония. Эта специфика не затрагивает порядок подключения общих узлов гидравлических схем, сохраняющийся и в случае методики определения фосфатов, что дает основание утверждать, что подобная гидравлическая схема ЦИА является универсальной для различных методик анализа.

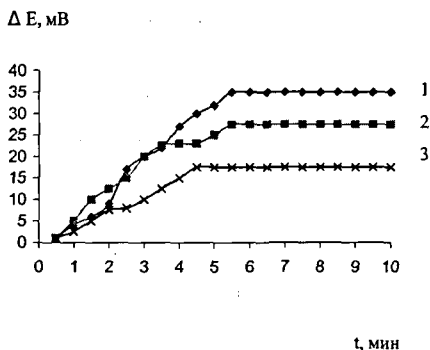


Рис. 9. Влияние времени барботажа воздуха через РЕ на величину аналитического сигнала при различных концентрациях ионов аммония: 1 – 2 мг/л, 2 – 0,2 мг/л, 3 – 10 мг/л

#### Аналитические и метрологические характеристики разработанных методик

Аналитические и метрологические характеристики разработанных методик определения фосфат-, нитрит-, нитрат-ионов и ионов аммония приведены в табл. 1. Разработанные методики позволяют проводить автоматизированный контроль качества природных вод по содержанию в них фосфат-, нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония на уровне ПДК.

Достоверность результатов, получаемых с использованием разработанных методик, проверялась с использованием смесей, приготовленных разбавлением государственных стандартных образцов состава растворов фосфат-ионов (ГСО 7748-99), нитрат-ионов (ГСО 6696-93), нитрит-ионов (ГСО 7753-2000) и ионов аммония (ГСО 7786-2000) и аттестованных по процедуре приготовления.

Таблица 1. Метрологические и аналитические характеристики разработанных методик

Аналит	Предел обнаружения	ПДК в природно й воде	Линейный диапазон определяемых концентраций	Погрешность измерений, ±δ, %	Объем пробы, мл	Производительность, опр./час
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	20 мкг/л	0,15 мг/л	(60 – 600) мкг/л	20	0,3	7
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0,3 мг/л	3,3 мг/л	(1 – 15) мг/л	12	1	4
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 мг/л	40 мг/л	(3 – 60) мг/л	18	1	4
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	3 мкг/л	0,5 мг/л	(50 – 2000) мкг/л	24	0,5	7

Анализ реальных объектов С целью оценки систематической составляющей погрешности проведена проверка разработанных методик определения фосфат-, нитрат-, нитрит-ионов и ионов аммония на реальных пробах природных вод методом «введено-найдено» (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют об отсутствии заметного влияния матрицы пробы на результаты определения.

Таблица 2. Результаты определения в природных водах фосфатов, нитрит-, нитрат-ионов и ионов аммония (n=3, P=0.95)

Аналит	Объект анализа	Введено	Найдено
1	2	3	4
Фосфат-ионы, мкг/л	Суздальское озеро	0	72 ± 5
		60	141 ± 5
	Пожарный водоем, Санкт-Петербург	0	204 ± 4
		120	306 ± 5
	р. Фонтанка	0	420 ± 5
		120	534 ± 8
Финский залив	0	141 ± 4	
	120	255 ± 5	
Нитрит-ионы, мг/л	Финский залив	0	2,3±0,1
		5,0	7,7±0,2
	р. Нева	0	<1,0
		5,0	4,8±0,2
	р. Мойка	0	<1,0
		5,0	5,4±0,2
	р. Фонтанка	0	1,5±0,1
		5,0	6,4±0,2
Ольгин пруд, г.Петербург	0	4,4±0,2	
	5,0	9,1±0,2	
Нитрат-ионы, мг/л	Финский залив	0	43±1
		20	60±2
	р. Нева	0	29±1
		20	48±2
	р. Мойка	0	31±1
		20	49±2
	р. Фонтанка	0	39±1
		20	55±2
Ольгин пруд, г.Петербург	0	37±2	
	20	58±2	
Ионы аммония, мкг/л	Финский залив	0	15 ± 1
		15	30 ± 2
	р. Нева	0	9 ± 1
		9	17 ± 2
	р. Мойка	0	10 ± 2
		10	18 ± 2
	р. Фонтанка	0	8 ± 2
		8	15 ± 2



## Выводы

1. Разработаны унифицированные гидравлические схемы для методик циклического инъекционного анализа, включающих стадию конверсии аналитов в вариантах применения для этого специальных устройств и конверсии в летучие формы в растворе с их газокстракционным выделением.

2. Показана возможность повышения чувствительности методик проточного анализа в циклическом инъекционном варианте по сравнению с другими методами проточного анализа за счет оптимизации условий образования аналитических форм по температуре и времени протекания аналитической реакции.

3. Разработаны автоматизированные методики на принципах ЦИА:

- фотометрического определения фосфат-ионов в природных водах, обеспечивающая производительность 7 определений в час (регистрационный номер № 01.02.182, свидетельство об аттестации № 01.1.03.677);

- фотометрического определения нитрит- и нитрат-ионов в природных водах, обеспечивающая производительность 8 определений в час (регистрационный номер № 01.02.183, свидетельство об аттестации № 01.1.03.678);

- потенциометрического определения ионов аммония в водных средах, обеспечивающая производительность 7 определений в час (регистрационный номер № 01.02.184, свидетельство об аттестации № 01.1.06.679).

### ***СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ***

1. A.V. Bulatov, P.A. Ivasenko, A.L. Moskvina, L.N. Moskvina «Stepwise Injection Potentiometric Determination of Ammonium-Ions in Water» // *Journal of Flow Injection Analysis*, 2009, V. 26, N 1, P. 49.
2. А.В. Булатов, П.А. Ивасенко, К.А. Субботина, А.Б. Вишник, Л.Н. Москвин «Циклическое инжекционное фотометрическое определение микроконцентраций фосфат-ионов в природных водах в виде ионного ассоциата молибдофосфата с астрафлоксином» // *Журнал аналитической химии*. 2010, Т. 65, № 3, С.1.
3. А.В. Булатов, П.А. Ивасенко, Л.Н. Москвин «Циклическое инжекционное фотометрическое определение нитрит- и нитрат-ионов в водных средах при их совместном присутствии» // *Журнал аналитической химии*. 2010, Т. 65, № 8, С. 833.
4. А.В. Булатов, А.Б. Вишник, П.А. Ивасенко, Л.Н. Москвин, К.А. Субботина «Циклическое инжекционное фотометрическое определение микроконцентраций фосфат-ионов в природных водах в виде ионного ассоциата молибдофосфата с астрафлоксином» // *Всероссийская конференция «Аналитическая химия – новые методы и возможности»*, Москва, 2010, С. 53.
5. A.V. Bulatov, P.A. Ivasenko, A.L. Moskvina, L.N. Moskvina «Stepwise Injection photometric determination of nitrite- and nitrate-ions in water» // *The 16<sup>th</sup> International Conference on Flow Injection Analysis, Including Related Techniques*, Thailand, 2010, P. 105.

---

Подписано к печати 22.12.10. Формат 60 ×84 1/16 .  
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать цифровая. Печ. л. 1,0.  
Тираж 100 экз. Заказ 5035.  
Отпечатано в Отделе оперативной полиграфии Химического факультета СПбГУ  
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр., 26  
Тел.: (812) 428-40-43, 428-69-19