



УДК 543.54; 628.31

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ МОНИТОРИНГА БАКТЕРИАЛЬНОГО ЗАРАЖЕНИЯ ВОДЫ



А. В. Голец, В. В. Гнеушев*, Е. В. Скиданов, И. А. Казаринов*

ООО НПП «ЛИССКОН», Саратов

E-mail: ag707@inbox.ru

*Саратовский государственный университет

E-mail: vvgg@inbox.ru

Разработана автоматизированная система одновременного обеззараживания воды и контроля эффективности этого процесса, состоящая из бактерицидного фильтра и иономера с йодидселективным электродом. Основным техническим преимуществом разработанного сенсора является его двойное назначение: обеззараживание воды и контроль эффективности этого процесса, полная автоматизация измерений – управление осуществляется с помощью ПЭВМ.

Ключевые слова: бактерицидный фильтр, йодидселективный электрод, потенциометрия, электрохимический сенсор.

Design of an Electrochemical Sensor for Bacterial Water Contamination Monitoring

A. V. Golets, V. V. Gneushev, E. V. Skidanov, I. A. Kazarinov

An automated system of simultaneous water disinfection and microbial control has been designed, consisting of a bactericidal filter and an ionomer with an iodide-selective electrode. The main technical advantage of the designed sensor is its dual purpose: water disinfection and the efficiency control over this process, the full automation of all measurements (management is carried out by means of a PC).

Keywords: bactericidal filter, iodide-selective electrode, potentiometry, electrochemical sensor.

В настоящее время общепринятыми для обеззараживания водных растворов являются способы, связанные с добавлением в загрязненную среду свободных окислителей, например Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_3 , и др. [1, 2]. Сотрудниками ООО НПП «ЛИССКОН» был предложен способ приготовления бактерицида [3] на основе ионообменной смолы, содержащей в активных центрах четвертичные атомы азота, насыщенные соединениями йода, работающего по принципу «дезинфекция по сигналу». При взаимодействии инфицированного раствора с бактерицидом последний порционно выделяет положительно заряженный йод-радикал, который нейтрализует отрицательный заряд клеток, приводя к их гибели. При этом в водной среде накапливается пропорциональное количеству микробных клеток количество йодид-ионов.

В работе [4] установлена корреляция между количеством бактерий в инфицированных водных средах и концентрацией йодид-ионов, образую-

щихся в обеззараженной при помощи бактерицида воде. Поэтому целью настоящей работы явилась разработка электрохимического сенсора для определения бактериального заражения воды, представляющего собой систему из бактерицидного фильтра и иономера с йодидселективным электродом.

Поскольку результаты данной работы являются основой для определения бактериального заражения воды в производственных условиях, то в качестве метода определения концентрации йодид-ионов и, соответственно концентрации бактериальных клеток, был выбран метод прямой потенциометрии с применением йодидселективных электродов, который отличается своей экспрессностью, простотой в исполнении, может быть реализован в проточных условиях [4].

Потенциометрические измерения выполняли на цифровом иономере ИПЛ-101, совместимом с персональным компьютером (ПК). Индикаторным электродом служил йодидселективный электрод «Элит-281», являющийся первичным преобразователем активности йодид-ионов в электродвижущую силу. В качестве электрода сравнения использовался хлоридсеребряный электрод производства «Аквилон».

Калибровку йодидселективного электрода в единицах концентрации проводили по стандартным растворам йодида калия с добавлением буферного раствора (БРОИС) для регулирования общей ионной силы в порядке возрастания концентрации стандартных растворов. Раствором БРОИС являлся раствор NaNO_3 концентрации 0,1 моль/л. Соотношение стандартного раствора и раствора БРОИС – 1:10. Применение этих растворов позволяет проводить измерения при постоянной ионной силе равной 0,99.

Объектами данного исследования являлись водные бактериальные суспензии *Escherichia coli* (*E. coli*). Результаты проводимых исследований можно распространить на все возможные типы микроорганизмов, которые жизнеспособны в водной среде, так как *E. coli* является своеобразным



индикатором микробиологического заражения воды [5]. Использовали штамм К-12 *E. coli* из набора Фредерика музея микроорганизмов кафедры микробиологии и физиологии растений Саратовского государственного университета. Бактерии культивировали на поверхности плотной питательной среды общего назначения (ГРМ-агар). Исследуемый штамм засеивали в пробирку со скошенным агаром и инкубировали в течение 24 ч перед началом эксперимента при температуре 37 °С. При проведении исследований очень важным фактором являлся точный учет микроорганизмов в единице объема, поэтому перед инфицированием водных сред проводилось определение количества клеток *E. coli* методом мембранных фильтров [6].

