

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

Институт химии и инженерной экологии

(наименование института полностью)

Кафедра «Химия, химические процессы и технологии»

(наименование кафедры)

04.03.01 «Химия»

(код и наименование направления подготовки, специальности)

«Медицинская и фармацевтическая химия»

(наименование(профиль)/специализации)

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: Анализ отложений с узлов ТЭЦ на содержание следов пленочного  
амина и железа

Студент

О.В. Тебенкова

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Руководитель

О.Б. Григорьева

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

Консультанты

Н.В. Яценко

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

\_\_\_\_\_  
(И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

**Допустить к защите**

Заведующий кафедрой д.х.н., профессор Г.И. Остапенко

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

\_\_\_\_\_  
(личная подпись)

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017г.

Тольятти 2017

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические технологии и процессы»

УТВЕРЖДАЮ

Зав.Кафедрой проф., д.х.н.

Г.И. Остапенко

(подпись)

(И.О. Фамилия)

«   »                      2017 г.

**ЗАДАНИЕ**  
**на выполнение бакалаврской работы**

Студенту Тебенковой Ольге Владимировне

1. Тема Анализ отложений с узлов ТЭЦ на содержание следов пленочного амина и железа

2. Срок сдачи студентом законченной работы 29 июня 2017 г.

3. Исходные данные к бакалаврской работе: литературные источники, отложения с узлов ТЭЦ, образец пленочного амина, смазочные масла, фотометр КФК-3, ЖХ Agilent LC-1220, ГХ/МС GCMS-QP2010Ultra

4. Содержание бакалаврской работы (перечень подлежащих разработке вопросов, разделов):

4.1. Подготовить литературный обзор на предмет свойств пленочных аминов

4.2. Рассмотреть методики определения содержания железа

4.3. Проанализировать пробы на содержание железа методами титриметрии и фотометрии

4.4. Провести ВЭЖХ и хромато-масс-спектрометрический анализ отложений и образца пленочного амина

4.5. Обработать полученные результаты анализов, сделать вывод по работе

4.6. Подготовить аннотацию на английском языке (консультант по разделу к.ф.н. Н.В. Ященко)\_\_\_\_\_

5. Ориентировочный перечень графического и иллюстративного материала:  
таблицы результатов анализов, график зависимости оптической плотности от титра раствора, хроматограммы\_\_\_\_\_

6. Дата выдачи задания 29 сентября 2016 г.

Руководитель выпускной  
квалификационной работы \_\_\_\_\_

(подпись)

О.Б. Григорьева\_\_\_\_\_

(И.О. Фамилия)

Задание приняла к исполнению \_\_\_\_\_

(подпись)

О.В. Тебенкова\_\_\_\_\_

(И.О. Фамилия)

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»  
Институт химии и инженерной экологии  
Кафедра «Химия, химические технологии и процессы»

УТВЕРЖДАЮ

Зав.Кафедрой \_\_\_\_\_ проф., д.х.н. \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_ Г.И. Остапенко \_\_\_\_\_  
(подпись) (И.О. Фамилия)

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2017 г.

**КАЛЕНДАРНЫЙ ПЛАН**  
**выполнения бакалаврской работы**

Студента Тебенковой Ольги Владимировны

по теме Анализ отложений с узлов ТЭЦ на содержание следов пленочного амина и железа

Наименование раздела работы	Плановый срок выполнения раздела	Фактический срок выполнения раздела	Отметка о выполнении	Подпись руководителя
Анализ литературных источников и написание раздела «Литературный обзор»	01.04.2017 г.			
Выполнение экспериментальной части работы	19.04.2017 г.			
Написание раздела «Экспериментальная часть»	04.05.2017 г.			
Написание остальных разделов	14.05.2017 г.			
Верстка работы, проверка научным руководителем	26.05.2017 г.			
Проверка ВКР в системе «Антиплагиат.ВУЗ»	7.06.2017 г. 16.06.2017 г.			
Верстка и переплетение пояснительной записки	19.06.2017 г.			
Оформление демонстрационного материала и устного доклада	За пять дней до защиты ВКР			

Руководитель выпускной  
квалификационной работы

\_\_\_\_\_

(подпись)

\_\_\_\_\_ О.Б. Григорьева \_\_\_\_\_

(И.О. Фамилия)

Задание приняла к исполнению

\_\_\_\_\_

(подпись)

\_\_\_\_\_ О.В. Тебенкова \_\_\_\_\_

(И.О. Фамилия)

## Аннотация

Работа изложена на 49 страницах, содержит 1 рисунок, 3 таблицы, приложение. В работе проанализировано 47 литературных источников.

Объектами данной работы являются отложения с основных узлов ТЭЦ - конденсатора, эжектора, вентиля, - а также смазочные масла и образец пленочного амина. Цель работы – анализ отложений на содержание железа и наличие следов пленочного амина.

В литературном обзоре рассмотрен процесс водоподготовки, возможные причины коррозии и накипеобразования, ингибиторы этих процессов, в особенности пленкообразующие амины. Также были рассмотрены методики анализа, такие, как йодометрия, фотометрия и хроматография и масс-спектрометрия.

В экспериментальной части был проведен анализ отложений на содержание железа и наличие следов пленочного амина. Методики подготовки проб, анализа и расчетов подробно описаны.

В ходе работы во всех отложениях было обнаружено железо и следы пленочного амина.

## Abstract

This diploma paper deals with analysis of deposits from TPP (thermal power plant) for content traces of film-forming amine and ferrum ions.

The aim of the work is to develop analytical procedure for analysis of the deposits from technical equipment associated with water systems.

The object of the diploma paper is lubricant and deposits from different TPP units.

The subject of the diploma paper is determining the content of film-forming amine and iron in the deposits.

The diploma paper touches upon water treatment and scaling. A film amine is added to industrial water as scale and corrosion inhibitor, but sometimes it can't be so effective. Our main task was to check the content of film amine in lubricant and deposits from faucet, ejector and capacitor from TPP unit.

Different methods of analysis were used in this work. The content of ferrum (III) ions was analyzed by iodometric titration and photometry methods. In photometry method there was used sulfosalicylic acid which can form red-colored complexes with ferrum (III) ions.

The content of film amine in lubricant was analyzed through HELC - high-efficiency liquid chromatography. We used two different eluents (hexane and acetonitrile/water) to achieve a more accurate result.

The result of the work is validated analytical procedure, which can be used for control of scaling and corrosion of water system equipment.

Nevertheless, further research and practical testing are needed.

## Содержание

Введение.....	8
1. Литературный обзор .....	9
1.1 Водоподготовка и пленкообразующие амины.....	9
1.1.1 Подготовка технической воды.....	9
1.1.2 Типы коррозии и способы её ингибирования.....	10
1.1.3 Образование отложений.....	12
1.1.4 Пленочные амины - ингибиторы коррозии и накипеобразования .....	14
1.2 Методики анализа.....	16
1.2.1 Валидация аналитической методики.....	16
1.2.2 Титриметрия.....	19
1.2.2.1 Виды титриметрии. Основные понятия и сущность метода.....	19
1.2.2.2 Йодометрия.....	21
1.2.3 Фотометрия .....	23
1.2.4 Хроматография.....	26
1.2.5 Масс-спектрометрия. Метод ГХ/МС.....	28
2. Экспериментальная часть.....	32
2.1 Йодометрическое титрование.....	32
2.2 Фотометрическое определение железа.....	34
2.3 Хроматографическое исследование.....	39
3. Результаты и их обсуждение.....	40
Заключение.....	43
Список использованной литературы и источников.....	44
Приложение.....	50

## Введение

Пленкообразующие, или пленочные, амины (ПОА) – это реагент, который добавляют в техническую воду для предотвращения коррозии и накипеобразования.

ПОА представляют собой поверхностно-активные вещества, которые используются в составе комплексных реагентов для образования защитной пленки на поверхности оборудования.

Этот реагент начали использовать сравнительно недавно. Многие литературные источники отмечают положительные стороны перехода на аминный водно-химический режим, однако есть сообщения, говорящие об их негативном действии. В целом же, влияние аминов и их поведение в различных условиях работы оборудования еще не до конца исследовано.

**Целью работы** было исследование отложений с основных узлов ТЭЦ на присутствие следов пленочного амина и оценка содержания железа в отложениях. Работа выполнялась в рамках технического задания.

Исходя из поставленной цели, были решены следующие **задачи**:

- проведение анализа отложений с эжектора, коренного вентиля и конденсатора на содержание железа методами йодометрии и фотометрии;
- подготовка проб отложений, смазочных масел и образца пленочного амина для анализа ВЭЖХ в ацетонитриле и гексане;
- проведение масс-спектрометрии указанных проб.

**Объектами исследования** являлись отложения с узлов ТЭЦ, смазочные масла и пленочный амин.

**Методы исследования**, использованные в работе: йодометрия, фотометрия, ВЭЖХ (высокоэффективная жидкостная хроматография) и масс-спектрометрия.



## 1. Литературный обзор

### 1.1 Водоподготовка и пленкообразующие амины

#### 1.1.1 Подготовка технической воды

Современные предприятия стремятся перейти на автономное обеспечение посредством использования своих собственных систем тепло- и водоснабжения. Источником воды в таком случае становится природный водоем, чаще всего приповерхностный [1-3].

Природная вода представляет собой сложную многокомпонентную смесь, в состав которой входят как неорганические соли, так и органические вещества [1,4]. Но для долгой и продуктивной работы оборудования требуется вода без примесей, что обуславливает необходимость её очистки [2].

Под качеством воды понимают её пригодность для конкретного вида водопользования в зависимости от её состава и свойств, таких, как концентрация солей, наличие примесей, растворенных газов, органических веществ и др. [4]. Требования к качеству воды предъявляются согласно её целевому назначению, так, для технических нужд ТЭС требуется максимально обессоленная вода, очищенная от соединений железа и растворенных газов [1, 2].

Для обеспечения требуемого качества воды разрабатываются многоступенчатые технологические схемы водоподготовки, основанные на различных методах очистки [1].

Первой ступенью является предочистка, включающая фильтрацию, флотацию и коагуляцию. Предочистка обеспечивает удаление из воды грубодисперсных частиц и большинства примесей, осветление воды и её частичную дезинфекцию [2,3].

Далее воду могут пропускать через слой ионообменника и/или полупроницаемую мембрану, очищая от примесей, умягчая и обессоливая [1, 2]. Также техническая вода проходит дегазацию с целью удаления из неё растворенных газов, в частности, кислорода и углекислого газа, способных вызывать коррозию оборудования [5].

В воду добавляют специальные реагенты, препятствующие коррозии и накипеобразованию, например, фосфаты, гидразин и аммиак (это так называемый, традиционный ВХР – водно-химический режим). Однако они являются недостаточно эффективными и, к тому же, токсичными, так что в последние годы для этих целей используют смеси моно- и полиаминов [6]. Эти вещества не только провоцируют выпадение в осадок солей жесткости, но и образуют защитную пленку на поверхности материала оборудования, за что они получили название «пленкообразующих аминов», или ПОА [7].

#### 1.1.2 Типы коррозии и способы её ингибирования

Коррозия – процесс самопроизвольного разрушения материалов в результате химического или физико-химического действия агрессивных сред с потерей материалом эксплуатационных характеристик. Коррозии могут подвергаться не только металлы, но и другие материалы [8,9].

В системах водяного/парового контура ТЭС можно выделить следующие основные типы коррозионных процессов:

- коррозия под влиянием отложений, которая может привести к хрупкости из-за повышенной концентрации ионов водорода и щелочи;

- эрозионно-коррозионный износ, который определяется повышенной скоростью растворения защитного слоя на поверхности установки;

- усталостная коррозия, возникающая при переменных нагрузках и приводящая к механическому разрушению защитного слоя;

- коррозия по точкам, вызванная нарушением условий останова объекта;

- коррозионное растрескивание под напряжением, которое обычно наблюдается в пароперегревателях, промежуточных перегревателях и диапазоне расходов паровых турбин из-за присутствия таких примесей, как щелочь и хлориды в паре [10].

Различают химическую и электрохимическую коррозию металлов. Первая протекает при повышенной температуре под действием кислот, которые образуются при гидролизе солей металлов. Электрохимическая коррозия возникает в растворах электролитов, т.е. минерализованной воде. Этот процесс состоит из двух сопряженных реакций: переход поверхностных ионов металла в раствор (анодная реакция) и восстановление компонентов среды на поверхности металла (катодная) [8].

Противокоррозионная защита предусматривает уменьшение скорости коррозии, которая достигается применением ингибиторов коррозии [9]. Ингибиторы коррозии - это вещества, которые при добавлении в небольших концентрациях к агрессивным средам уменьшают или предотвращают реакцию металла со средой [11].

Ингибиторы коррозии по механизму действия можно разделить на три группы:

- связывающие коррозионные агенты;

- анодные и катодные ингибиторы;
- пленкообразующие ингибиторы [8].

Особый интерес представляют пленкообразующие ингибиторы в виду своей эффективности в замедлении как анодных, так и катодных реакций. Механизм действия таких ингибиторов заключается в том, что адсорбированная защитная пленка ингибитора на поверхности металла отделяет его от агрессивной среды и препятствует реакции с корродирующими агентами (кислородом, углекислотой) [12,13].

Ингибиторы пленкообразующего типа, как правило, являются поверхностно-активными веществами, адсорбция которых на металле происходит за счет полярных групп [8].

Одним из основных требований при выборе реагентов для качественной коррекционной обработки теплоносителя является создание устойчивой защитной пленки на поверхности конструкционных материалов, присутствие которой снижает интенсивность коррозионных процессов [10].

Большинство эффективных ингибиторов представляют собой молекулы, которые содержат гетероатомы, такие как O, N и S, и многочисленные связи, через которые они адсорбируются на поверхности металла [11,13]. Наиболее часто для борьбы с коррозией применяют пленкообразующие ингибиторы, включающие в своем составе органические соединения азота – амины [14].

### 1.1.3 Образование отложений

Образование солевых отложений (накипи) на поверхности теплообменного оборудования приводит к снижению КПД за счет

уменьшения коэффициента теплоотдачи и проводящей способности труб, а также может стать причиной выхода из строя оборудования [15, 16].

Накипь образовывается из минералов, ранее растворенных в воде, которые осаждались из воды на поверхности теплообменника или в водопроводных линиях. Когда вода испаряется в градирне, концентрация растворенных твердых веществ становится больше до тех пор, пока не будет превышена растворимость конкретной минеральной соли, которая и выпадает в осадок, образуя накипь [11,17].

К образующим накипь относят соли кальция и магния, осаждающиеся в виде карбонатов, сульфатов и гидратов [18]. Это так называемые «соли жесткости», обуславливающие соответствующую характеристику воды. Различают карбонатную (временную), некарбонатную (постоянную) и общую жесткость воды (сумму двух других) [1,4].

Согласно нормам, жесткость воды, т.е. содержание солей кальция и магния, не должна превышать 0,7 мг-экв/кг [17]. Накипеобразующая способность воды оценивается по значению карбонатного индекса воды и зависит от температуры и рН среды [19].

Удаление из воды солей жесткости – это умягчение воды. Самый старейший способ умягчения воды – кипячение – устраняет только временную жесткость, обусловленную присутствием карбонатов и гидрокарбонатов. Постоянная жесткость, обусловленная присутствием солей серной, азотной и соляной кислот, при кипячении не удаляется [1].

Для предотвращения образования отложений на промышленных предприятиях и ТЭС широко применяется реагентная обработка [15]. Для этого могут использовать соединения фосфора, известь или гидроксиды натрия или бария, и чаще всего механизм действия этих реагентов основан

на образовании малорастворимых соединений с солями жесткости, которые легко вымываются из оборудования [1,2].

К минусам такой обработки относятся необходимость строгого дозирования реагента и повышение агрессивности среды, что в последствии может привести к развитию коррозии. Неправильная дозировка или использование некачественных реагентов может напротив, увеличивать скорость солеотложения [15,20].

Как правило, такие реагенты дороги и требуют постоянного добавления в воду, при этом не всегда бывают эффективны. Кроме того, фосфорсодержащие реагенты, содержащиеся в концентрированном растворе, могут способствовать заболачиванию сточных водоемов и последующему цветению водорослей. Таким образом, для снижения накипеобразования требуется разработка низкозагрязняющего и экономически выгодного антинакипевого агента [6,21].

Таким агентом может быть хеламин и подобные ему, состоящие из пленкообразующих аминов [6,22].

#### 1.1.4 Пленочные амины - ингибиторы коррозии и накипеобразования

Две главные проблемы в системах охлаждения воды - коррозия и накипь. Эти проблемы имеют большое экономическое воздействие, поскольку первое связано с ухудшением металлической поверхности, тогда как второе вызывает потерю способности к теплообмену [11].

Коррозия и образование отложений снижают эффективность и надежность энергитического оборудования ТЭС, приводят к значительному перерасходу водных и энергитических ресурсов, могут послужить причиной аварийных остановок [12,23]. Коррозия и

образование накипи происходят из-за электрохимических реакций окисления-восстановления и отложений солей металлов на поверхности металла [11].

Для решения этих проблем необходимо средство, способное блокировать коррозионные процессы и вместе с тем снижать скорость накопления отложений. Это достигается путем коррекционной обработки воды поверхностно-активными веществами, способствующими эффективному удалению отложений и одновременной пассивации поверхности оборудования [12,23].

Еще в прошлом веке амины начали применять в качестве ингибиторов солеотложения [24]. Современные исследования показали, что амины также могут использоваться и как ингибиторы коррозии железа и его сплавов. Относительно высокая растворимость аминов в воде является преимуществом для их использования [11,13].