Степень микробиологической очистки воды определялась методом контрольного рассева с последующим подсчетом образующихся колоний.

Инфицированные водные среды с точным содержанием микроорганизмов *E. coli* в единице

объема пропускали через бактерицидные фильтры производства ООО НПП «ЛИССКОН» [3].

Описание определителя бактериального заражения и принципа его работы

На рис. 1 представлена схема определителя бактериального заражения воды (ОБЗВ), состоящую из гидросхемы, включающей ячейку проточного типа (Яч), емкость для калибровочного раствора (Е1), емкость для буферного раствора (БФ1), емкость для слива, бактерицидный фильтр (Ф1), угольный фильтр (Ф2) и систему трубопроводов с краном (КР1), электромагнитными клапанами (К1, К2, К3, К4, К5, К6) и дросселями ДР1 и ДР2, а также измерительно-управляющую систему из иономера ИПЛ-101 (ИМ), управляющего контроллера (PLC) и персонального компьютера (ПЭВМ), подключаемого при необходимости настройки параметров ОБЗВ и записи временных характеристик процесса измерения бактериального заражения.

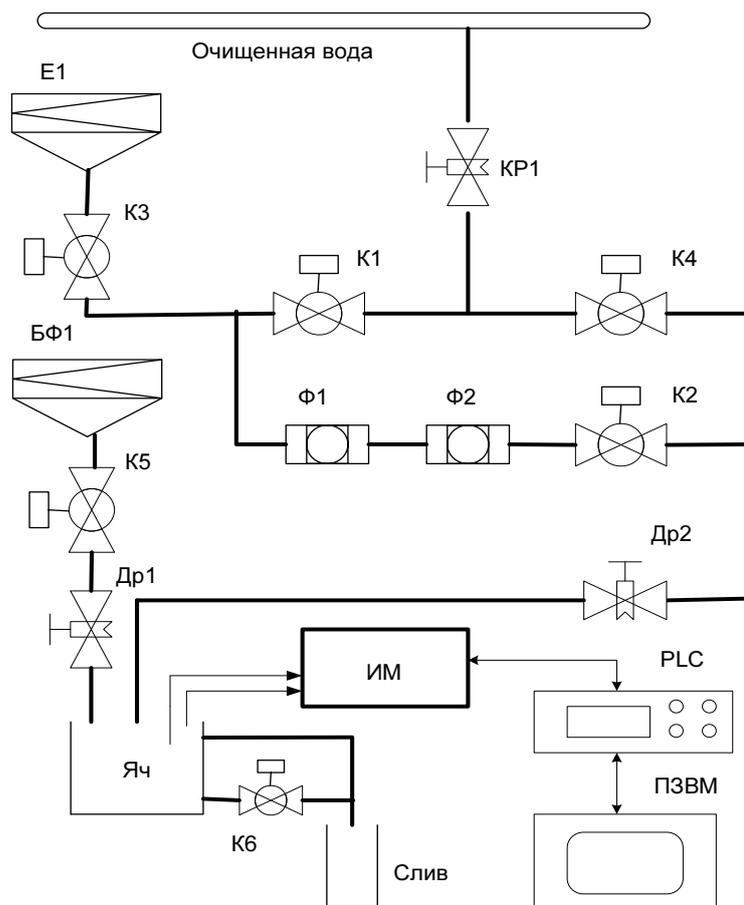


Рис. 1. Блок-схема определителя бактериального заражения воды: PLC – управляющий контроллер; ПЭВМ – персональный компьютер; Яч – ячейка проточного типа; Е1 – емкость для калибровочного раствора; БФ1 – емкость для буферного раствора; Ф1 – бактерицидный фильтр; Ф2 – угольный фильтр; КР1 – система трубопроводов с краном; К1-К6 – электромагнитные клапаны; ДР1 и ДР2 – дроссели; ИМ – иономер ИПЛ-101



Базовый комплект ОБЗВ составляют следующие основные узлы:

- блок контроля и управления (PLC) с дисплеем и кнопками управления;
- блок гидросхемы.