Используются первичные, вторичные или третичные амины, содержащие в своем составе одну или несколько функциональных групп и алкильные цепи с 12-18 атомами углерода («жирные амины») [25]. Они являются поверхностно-активными веществами и могут использоваться как одиночные реагенты, так и в виде смесей моно- и полиаминов и в составе комплексных реагентов (хеламин, цетамин, эпурамин, пуротех) [22]. Особенно распространено применение последних, т.к. их применение упрощает ведение водно-химического режима, поддерживает pH на требуемом уровне и не нуждается в введении дополнительных реагентов [24].

Механизм действия комплексных реагентов типа хеламина состоит в образовании защитной гидрофобной пленки на поверхности оборудования, за что эти вещества называют «пленкообразующими аминами» (ПОА) [6,7,16].

Кроме защитной функции, ПОА еще способны разрушать налет, скопившийся на трубах, что определенно способствует улучшению работы оборудования и увеличению срока его службы [6,7, 26].

Однако не всегда ПОА показывают только положительный эффект: есть сообщения, что при длительном непрерывном дозировании и долгих термических нагрузках жирные амины способны образовывать рыхлые или воскообразные отложения [25].

К недостаткам аминного режима можно отнести низкую буферность рН, в результате чего кислотность среды может повышаться, тем самым способствуя развитию коррозии, а также повышение жесткости воды, что приводит к образованию отложений и загрязнений на поверхности оборудования [27]. Также стоит отметить, что амины сами по себе являются реакционноспособными и могут разлагаться при повышенных температурах, что несколько ограничивает область их применения [25].

Ещё стоит отметить отсутствие точно определенных регламентов их использования и дозирования, а также недостаточное исследование их свойств и поведения в растворе и паре, что оставляет много вопросов пока без ответа [22,27].

## 1.2 Методики анализа

### 1.2.1 Валидация аналитической методики

Аналитической методикой называют способ осуществления анализа, включающий в себя детальное изложение всех операций, проводимых в ходе выполнения испытания, таких, как подготовка образцов и реактивов, обеспечение условий анализа, получение калибровочных графиков, составление расчетных формул и другие. До введения в эксплуатацию все



аналитические методики проходят валидацию для нахождения недостатков методики на ранних стадиях с целью её улучшения [28, 29].

Валидацией аналитической методики называется практическое доказательство того, что разработанная методика может использоваться для решения поставленных задач. Валидации подвергаются все внедряемые аналитические методики анализа, перед тем, как быть включенными в нормативные документы. Также ревалидации, то есть повторной валидации, подвергаются уже используемые методики в случае их изменения или при внесении изменений в технологию производства или состав анализируемого объекта [30].

В ходе валидации методика проверяется на соответствие таким характеристикам, как: специфичность, точность, воспроизводимость, устойчивость, сходимость результатов, диапазон применения, линейность, пределы обнаружения и количественного определения [29].

Определяемые при валидации параметры зависят от типа методики, также в процессе за ненадобностью могут определяться не все характеристики. Однако общим для всех методик является исследование на специфичность. Под специфичностью методики подразумевается способность достоверно определять анализируемое вещество в присутствии иных компонентов (примесей) [29,30].

Специфичность обычно доказывают путем сравнения результатов анализа, проведенного по исследуемой методике, и смесей с известными концентрацией и составом. Также она может быть доказана посредством статистической обработки результатов, полученных при анализе по данной методике и другой, выполняемой параллельно, с уже доказанной специфичностью [28, 29].

Точность, или правильность, аналитического метода характеризуется близостью полученных согласно данной методике результатов к некоторому опорному значению. Правильность методики признается, если полученные с её помощью результаты входят в доверительные интервалы средних значений. Правильность обычно определяется значением систематической погрешности, т.е. разности между ожидаемым результатом и истинным [28, 31].

Диапазон применения (или аналитическая область методики) показывает интервал между минимальным и максимальным значениями количества определяемого вещества, которые могут быть достоверно получены согласно данной методике [30].

Предел обнаружения – это то наименьшее количество вещества в образце, которое может быть обнаружено по данной методике, при этом оно не обязательно должно быть определено количественно. Предел количественного определения – наименьшее содержание анализируемого вещества в пробе, которое может быть количественно определено с требуемой точностью [29].

Наличие линейной зависимости подразумевает пропорциональность аналитического сигнала (отклика) концентрации или количеству определяемого вещества в анализируемом образце. Такая линейная зависимость может быть представлена в графическом виде (при наличии 5 и более проб) и использоваться для расчетов [28].

Такая валидационная характеристика, как прецизионность, выражается степенью разброса результатов для выполненной по данной методике серии измерений. Прецизионность аналитической методики характеризуется дисперсией или стандартным отклонением и объединяет в себе сходимость и воспроизводимость [29].

Сходимость означает повторяемость результатов анализа при его проведении в одних и тех же условиях в течении как правило небольшого промежутка времени. Сходимость оценивают по независимым результатам, полученным одним и тем же исполнителем в условиях одной и той же лаборатории. Воспроизводимость же означает согласованность результатов, полученных в разных лабораториях при использовании данной методики [28].

Под устойчивостью (надежностью) аналитической методики понимают её способность сохранять достаточную точность определения при отклонении от условий, обозначенных как оптимальные. Методику проверяют на устойчивость в тех случаях, когда используются особо чувствительные методы анализа, например, хроматография [29].

Проверка пригодности системы является практическим результатом изучения валидируемой методики на устойчивость [28].

При проведении валидации необходимо использовать только стандартные образцы, степень чистоты которых должна соответствовать задачам, решаемым посредством проверяемой методики [30].

Отчет о проведении валидации аналитической методики оформляется в виде протокола о валидации. В отчет должны входить цели валидации и исследуемые характеристики; полное описание методики, настолько подробное, чтобы можно было воспроизвести её; результаты опытов и их статистическая обработка; заключение о пригодности методики для включения в нормативные документы [28,30].

## 1.2.2 Титриметрия

### 1.2.2.1 Виды титриметрии. Основные понятия и сущность метода

При титриметрическом анализе количество искомого вещества находят путем измерения объема реагента, который был израсходован на реакцию с определяемым веществом. При этом к определенному объему раствора исследуемого вещества (аликвоте) по каплям добавляют реагент (титрант) с точно известной концентрацией до момента завершения реакции [32].

Момент, когда всё исследуемое вещество связывается с реагентом, называется точкой эквивалентности (ТЭ). На практике определяют конечную точку титрования (КТТ) вблизи точки эквивалентности; находят её визуально, т.е. по окраске и часто с помощью индикаторов, или инструментально. Тогда расчеты ведут по закону эквивалентов, исходя из которого произведение концентрации на объем определяемого вещества пропорционально произведению концентрации на объем прореагировавшего с ним титранта [33].

В зависимости от типа используемой реакции выделяют:

- кислотно-основное титрование, или нейтрализацию, основанную на передаче протона;
- комплексометрическое титрование, проходящее с образованием комплексных соединений;
- осадительное титрование – с образованием малорастворимого или нерастворимого осадка;
- окислительно-восстановительное титрование – основано на окислительно-восстановительных реакциях [34].

Для совершения титриметрического анализа важно, чтобы реакция шла быстро, необратимо и строго стехиометрично. Побочных реакций

быть не должно. Реакция должна идти до конца и позволять легко определять КТТ вблизи точки эквивалентности [32].

По методу проведения анализа различают прямое, обратное и заместительное титрование. Прямое титрование подразумевает взаимодействие определяемого вещества напрямую с титрантом; обратное титрование – реакцию с избытком титранта, который затем оттитровывают другим реагентом. При заместительном (косвенном) титровании к определяемому веществу добавляют вступающий в реакцию с ним реагент, оттитровывают продукт этой реакции [33].

Для титриметрических методов возможно построение графических зависимостей концентрации определяемого вещества (либо её логарифма или какой-либо характеристики раствора) от объема добавляемого титранта. Такие зависимости называют кривыми титрования; их строят теоритически по константам равновесия для подбора индикатора или, получая их экспериментально, по изгибам на них находят точку эквивалентности [34].

Титрант (рабочий раствор) для анализа должен иметь точно известную концентрацию, для чего его стандартизуют [32]. Есть два типа рабочих растворов: первичные стандарты, приготовленные растворением точно взвешенной навески в известном объеме растворителя, и вторичные. Концентрацию первых находят расчетным методом, вторых – путем титрования первичными стандартами [33].

По сравнению, например, с гравиметрическим методом, методы титриметрии являются экспрессивными, простыми и доступными, и есть возможность их автоматизации [32].

#### 1.2.2.2 Йодометрия

В окислительно-восстановительном титровании йод может использоваться как окислитель, так и восстановитель. В первом случае в качестве титранта выступает  $I_2$  с добавлением KI, присутствие которого необходимо для достижения большей растворимости йода за счет образования комплексов  $KI_3$ ; это метод йодиметрии. Во втором случае используется раствор йодида калия KI, и этот метод называют йодометрией [35].

Метод йодометрии применяют для определения окислителей, например,  $H_2O_2$ , Cu(II),  $K_2Cr_2O_7$ ,  $KMnO_4$  и т.д. [32].

Йодид-ион является сильным восстановителем, однако растворы йодида калия KI при прямом титровании не применяются ввиду их неустойчивости на воздухе. Для этого применяют метод заместительного титрования: к раствору с определяемым веществом приливают избыток KI, после чего оттитровывают йод, выделившийся в эквивалентном количестве вступившему в реакцию определяемому веществу, раствором тиосульфата натрия. Точку эквивалентности определяют потенциометрически или визуально с помощью индикатора – крахмала, образующего с йодом комплексное соединение синего цвета [32,35].

Для титрования йода раствором тиосульфата необходима нейтральная или слабокислая среда. Высокая кислотность может привести к разложению тиосульфата, а в щелочной среде йод диспропорционирует [34].

Титрант – раствор тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$  – нельзя готовить по точной навеске, т.к. этот раствор неустойчив: на свету, на воздухе и в присутствии микроорганизмов разлагается. Перед применением его необходимо стандартизовать [32].

Готовят раствор тиосульфата с близкой к требуемой концентрацией. Для приготовления раствора используют отфильтрованную кипяченую воду, чтобы избежать попадания солей тяжелых металлов и уменьшить количество растворенного в воде углекислого газа, которые провоцируют разложение тиосульфата. Стандартизацию проводят через 5-7 дней, когда свойства раствора станут более-менее постоянными [34].

Стандартизацию проводят чаще всего по дихромату калия  $K_2Cr_2O_7$ . Напрямую реакция идет нестехиометрично, поэтому стандартизуют методом заместительного титрования в присутствии индикатора (крахмала) [33].

### 1.2.3 Фотометрия

Фотометрия – это оптический метод анализа, основанный на светопоглощении однородных систем (например, растворов) в видимой, ИК и УФ областях спектра [36,37].

В основе метода лежит закон Бугера-Ламберта-Бера (также называемый основным законом фотометрии), устанавливающий прямую зависимость между светопоглощением раствора  $A$  и его концентрацией  $c$ :

$$A = \epsilon cl$$

Оптическая плотность  $A$  характеризует светопоглощение раствора данной концентрации при установленной длине волны  $\lambda$  и толщине поглощающего слоя  $l$ . Коэффициент поглощения  $\epsilon$  зависит от длины волны и условий эксперимента, но не зависит от концентрации и толщины слоя  $l$ . Именно этот коэффициент определяет чувствительность анализа [37,38].

Перед фотометрическим определением выявляют диапазон концентраций, для которых применим закон Бугера-Ламберта-Бера:

зависимость оптической плотности  $A$  от концентрации  $c$  должна быть линейной [37].

Фотометрические методы основаны на переведении искомого вещества в поглощающее свет соединение и определении его количества путем измерения его светопоглощения. Окрашенные соединения имеют максимум светопоглощения в видимой области спектра, и их цвет определяется длиной волны, соответствующей этому максимуму, а интенсивность окраски – величине светопоглощения [36].

Измерение светопоглощения может производиться визуально, например, по методу цветовых шкал или методом сравнения, но такие методы характеризуются большими величинами погрешностей ввиду субъективности такого анализа. Для рутинных анализов светопоглощение измеряют с помощью специальных приборов - фотоэлектроколориметров и спектрофотометров, - что позволяет повысить точность, производительность и чувствительность проводимого анализа [36,37].

Относительная погрешность измерения светопоглощения электрическим прибором сводится к погрешностям измерения концентраций стандартных растворов; ориентировочно величину погрешности можно узнать из паспорта прибора. Для измерений оптимальным считается диапазон оптической плотности  $A$  от 0.1 до 1, так что для анализа подбирают такие концентрации и длину кюветы, чтобы оптическая плотность искомого вещества лежала в этих пределах. Однако толщина поглощающего слоя не должна превышать 5 см, т.к. в этом случае возрастает величина рассеяния светового излучения [38].

Если измеряются всего светового потока разом (не задан узкий диапазон длин волн), то это колориметрический метод анализа. В фотометрическом же методе измерение проводится на определенной длине волны, соответствующей максимуму светопоглощения определяемого



вещества. Фотометрический метод точнее колориметрического, т.к. на его результат не влияют окрашенные примеси, которые могут присутствовать в растворе [36].

Для нахождения концентрации исследуемого раствора используют метод градуировочного графика, который строят по серии стандартных растворов с известными концентрациями, охватывающими весь диапазон возможных концентраций; либо могут использовать метод добавок [38].

Фотометрический метод может применяться для большого диапазона реакций, характеризуется высокой чувствительностью и быстродействием, а также возможностью анализа большого количества веществ. Расширить возможности метода позволяет открытие новых реагентов, дающих окрашенные соединения с неорганическими ионами или органическими веществами [36].

Для анализа неорганических веществ часто используют реакции образования окрашенных комплексов. Тогда время, точность и селективность анализа зависят от выбранного реагента. Основные требования: высокая скорость превращения, устойчивость комплекса во времени, постоянство отношения форм, а также – при измерении малых концентраций – как можно большая величина коэффициента поглощения [38].

Для фотометрического определения железа (III) возможно использование реакции образования окрашенного соединения с роданидом. Однако роданид с железом образует формы различного стехиометрического состава, спектры которых различаются, к тому же, окраска этих комплексов нестойкая ввиду того, что трехвалентное железо является окислителем и может окислять роданид-ионы до диородана. Также определению железа в этих условиях может мешать нахождение некоторых анионов (фторидов, оксолатов и др.), а также ионов тяжелых

металлов, например, меди, образующих с роданидом осадки и комплексы [38].

В лабораторной практике большее применение нашел метод определения железа с сульфосалициловой кислотой в виду достаточной селективности метода и устойчивости образующихся комплексов. В кислой среде ( $\text{pH} \approx 3-5$ ) образуется комплекс розового цвета, определение ведется при длине волны 490-500 нм. Этим способом можно определить даже очень малое содержание ионов железа (III), причём наличие ионов железа (II) не мешает; в случае, если при кипячении с соляной или азотной кислотой окислить все железо до трехвалентного, можно определить общее содержание железа [39].

#### 1.2.4 Хроматография

Хроматография – метод анализа и разделения смеси веществ, основанный на различии в степени удержания компонентов смеси (подвижной фазы) сорбентом (неподвижной фазой) [32].

Методы хроматографии классифицируют по многим признакам: по агрегатному состоянию подвижной фазы (газовая, жидкостная, сверхкритическая флюидная), неподвижной фазы (газотвердофазовая, газожидкостная, жидкостно-твердофазовая и др.), по механизму разделения веществ (адсорбционная, распределительная, ионообменная, эксклюзионная и др.), по технике выполнения (колоночная или планарная), по цели разделения (аналитическая, препаративная, промышленная) [32,35].

Несмотря на многообразие различных типов хроматографии, процесс хроматографического анализа в общем состоит из следующих стадий: подача подвижной фазы, ввод анализируемой пробы, хроматографическое

разделение, детектирование и обработка результатов разделения. Детектор регистрирует концентрацию выходящих из колонки веществ и выдает результат в виде хроматограмм – зависимости величины сигнала от объема вещества [35].

По параметрам, отраженным на хроматограмме, судят о пригодности хроматографической системы. К таким параметрам относятся, к примеру, разрешение пиков, селективность, фактор удерживания, эффективность и другие величины, характеризующие хроматографическое разделение [40].

Хроматография используется для разделения и анализа многих химических соединений. Хроматографические методы отличаются высокой эффективностью, селективностью, простотой эксперимента и возможностью автоматизации. Также в аппаратном исполнении хроматография может использоваться в сочетании с другими физико-химическими методами. Особенность метода заключается в том, что с её помощью можно разделить соединения с близкими свойствами [32].

С помощью хроматографии можно проводить как качественный (основанный на сопоставлении времен удерживания), так и количественный анализ, основанный на измерении площади хроматографического пика, пропорциональной концентрации вещества [35].

По сравнению с газовой хроматографией жидкостная используется чаще и позволяет анализировать больший спектр соединений, т.к. за счет использования жидкой подвижной фазы вероятность термической деструкции ниже. Развитие метода высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) стало возможным благодаря использованию объемно-пористых сорбентов с оптимальным размером зерна (3—10 мкм) и насосов, способных подавать жидкость бесперебойно при высоком давлении. Современный жидкостный хроматограф включает насос

высокого давления, кран-дозатор, хроматографическую колонку, термостат колонок, детектор и сопряженный с хроматографом персональный компьютер [35].

Тип используемого в колонке сорбента и элюент определяют режим разделения. В нормально-фазовой ВЭЖХ неподвижная фаза – полярная (например, силикагель с привитыми  $\text{NH}_2$ - или  $\text{CN}$ -группами), а подвижная фаза – неполярная (гексан в чистом виде или с полярными добавками). При этом удерживание веществ растёт с увеличением их полярности. В обращенно-фазовой хроматографии наоборот: неподвижная фаза неполярная, подвижная – полярная (смеси воды и полярных растворителей, например, смесь ацетонитрила с водой), а удерживание веществ увеличивается с ростом их неполярности [41].

Детектирование в жидкостной хроматографии чаще всего осуществляют с помощью спектрофотометрических детекторов и их различных модификаций (например, УФ-спектрофотометр) [42].