Дополнительно для настройки конфигурации объекта, получения данных о рХ, температуре воды, состоянии клапанов и управления ОБЗВ разработана программа для связи ПЭВМ и PLC.

Центральным звеном ОБЗВ является контроллер фирмы ICP 18410//DOS7/256 (PLC), в котором расположен модуль вывода релейных сигналов с восемью парами нормально открытых контактов (НО), предназначенный для управления режимом работы ОБЗВ путем подачи питающего напряжения для переключения электромагнитных клапанов К1 – К6 в соответствующие положения. В постоянном запоминающем устройстве (ПЗУ) контроллера прошита программа управления ОБЗВ. PLC предназначен для программного сбора кодированной информации, ее обработки, хранения, ведения текущего времени, а также обмена кодированной информацией с ПЭВМ и управления с ПЭВМ через PLC режимами ОБЗВ.

На корпусе контроллера имеются соединители для двух COM портов и питания процессора. Электрические связи контроллера с датчиками и электроуправляемыми исполнительными устройствами организованы через клеммный соединитель внутри PLC.

Обмен последовательно кодированной информацией ПЭВМ и иономером контроллер производит по интерфейсу RS-232, используя разъемы COM1 и COM3. Подключение ПЭВМ

к COM1 дает возможность использовать ОБЗВ и ПЭВМ в качестве оперативного отладочного комплекса при пусконаладке системы регулирования вновь создаваемого объекта управления, для чтения данных и управления ОБЗВ. Через порт COM1 осуществляется программирование контроллера.

Базовое программное обеспечение позволяет выполнить следующие функции:

- тестирование и инициализацию устройств;
- прием информации от аналоговых датчиков (иономер);
- хранение аналоговых данных;
- выдачу управляющих сигналов на электромагнитные клапаны;
- отслеживание аварийной ситуации и нарушений технологического процесса;
- обмен информацией модуля программы управления ОБЗВ с ПЭВМ для настройки и управления ОБЗВ.

Гидросхема прибора представляет собой систему трубопроводов, кранов, клапанов и емкостей, необходимых для обеспечения работы измерительного каскада, состоящего из бактерицидного фильтра, очистительного угольного фильтра, измерительной ячейки с электродами (измерительным – йодидселективным и сравнения – хлоридсеребряным) и устройством температурной компенсации, а также иономера ИПЛ-101.

Гидросхема может функционировать в режимах: «промывка», «калибровка» и «рабочий». Направление водных потоков и состояние элементов гидросхемы при работе в различных режимах показана на рис. 2.

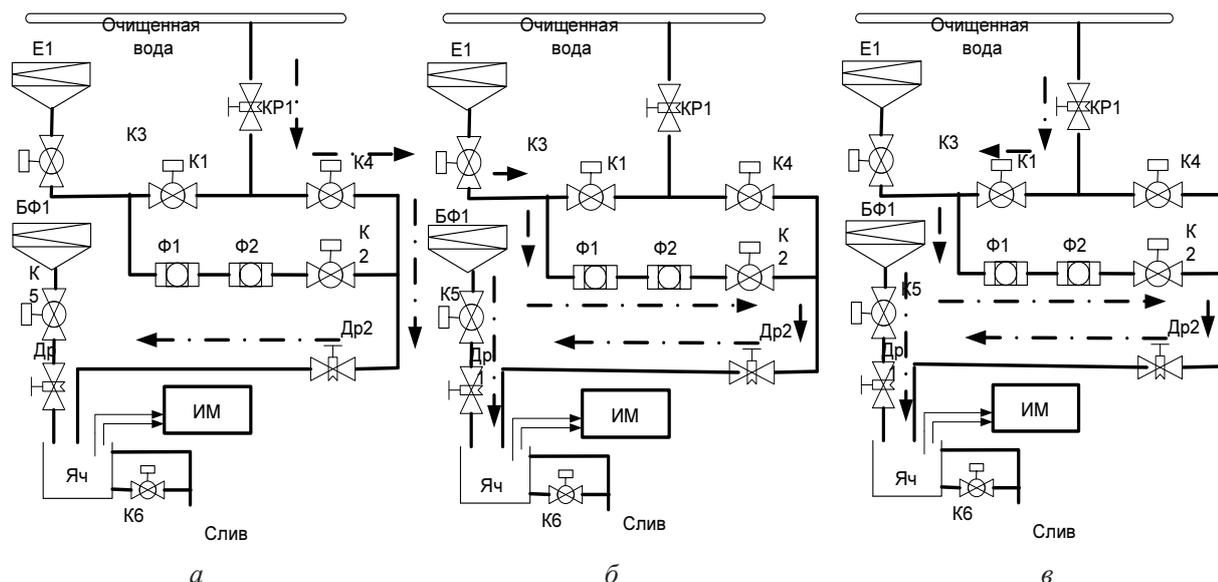


Рис. 2. Гидросхема определителя бактериального заражения воды. Режимы работы: а – «промывка»; б – «калибровка»; в – «рабочий»