На точность анализа очень большое влияние оказывает чистота подвижной фазы и её прозрачность. Рекомендуется использовать элюенты, специально выпущенные для хроматографических целей. Также элюент и анализируемые пробы не должны содержать нерастворимых частиц и пузырьков газа, для чего их подвергают фильтрации и дегазации [41].

### 1.2.5 Масс-спектрометрия. Метод ГХ/МС

Масс-спектрометрия - это современная физико-химическая наука, которая позволяет получать информацию о составе веществ, их структуре, физико-химических свойствах и происходящих с ними процессах. К достоинствам масс-спектрометрии относятся высокая чувствительность, экспрессивность и надежность метода [43].

Масс-спектрометр состоит из следующих частей: источника ионов, масс-анализатора и детектора. Также он оснащен вакуумной системой, т.к. для работы прибору требуется очень низкое давление [44].

Масс-спектрометр регистрирует заряженные частицы, поэтому проба при вхождении в прибор переводится в газовую фазу и ионизируется, для чего используются источники ионов. Методы ионизации условно делят на «жесткие» и «мягкие». Такое разделение основано на величине избытка внутренней энергии в образующемся молекулярном ионе. Если она мала, можно генерировать неразрушенные молекулярные ионы – это «мягкая» ионизация. Это позволяет определять молекулярные массы соединений и их элементарный состав. При «жесткой» ионизации вследствие избытка внутренней энергии молекулярный ион распадается на фрагменты. Это позволяет получить информацию о структурном строении и изотопном распределении [44,45].

Среди методов ионизации наиболее распространен метод электронного удара (ЭУ), при котором молекула ионизируется за счет столкновения с электронами, ускоренными до энергий в несколько десятков электрон-вольт. Этот метод подходит для летучих веществ и способных переходить в газовую фазу при нагревании. Для нелетучих и разлагающихся при нагревании соединений тоже существуют методы ионизации, например, электроспрей или химическая ионизация при атмосферном давлении [46].

После того, как образец был ионизирован, ионы разделяются с помощью масс-анализаторов. Различные типы масс-анализаторов имеют как свои преимущества, так и недостатки, и используются для определенного диапазона задач. Для анализа органических веществ применяют квадрупольный масс-анализатор, ионную ловушку, магнитно-секторный, времяпролетный масс-анализаторы и др. [45,46]

Конечный блок масс-спектрометра отвечает за детектирование ионов. Детекторы конвертируют энергию входящих частиц в ток, который измеряется соответствующими устройствами [45].

Соединение масс-спектра с газовым хроматографом – ГХ/МС – является весьма эффективным решением для анализа органических соединений. Хроматограф разделяет смесь веществ на индивидуальные компоненты, а масс-спектр выступает в роли детектора [46].

За счет того, что хроматограф разделяет сложную смесь на компоненты, для качественного определения могут быть получены масс-спектры отдельных соединений. В то же время хроматографический анализ может предоставлять количественную информацию об этих же соединениях [47].

Благодаря стыковке с хроматографом появляется такой параметр, как время удерживания, что позволяет различать изомеры и вещества, с близкими масс-спектрами. Это играет важную роль в задачах подтверждения и структуры. Также к достоинствам соединения масс-спектра с хроматографом относятся высокая чувствительность и возможность использования библиотек масс-спектров [45,46].

При соединении масс-спектрометра с газовым хроматографом единственной проблемой являлось рабочее давление: газовый хроматограф работает при атмосферном давлении, а масс-спектрометрия требует условий высокого вакуума. Устранить эту проблему возможно с помощью мощных насосов и капиллярных колонок [45].

Исследуемая проба вводится в колонку хроматографа и, после разделения, компоненты смеси по мере выхода из колонки попадают в источник ионов масс-спектра, ионизируются и направляются в масс-анализатор [46].

Поскольку разделению в газовом хроматографе могут подвергаться только вещества, способные переходить в газовую фазу, в масс-спектрометр проба попадает в газообразном состоянии. Поэтому методы ионизации для масс-спектрометрии ограничиваются теми, которые подходят для газофазных веществ. Этими методами являются ионизация электронами (ИЭ), химическая ионизация (ХИ), фотоионизация (ФИ) и полевая ионизация (ПИ) [47].

Преимущество использования масс-спектрометра в качестве хроматографического детектора заключается в том, что в каждой точке хроматограммы есть соответствующий этой точке масс-спектр, что дает возможность идентифицировать все пики хроматограммы. Причем, чем больше спектров в единицу времени может снять масс-спектр, тем более полно будет описан пик. Поэтому для работы с хроматографом нужны приборы, умеющие быстро разворачивать масс-спектр. К примеру, современные квадрупольные масс-спектрометры имеют скорость развертки 5–11 тыс. атомных единиц массовых чисел в секунду (а.е.м./с), что позволяет получать от 10 до 20 спектров в секунду [46].

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Йодометрическое титрование

#### 2.1.1 Реактивы и образцы

Объектами анализа были отложения с конденсатора, эжектора и вентиля.

В ходе подготовки проб и анализа использовались следующие реактивы:

- Соляная кислота
- Серная кислота  $H_2SO_4$ , 1 М
- Йодид калия KI, 0,1 Н
- Дихромат калия  $K_2Cr_2O_4$ , 0,1 Н
- Тиосульфат натрия  $Na_2S_2O_3$

#### 2.1.2 Установочное титрование $Na_2S_2O_3$

В колбу для титрования налили 5 мл 1 М  $H_2SO_4$ , 5 мл 0,1 Н KI и 2 мл 0,1 Н  $K_2Cr_2O_4$ .

Заполнили бюретку раствором тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ :

- 1 титрование – 9.9 мл
- 2 титрование – 9.6 мл
- 3 титрование – 9.8 мл

Средний объем израсходованного титранта:  $V = 9.8$  мл

Нашли точную концентрацию тиосульфата натрия  $Na_2S_2O_3$ :

$$C(Na_2S_2O_3) = C_n(K_2Cr_2O_4) * V(K_2Cr_2O_4) / V(Na_2S_2O_3) = 0.1 * 2 / 9.8 = 0.02 \text{ моль*экв/л}$$

#### 2.1.3 Подготовка проб

Навеску пробы перенесли в коническую колбу, добавили немного воды и 10 мл HCl, прокипятили - осадок растворился не полностью, но

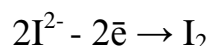
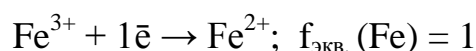
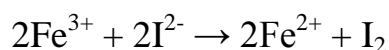


раствор пожелтел. В таких условиях ионы двухвалентного железа, перешедшие в раствор, окислились до трехвалентного, поэтому дальше определяли суммарное количество ионов железа.

Далее раствор отфильтровали, перенесли в мерную колбу на 100 мл и довели дистиллированной водой до метки.

#### 2.1.4 Определение содержания железа

Взяли 5 мл подготовленного раствора и перенесли в химический стакан, добавили 10 мл 0,1 Н KI, выждали 3 минуты, чтобы трехвалентное железо восстановилось до двухвалентного:



Затем оттитровали раствором  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  до соломенно-желтой окраски, только затем добавили индикатор – крахмал – и продолжили титровать до исчезновения синей окраски. Титрование повторили еще дважды, после чего нашли среднее арифметическое затраченного объема титранта и рассчитали по формулам массу (1) и содержание железа (2).

$$m \text{ Fe}^{3+} = \frac{C_{\text{H}} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * V \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 * M_{\text{экр.}} \text{ Fe}^{3+}}{1000} * \frac{V_{\text{к}}}{V_{\text{ал}}} \quad (1)$$

где  $C_{\text{H}}$  и  $V$  – нормальная концентрация и средний объем титранта,  $V_{\text{к}}$  – объем мерной колбы с исследуемым раствором,  $V_{\text{ал}}$  – объем аликвоты.

$$w_{\%} = \frac{m_{\text{Fe}}}{m_{\text{нав}}} * 100\% \quad (2)$$

где  $m_{\text{Fe}}$  – найденная масса железа,  $m_{\text{нав}}$  – масса навески.

Получили следующие результаты:

-конденсатор ( $m_{\text{нав}} = 1.65300$  г)

$$V^1_{\text{титранта}} = 5.5 \text{ мл} \quad V^2_{\text{титранта}} = 5.3 \text{ мл} \quad V^3_{\text{титранта}} = 5.2 \text{ мл} \quad V_{\text{титранта}} = 5.3 \text{ мл}$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0.12 \text{ г}$$

$$w_{\%} = 7\%$$

-эжектор ( $m_{\text{нав}} = 0.85500$  г)

$$V^1_{\text{титранта}} = 7.7 \text{ мл} \quad V^2_{\text{титранта}} = 7.8 \text{ мл} \quad V^3_{\text{титранта}} = 7.9 \text{ мл} \quad V_{\text{титранта}} = 7.8 \text{ мл}$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0.2 \text{ г}$$

$$w_{\%} = 23\%$$

-вентиль ( $m_{\text{нав}} = 1.68740$  г)

$$V^1_{\text{титранта}} = 27.6 \text{ мл} \quad V^2_{\text{титранта}} = 27.8 \text{ мл} \quad V^3_{\text{титранта}} = 28.0 \text{ мл} \quad V_{\text{титранта}} = 27.8 \text{ мл}$$

$$m(\text{Fe}^{3+}) = 0.6 \text{ г}$$

$$w_{\%} = 36 \%$$

## 2.2 Фотометрическое определение железа

### 2.2.1 Реактивы и оборудование

Для образования окрашенного комплекса с железом использовали сульфосалициловую кислоту  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6\text{S} \times 2\text{H}_2\text{O}$  (10% р-р).

Исследование проводили на фотометре КФК-3 при толщине слоя  $l = 2$  см и длине волны  $\lambda = 510$  нм.

Для приготовления стандартного раствора использовали сульфат железа (III).

### 2.2.2 Приготовление стандартного раствора

Из расчета содержания железа 0.3 мг в 1 мл раствора, рассчитали, сколько примерно необходимо соли железа для приготовления заданного объема раствора:

$$m_{\text{соли}} = M_{\text{соли}} * T * V_{\text{р-ра}} * 10^{-3} / M_{\text{Fe(III)}} = 400 * 0.3 * 25 * 10^{-3} / 112 = 0.02679 \text{ г}$$

Обозначения в формуле:  $M_{\text{соли}}$  – молярная масса соли, которая используется для приготовления раствора -  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $M_{\text{Fe(III)}}$  – молярная масса железа в этой соли, а  $T$  – титр (в данном случае 0.3 мг/мл).

Точно взвешенную навеску соли (0.03130 г) перенесли в мерную колбу на 25 мл и довели дистиллированной водой до метки.

Исходя из массы взвешенной соли, пересчитали:

- титр полученного раствора:  $T = m_{\text{соли}} * 10^3 / V_{\text{р-ра}} = 1.252 \text{ мг/мл}$

- массу железа в растворе:  $m_{\text{Fe(III)}} = m_{\text{соли}} * M_{\text{Fe(III)}} / M_{\text{соли}} = 0.00876 \text{ г}$

- титр раствора по железу:  $T_{\text{Fe(III)}} = m_{\text{Fe(III)}} * 10^3 / V_{\text{р-ра}} = 0.351 \text{ мг/мл}$

### 2.2.3 Приготовление рабочих растворов и раствора сравнения

Рабочие растворы готовили методом разбавления, для чего брали 15 мл исходного раствора и разбавляли его до 25 мл.

Титр полученных растворов рассчитали по формуле (3).

$$T_2 = \frac{T_1 * 15}{25} \quad (3)$$

где  $T_2$  и  $T_1$  – титры полученного и исходного растворов, 25 и 15 – соответственно их объемы в мл.

Приготовили раствор сравнения («холостой» раствор): 1 мл 1М соляной кислоты внесли в мерную колбу на 50 мл, добавили 5 мл 10% сульфосалициловой кислоты и довели водой до метки.

#### 2.2.4 Измерение оптических плотностей рабочих растворов и построение градуировочного графика

Полученные рабочие растворы фотометрировали относительно раствора сравнения начиная с менее концентрированного, каждое измерение повторяли два-три раза.

Средние значения измеренной оптической плотности представлены в таблице 1.

Таблица 1 - данные, полученные в ходе фотометрического определения.

№	Титр по железу Т, мг/мл	Оптическая плотность А
1	0.351	1.055
2	0.210	0.319
3	0.126	0.189
4	0.076	0.090
5	0.045	0.068

Рассчитали коэффициент корреляции  $r$  (за  $x$  брали титр,  $y$  – значение оптической плотности):

$$r = \frac{n \sum xy - (\sum x)(\sum y)}{[\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}][\sum y^2 - \frac{(\sum y)^2}{n}]} = \frac{5 \cdot 0.471 - 0.808 \cdot 1.721}{5 \cdot 0.191 - 0.808^2 \quad (5 \cdot 1.263 - 1.721^2)} = 0.958$$

Коэффициент корреляции положителен и близок к единице, значит должна наблюдаться положительная линейная зависимость.

Полученные в ходе фотометрического определения данные обработали по методу наименьших квадратов. Данные после обработки представлены в таблице 2.

Таблица 2 - данные после обработки по методу наименьших квадратов.

№ опыта	Титр Т, мг/мл	Действительная оптическая плотность А	Ожидаемый результат
1	0.351	1.055	0.916
2	0.210	0.319	0.506
3	0.126	0.189	0.262
4	0.076	0.090	0.116
5	0.045	0.068	0.026

По данным таблицы построили градуировочный график в координатах оптическая плотность (брали значения ожидаемого результата) в зависимости от титра (рисунок 1).

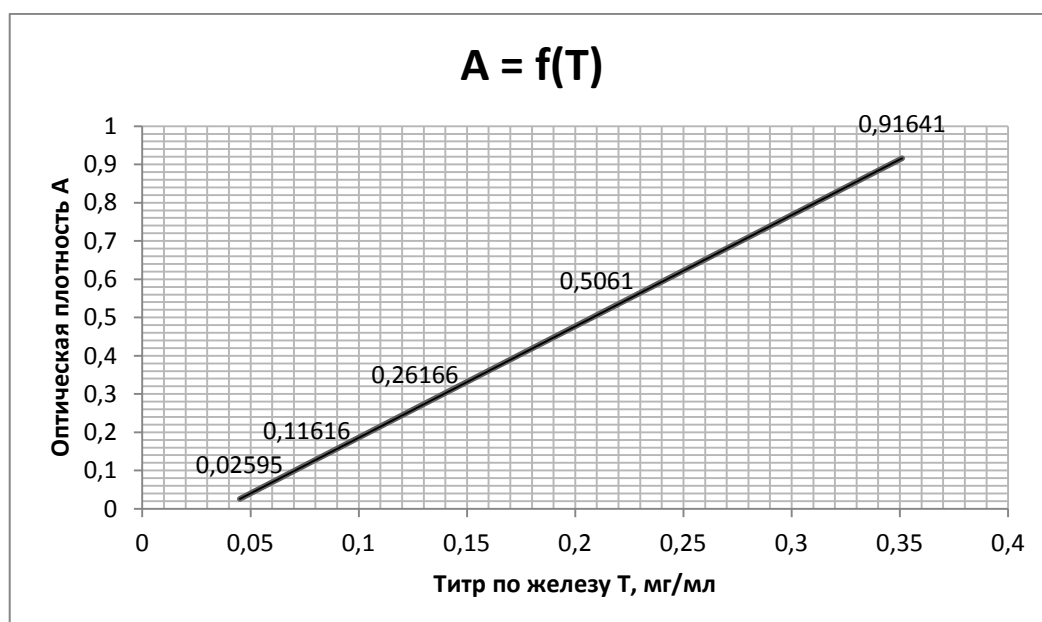


Рисунок 1 – График зависимости оптической плотности от титра раствора.

### 2.2.5 Определение содержания железа в исследуемом растворе.

Для определения железа в растворе 1 мл анализируемой пробы поместили в мерную колбу вместимостью 50 мл, добавили сульфасалициловой кислоты, довели водой до метки и фотометрировали относительно раствора сравнения.

Содержание (титр) железа определили по градуировочному графику, построенному по результатам фотометрирования рабочих растворов.

Массу железа в граммах определили по формуле (4), а содержание в процентах – по формуле (2).

$$m_{\text{Fe(III)}} = T_{\text{Fe(III)}} * V / 1000 \quad (4)$$

где  $T_{\text{Fe(III)}}$  – титр раствора по железу,  $V$  – объем исследуемого раствора.

Полученные результаты:

-конденсатор:

$$A = 0.620; \quad T = 0.249 \text{ мг/мл}$$

$$m_{\text{Fe(III)}} = 0.125 \text{ г}$$

$$w_{\%} = 7.5 \%$$

-эжектор:

$$A = 1.006; \quad T = 0.381 \text{ мг/мл}$$

$$m_{\text{Fe(III)}} = 0.191 \text{ г}$$

$$w_{\%} = 22.3 \%$$

-вентиль:

$$A = 1.657; \quad T = 0.605 \text{ мг/мл}$$

$$m_{\text{Fe(III)}} = 0.605 \text{ г}$$

$$w_{\%} = 35.9 \%$$

## 2.3 Хроматографическое исследование

### 2.3.1 Образцы и оборудование

Объектом исследования были отложения с конденсатора, вентиля и эжектора, а также образец пленочного амина и смазочные масла И-40 и ТП-22С. Все образцы были исследованы методами ВЭЖХ и ГХ/МС.

ВЭЖХ проводили на жидкостном хроматографе фирмы Agilent LC-1220 со спектрофотометрическим детектором. Исследование проводили в двух вариантах:

- ОФ-вариант ВЭЖХ проводили с использованием колонки ZORBAX Eclipse Plus C18 (4,6·100 мм, 5 мкм); подвижная фаза: ацетонитрил-вода, объемное соотношение - 8:2;

- НФ-вариант ВЭЖХ проводили с использованием колонки ZORBAX RX-SIL (4,6·150 мм, 5 мкм); подвижная фаза: гексан.