Режим «промывка» предназначен для отмывки ячейки от растворов предыдущих измерений. Режим «калибровка» предназначен для проверки работоспособности электродов и уточнения установок в программе измерения. Режим «рабочий» – это измерение степени бактериального заражения воды, пропорционального содержанию йодид-ионов.

Для проведения калибровки йодидселективного электрода по йодид-ионам из емкости Е1 через электромагнитные клапаны К3, К1, К4, дроссель Др2 в ячейку подавался стандарт-

ный раствор йодида калия, а из емкости БФ1 через клапан К5 и дроссель Др1 – буферный раствор БРОИС в нужном соотношении. Градуировочный график зависимости ЭДС ячейки от концентрации йодид-ионов представлен на рис. 3.

Зависимость потенциала йодидселективного электрода от концентрации йодида калия аппроксимируется в широком интервале концентраций (от 10^{-6} до 10^{-1} моль/л) прямой линией с угловым наклоном, близким к теоретическому ($dE/dlgC = 58$ мВ).

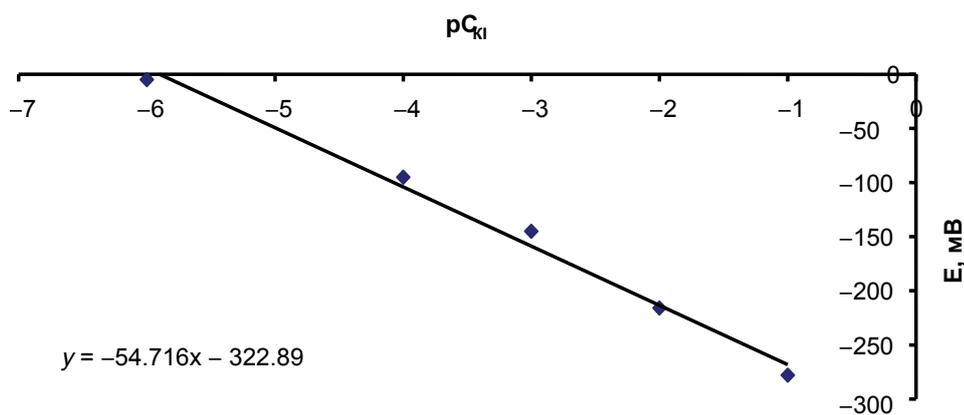


Рис. 3. Градуировочный график йодидселективного электрода, полученный при пропускании стандартных растворов KI (с добавлением БРОИС) через проточную ячейку

Для определения концентрации микробных клеток в воде через кран КР1, электромагнитный клапан К1, через бактерицидный Ф1 и угольный Ф2 фильтры, электромагнитный клапан К2 и дроссель Др2 инфицированная вода с различным содержанием клеток *E.coli* подавались в ячейку, в которой по величине потенциала йодидселективного электрода

(следовательно, по концентрации йодид-ионов) определялась концентрация микробных клеток в воде. В таблице приведены результаты определения потенциала йодид-селективного электрода в проточной ячейке, через которую пропущена инфицированная бактериальными клетками *E.coli* вода с различным содержанием клеток.

Корреляция между количеством клеток *E.coli* в инфицированной воде, потенциалом йодидселективного электрода и концентрацией йодид-ионов в воде, пропущенной через бактерицид

Концентрация клеток в воде, м.т./см ³	Потенциал йодидселективного электрода, мВ	Концентрация йодид-ионов в пропущенной через бактерицид воде, моль/л (pC_{I^-})
1000	-152 ± 4	$1.0 \cdot 10^{-3}$ (3.0)
100	-128 ± 2	$1.0 \cdot 10^{-4}$ (4.0)
50	-82 ± 2	$0.63 \cdot 10^{-4}$ (4.2)
40	-73 ± 2	$0.50 \cdot 10^{-4}$ (4.3)

Таким образом, установлена количественная корреляция взаимосвязи между изменением потенциала рабочего йодидселективного электрода и концентрацией бактерий в проточной системе. Значение потенциала йодид-селективного электрода устанавливается в течение 1–2 мин и не изменя-

ется во времени при протекании инфицированной воды через ячейку. Как видно, данная система обладает хорошей чувствительностью, т.е. позволяет вести количественное определение бактериального заражения воды вплоть до значений, соответствующих стандартам по питьевой воде [7].