Хромато-масс-спектрометрический анализ был выполнен на приборе GCMS-QP2010Ultra (ЭИ, 70 эВ) с капиллярной колонкой Rtx-5MS 30м.

### 2.3.2 Подготовка проб и проведение анализа

Все образцы подверглись экстрагированию смесью вода-ацетонитрил и гексаном, после чего водно-ацетонитрильная и гексановая вытяжки были отделены друг от друга.

Водно-ацетонитрильные вытяжки были проанализированы ОФ-вариантом ВЭЖХ, элюент – ацетонитрил-вода (8:2); гексановые вытяжки с образца пленочного амина и смазочных масел исследовали НФ-вариантом ВЭЖХ, элюент – гексан. Также все гексановые вытяжки были исследованы хромато-масс-спектрометрически.

Полученные методом ВЭЖХ хроматограммы представлены на рисунках 1-9 в приложении (с. 51-53).

### 3. Результаты и их обсуждение

В работе были исследованы отложения с узлов ТЭЦ – конденсатора, эжектора, вентиля – на содержание железа и наличие следов пленочного амина и смазочных масел.

Йодометрическое и фотометрическое исследование показали наличие железа во всех образцах отложений, причем оба метода показали схожие результаты. В ходе анализов определялось содержание железа (III), однако стоит учитывать, что при подготовке проб отложения кипятили с кислотой, так что все железо, содержащееся в пробах, было окислено до трёхвалентной формы. Таким образом, было определено общее содержание железа.

Пленочный амин представляет собой смесь различных аминов, таких как олеиламин, а также может включать в свой состав различные углеводороды. В качестве действующих компонентов могут выступать диэтилгидроксиламин, (Z)-N-9-октадеценилпропан-1,3-диамин, 2-аминоэтанол, алифатический диамин и циклогексиламин.

Образец пленочного амина был проанализирован с помощью ВЭЖХ и хромато-масс-спектрометрии. На основании полученных хроматограмм проводилась дальнейшая идентификация компонента в остальных представленных образцах.

Анализ ВЭЖХ водно-ацетонитрильных вытяжек не позволил обнаружить следы пленочного амина в образцах отложений, однако утверждать об их отсутствии на основании только ВЭЖХ-исследования нельзя.

Опираясь на литературные источники, стоит упомянуть, что амины все же являются достаточно реакционноспособными соединениями. Логично предположить, что в жестких условиях работы оборудования



(повышенные температура и давление), компоненты пленочного амина могут претерпевать изменения структуры и свойств, что не позволило обнаружить его следы в отложениях с узлов ТЭЦ.

Анализ ВЭЖХ водно-ацетонитрильных вытяжек показал в отложениях с коренного вентиля наличие следов масла ТП-22С. В остальных отложениях компоненты масел, как и следы пленочного амина, обнаружены не были.

Хромато-масс-спектроскопический анализ показал, что образец пленочного амина включает в свой состав олеиламин (19,734). Соответствующие ему пики были обнаружены во всех образцах отложений.

Состав отложений, найденный хромато-масс-спектрометрически, представлен в процентах в таблице 3.

Таблица 3 - хромато-масс-спектрометрический анализ отложений.

Компонент смеси	Отложения		
	с конденсатора	с эжектора	с вентиля
Предельные углеводороды	8%	5%	19%
Непредельные углеводороды	12%	11%	7%
Кислородсодержащие соединения	45%	32%	31%
Азотсодержащие соединения	35%	52%	43%
-в том числе олеиламин	0.2%	0.6%	0.6%

Также исследование показало сходство составов отложений (основные компоненты имеют времена удерживания 16,997; 17,059;

20,163; 22,883) и наличие похожих пиков (со временами удерживания 16,997; 20,163; 22,883) в составе отложений и образце пленочного амина.

Появление таких результатов при анализе методом хромато-масс-спектрометрией по сравнению с ВЭЖХ можно объяснить тем, что на входе в прибор – газовый хроматограф – образец пленочного амина подвергается воздействию высоких температур и претерпевает структурные изменения аналогичные тем, которые происходят при использовании реагента в водонагревательном оборудовании.

Масла имели довольно долгое время удерживания (12-31 минута для И-40 и 17-32 минуты для ТП-22С), большинство их компонентов не разделялись и выходили одним пиком. Пик инола (14,159 минут), который есть в масле ТП-22С, был обнаружен в отложениях с вентиля. Это подтвердило наличие в отложениях с вентиля следов смазочного масла ТП-22С, что уже было обнаружено при ВЭЖХ анализе водно-ацетонитрильной вытяжки.

Таким образом, можно заключить, что следы пленочного амина (или продуктов его превращения) есть во всех отложениях. Так же в отложениях с вентиля были обнаружены следы масла ТП-22С.

Однако в рамках данного исследования невозможно однозначно ответить, спровоцировал ли реагент на основе пленочного амина образование отложений или компоненты реагента накапливались на уже скопившихся в системе отложениях, причиной образования которых послужили иные факторы.

## Заключение

При анализе ВЭЖХ водно-ацетонитрильные вытяжки не позволили обнаружить следов пленочного амина в отложениях, но показали наличие компонентов смазочного масла ТП-22С в отложениях с вентиля, что подтвердилось при масс-спектрометрическом анализе. Полученные с гексановых вытяжек хроматограммы и масс-спектрометрический анализ показали присутствие следов пленочного амина во всех отложениях – следовательно, наблюдается накопление компонентов добавочного реагента (пленочного амина) в отложениях на оборудовании.

Железо было найдено во всех образцах отложений, из чего можно сделать вывод, что оборудование подверглось коррозии. Однако нельзя с уверенностью сказать, были ли причиной тому предоставленный пленочный амин, или он начал накапливаться в уже существовавших до него отложениях.

В рамках данной работы дать однозначный ответ, было ли накопление пленочного амина причиной образования отложений или следствием, невозможно. Для этого требуется дополнительное исследование.

## Список использованной литературы и источников

1. Фрог Б.Н. Водоподготовка. Учебник для вузов. / Фрог Б.Н., Первов А.Г. - М.: Издательство АСЕ, 2015. - 512 с.
2. Федотов С.О. Существующие методы водоподготовки на ТЭС. / Федотов С.О., Филенков В.М // Новая наука: теоретический и практический взгляд. – 2016. - №10-2. – С. 147-149.
3. Виноградов В.Н. Обобщение опытов предварительной очистки воды на ТЭС. / Виноградов В.Н., Жадан А.В., Смирнов Б.А. и др.// Вестник ИГЭУ. – 2011. - №1. – С. 10-16.
4. Водоподготовка: Справочник. /Под ред. Беликова. С.Е. - М.: Акватерм, 2007. – 240 с.
5. Косатова Т.А. Водно-химический режим котла. Химизм процесса. Гидразин-гидрат и аммиак в водоподготовке. / Косатова Т.А. // Международный студенческий научный вестник. – 2015. – № 6. – С. 66-70
6. Нахабо А.В. Перспективы использования полиаминов для коррекционной обработки воды. / Нахабо А.В, Самаркина А.Н // Новая наука: современное состояние и пути развития. – 2016. – №12-4. – С. 120-124.
7. Кравченко А. В. Повышение эффективности работы электростанций путем коррекции водно-химических режимов. / Кравченко А. В. // Вестник Волгоградского института бизнеса. - 2015. - № 4 (33). - С. 90—93.
8. Фархутдинова А. Р. Составы ингибиторов коррозии для различных сред. / Фархутдинова А. Р., Мукаддисов Н. И., Елпидинский А. А., Гречухина А. А. // Вестник казанского технологического университета. – 2013. - №. - С. 272-276.
9. Парменова О.Б. Поиск методов защиты от коррозии металлов и сплавов. / Парменова О. Б., Насибуллин А. Р. // Студенческая наука

- XXI века : материалы VII Международной студенческой научно-практической конференции (Чебоксары, 15 нояб. 2015 г.) / Чебоксары: ЦНС «Интерактив плюс», 2015. — № 4 (7). — С. 250–253.
10. Petrova T.I. International water and steam quality standards on thermal power plants at all-volatile treatment. / Petrova T.I., Orlov K.A., Dooley R.B. // *Thermal Engineering*. – 2016. – V.63, I.12. – P. 896-902
  11. Migahed M.A Study on the efficiency of some amine derivatives as corrosion and scale inhibitors in cooling water systems. / Migahed M.A., Attia, A.A., Habib, R.E. // *RSC Advances*. – 2015. – V.5, I.71. – P. 57254-57262.
  12. Рыженков В.А. О повышении эффективности эксплуатации и надежности конденсаторов паровых турбин. / Рыженков В.А., Куршаков А.В., Свиридова Е.В., Анахов И.П. // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2008. - № 2 (52). – С. 29-34
  13. El-Mahdy G.A. Synthesis of water soluble hyperbranched poly (amine-ester) as corrosion inhibitors for steel. / El-Mahdy G.A., Atta, A.M., Al-lohedan, H.A., Ezzat, A.O. // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2014. – V.9, I.12. – P. 7925-7934.
  14. Спиркин В.Г. Ингибиторная защита от коррозии газотранспортного и технического оборудования. / Спиркин В.Г., Татур И.Р., Силин М.А., Тонконогов Б.П. // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. – 2011. - № 9.- С. 4-7.
  15. Костина З.И. Защита металлических поверхностей водоохлаждающих систем от коррозии и солеотложений. / Костина З.И., Крылова С.А., Понурко И.В. // *Теория и технология металлургического производства*. – 2014. - № 1 (14). – С. 90-92.
  16. Дегремон Ж. Технический справочник по обработке воды: в 2 т. / Дегремон Ж. и др. / Пер. с фр. — СПб.: Новый журнал, 2007. – 878 с. - Т. 1

17. Кочева М.А. Анализ различных методов обработки воды. / Кочева М.А., Косатова Т.А. // Современные наукоемкие технологии. – 2015. - № 6. – С. 23-25
18. Кишнеvский В.А. Отложение накипеобразователей в оборотных системах охлаждения. / Кишнеvский В.А., Ковальчук В.И., Наумов А.В. // Труды одесского политехнического университета. – 2006. - № 1. – С. 69-71.
19. Харченко С.П. Использование ингибиторов отложений при работе систем теплоснабжения. / Харченко С.П. // Инновационные технологии в науке и образовании. – 2015. - № 2(2). – С. 202-205.
20. Чаусов Ф.Ф. Диагностика ингибиторного водно-химического режима котла ВКГМ-30-150 современными физико-химическими методами. / Чаусов Ф.Ф., Наймушина Е.А., Шабанова И.Н. и др. // Экология и промышленность России. – 2014. - № 4. – С. 29-33.
21. Pramanik B.K. Antiscaling effect of polyaspartic acid and its derivative for RO membranes used for saline wastewater and brackish water desalination. / Pramanik B.K., Gao Y., Fan L., Roddick F.A., Liu Z. // Desalination. – 2017. – V. 404. – P. 224-229.
22. Петрова Т.И. Влияние физико-химических параметров на переход аминов из кипящей воды в насыщенный пар. / Петрова Т. И., Бураков И. А., Зонов А. А. и др. // Вестник МЭИ. – 2013. - № 4. - С. 36-40.
23. Терентьев В.И. Выбор оптимального водно-химического режима работы водооборотных систем охлаждения с градирнями. / Терентьев В.И., Караван С.В. // Энергосбережение и водоподготовка. – 2007. - № 3 (47). – С. 20-22.
24. Реагенты на основе аминов для ведения ВХР /Протокол заседания подсекции «Водоподготовка и водно-химические режимы», предс. Иванов Е.Н. – Москва, 2015.
25. Dietrich F. Amines as alternative chemistry conditions for TPPs. / Dietrich F. // Power Plant Chemistry. - 2000. - №11. – P. 34-41.

26. Рыженков В.А. Новая технология удаления отложений и защиты от коррозии теплоэнергетического оборудования. / Рыженков В.А., Кулов В.Е., Куршаков А.В. // Конференция «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования» (Доклады, тезисы). – М. – 2003. – С. 84-90.
27. Протасов Н.Г. Результаты обследования водно-химических режимов с использованием комплексного реагента "Аквамин" на Кременчугской ТЭЦ. / Протасов Н.Г. // Алгоритмист, 2009 – 2017. - Электронный ресурс. – Режим доступа: <http://algoritmist.ru/novye-vxr/doklad-rezultaty-obsledovaniya-vodno-ximicheskix-rezhimov.html>; доступ свободный.
28. Писарев В.В. Валидация аналитических методов: практическое применение. / Писарев В.В. // Журнал «Фармацевтическая промышленность». - М. - 2008 – С. 18-20.
29. Руководство для предприятий фармацевтической промышленности. / методические рекомендации / Под ред.: Юргеля Н.В., Младенцева А.Л., Бурдейна А.В. и др. - М.: изд. «Спорт и Культура - 2000», 2007. - 192 с.
30. ОФС.1.1.0012.15 Валидация аналитических методик. /Общая фармакопейная статья. – 2015. – 13 с.
31. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. - Москва: Стандартинформ, 2009. – 32 с.
32. Лебедева М.И. Аналитическая химия : учебное пособие. / Лебедева. М.И. - Тамбов: Издательство Тамбовского государственного технического университета, 2008. – 160 с.
33. Мугинова С.В. Методические указания к курсу аналитической химии для студентов I-го курса факультета фундаментальной медицины МГУ. / Мугинова С.В. – М.: МГУ, 2007. – 81 с.

34. Домина Н.Г Аналитическая химия. Химические методы анализа. Учебное пособие. / Домина Н.Г., Зуйкова С.А., Хлебников А.И., Чемерис Н.А. - Барнаул: Типография АлтГТУ, 2010.-176 с.
35. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2 т. / Глубоков Ю.М., Головачёва В.А., Дворкин В.И. и др. - М. : Издательский центр «Академия», 2014. — 352 с. - Т. 1.
36. Долгов В.В. Фотометрия в лабораторной практике. / Долгов В.В., Ованесов Е.Н., Щетникович К.А. – М.: Кафедра КЛД, 2004. – 142 с.
37. Стифатов Б.М. Фотометрический анализ: метод. указ. к лаб. работе. / Стифатов Б.М. – Самара: СамГТУ, 2013. - 34 с.
38. Миронов И.В. Оптические методы анализа: методическое пособие. / Миронов И.В., Притчина Е.А., Бейзель Н.Ф., Полякова Е.В. – Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т., 2013. – 72 с.
39. Трубачева Л.В. Исследование возможности определения низких концентраций ионов железа (III) в природных водах фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты. / Трубачева Л.В., Лоханина С.Ю., Кошечева О.О. // Вестник удмуртского университета. – 2010. – Вып. 1. – С. 67-73.
40. Сычев К. Оформление методик высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) в соответствии с международными рекомендациями. / Сычев К. // Аналитика. – 2012. - № 3. – С. 60-66.
41. ОФС.1.2.1.2.0005.15 Высокоэффективная жидкостная хроматография. /Общая фармакопейная статья. – 2015. – 17 с.
42. Миназова Г. И. Высокоэффективная жидкостная хроматография в анализе природного сырья. / Миназова Г. И. // Башкирский химический журнал. - 2010. - Том 17, № 4. – С. 134-136.
43. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. / Лебедев А.Т. – М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. – 493 с.



44. Экман Р. Масс-спектрометрия: аппаратура, толкование и приложения. / Экман Р., Зильберинг Е., Вестман-Бринкмальм Э., Край А. – М.: Техносфера, 2013. – 368 с.
45. Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия для анализа объектов окружающей среды. / Лебедев А.Т. – М.: Техносфера, 2013. – 632 с.
46. Рыжов М. Масс-спектрометры для органического анализа. / Рыжов М., Прошенкина О. // Аналитика. – 2013. - № 1(8). – С. 28-39.
47. Watson, J. Throck Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation, Fourth Edition. / Watson, J. Throck, Sparkman O. David. - John Wiley & Sons, Ltd, 2007. - 869 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

## Хроматограммы

Рисунок 1 - ВЭЖХ-исследование водно-ацетонитрильной вытяжки образца пленочного амина.

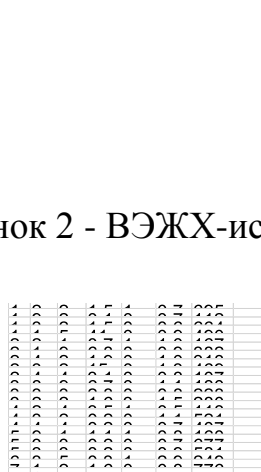


Рисунок 2 - ВЭЖХ-исследование водно-ацетонитрильной вытяжки масла И40.

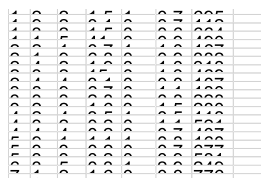


Рисунок 3 - ВЭЖХ-исследование водно-ацетонитрильной вытяжки масла ТП-22С.

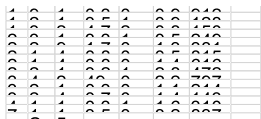


Рисунок 4 - ВЭЖХ-исследование водно-ацетонитрильной вытяжки пробы отложений с конденсатора.

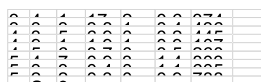


Рисунок 5 - ВЭЖХ-исследование водно-ацетонитрильной вытяжки пробы отложений с эжектора.



Рисунок 6 - ВЭЖХ-исследование водно-ацетонитрильной вытяжки пробы отложений с вентиля.



Рисунок 7 - ВЭЖХ-исследование гексановой вытяжки образца пленочного амина.

Рисунок 8 - ВЭЖХ-исследование гексановой вытяжки масла И40.

Рисунок 9 - ВЭЖХ-исследование гексановой вытяжки масла ТП-22С.