Список литературы

1. Технические записки по проблемам воды. М. : Стройиздат, 1983. Т. 1. 429 с.
2. *Howard B., Hollowell J.* Use of iodine for water disinfection: iodine toxicity and maximum recommended dose // *Environ. Health Perspect.* 2000. Vol. 108, № 8. P. 679–684.
3. Пат. 2213063 Рос. Федерация, МПК C02F1/50, A61L2/16, A01N33/14, C02F103:04. Способ приготовления бактерицида / Голец А. В., Скиданов Е. В. Оpubл. 27.09.03.
4. *Голец А. В., Скиданов Е. В., Казаринов И. А.* Определение бактериального заражения воды потенциометрическим способом // *Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2013. Т. 13, вып. 2. С. 35–40.
5. *Мидгли Д., Торренс К.* Потенциометрический анализ воды. М. : Мир, 1980. 400 с.
6. *Нетрусов А. И.* Практикум по микробиологии. М. : АСАДЕМА, 2005. 603 с.
7. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М., 2001.

УДК 543.51, 543.631, 547.269.31

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ МЕТОДОМ МАТРИЧНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ / ИОНИЗАЦИИ

Т. А. Краснова^{1,2}, В. Г. Амелин¹

¹Владимирский государственный университет

E-mail: amelinvg@mail.ru

²ООО «Торговый дом СУПЕРГЛАСТ», г. Владимир



Рассмотрена возможность применения метода матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации с времяпролетным масс-анализатором для определения молекулярно-массового распределения олигомеров полиметиленафталинсульфоновых кислот. Найден оптимальные условия определения молекулярно-массового распределения: матрица – α -циано-4-гидроксикоричная кислота, допант – нитрат цезия. Представлены результаты определения молекулярно-массового распределения промышленных образцов смеси олигомеров полиметиленафталинсульфоновых кислот, а также результаты оценки их потребительских свойств (использование в качестве пластификатора материалов на основе портландцемента). Показана возможность предварительной оценки свойств продукта по параметрам молекулярно-массового распределения.

Ключевые слова: масс-спектрометрия, молекулярно-массовое распределение, матрично-активированная лазерная десорбция/ионизация, полиметиленафталинсульфовая кислота.

The Study of the Molecular Weight Distribution of Oligomers of Polymethylenaphthalenesulfonic Acid Using Matrix-assisted Laser Desorption / Ionization Mass Spectrometry

T. A. Krasnova, V. G. Amelin

The possibility of application of the MALDI-TOF method for determination of molecular weight distribution of a mixture of oligomers of polymethylenaphthalenesulfonic acid is considered. The optimal conditions for determination of molecular weight distribution of said mixture are found: the using of α -cyano-4-hydroxycinnamic acid as

a matrix, and as a cationization agent - cesium nitrate. The results of determination of molecular weight distribution of industrial samples of polymethylenaphthalenesulfonic acid, and also results of an assessment of their consumer properties (use as plasticizer for materials based on a portland cement) are provided. Possibility of a preliminary estimate of properties of a product on parameters of molecular weight distribution is shown.

Key words: mass spectrometry, molecular weight distribution, matrix-assisted laser desorption / ionization, polymethylenaphthalenesulfonic acid.

Введение

Производство, модификация и защита строительных материалов требует применения широкого ассортимента различных химических модификаторов [1]. Одним из наиболее распространенных модификаторов строительных материалов на основе портландцемента является смесь олигомеров полиметиленафталинсульфонатов натрия с числом звеньев в молекуле от 2 до 25 – «Пластификатор С-3» (рис. 1).

Производство пластификатора С-3 ведут несколько стадий, включающих сульфирование нафталина с получением β -нафталинсульфо кислоты и поликонденсацию полученной кислоты с формальдегидом. Именно стадии сульфирования и поликонденсации определяют молекулярно-массовое распределение синтези-