

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ОБНАРУЖЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Х. Гурумаллеш Прабу¹, М. Б. Талавар², Т. Мукундан², С. Н. Астана²

¹Департамент промышленной химии, Университет Алагатта, 630003 Карайкуди, Индия
hgprabu@rediffmail.com

²Лаборатория исследования высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Организация оборонных исследований и разработок (DRDO), Индия, mbtalawar@yahoo.com

В последнее время активно ведутся исследования, направленные на разработку методов обнаружения следовых количеств энергетических материалов. Производство или применение высокоэнергетических материалов (ВЭМ) всегда сопряжено с их неизбежным попаданием в природные экосистемы. Поэтому разработка простого, портативного, недорогого устройства для обнаружения следовых количеств взрывчатых веществ представляет особую важность. В данной работе для их обнаружения аналитическим путем применяется метод инверсионной вольтамперометрии. Исследования проводили в среде ацетонитрила. Для каждого анализируемого компонента подобраны оптимальные условия для проведения вольтамперометрических измерений. Метод инверсионной вольтамперометрии селективен к отдельным компонентам и может применяться для определения различных ВЭМ в смеси. В работе данный метод применен для обнаружения наиболее широко распространенных энергетических материалов, таких как тетрил, ТНТ, пентрит, гексоген и октоген, с применением инверсионной вольтамперометрии.

Ключевые слова: энергетические материалы, взрывчатые вещества, инверсионная вольтамперометрия.

ВВЕДЕНИЕ

Создание портативного, надежного в эксплуатации устройства, с помощью которого можно было бы обнаруживать взрывчатые вещества (ВВ), до сих пор остается нерешенной задачей из-за ряда проблем, несмотря на значительное количество соответствующих исследований и разработок, выполняемых в последнее время. К таким проблемам следует отнести низкие концентрации ВВ в большинстве случаев, изменяющиеся условия работы, необходимость обеспечения низкой стоимости устройства и его мобильности. Предпочтительнее всего было бы использовать простой аналитический метод для обнаружения ВВ и их побочных продуктов в почве, грунтовых водах и окружающих водотоках, поскольку они представляют собой мутагенные, токсичные и стойкие загряз-

няющие вещества, которые могут выноситься из зараженной почвы и накапливаться в цепях питания [1, 2]. Для анализа и обнаружения ВВ применяются различные методы, такие как тонкослойная хроматография [3], высокоэффективная жидкостная хроматография [4, 5], спектрометрия ионной подвижности [6, 7], анализ облучением потоком быстрых нейтронов [8], капиллярная хроматография [9] и лазерная термодесорбция [10]. Для определения ВВ в почве и воде использовались электрохимические методы, такие как полярография [11], кулонометрия [12], амперометрия [13], метод с применением ион-селективных электродов [14] и амперометрических датчиков [15].

В литературе также сообщалось о вольтамперометрическом обнаружении нитроароматических ВВ в присутствии поверхностно-активных веществ на углеродном электроде с покрытием на основе полифенолов [16]; в системах «лаборатория на чипе» (lab-on-a-chip) для медико-биологического контроля и мониторинга окружающей среды [17]; при непрерывном электрохимическом мониторинге 2,4,6-тринитротолуола (ТНТ) в природных во-

Н. Gurumallesh Prabu¹, М. В. Talawar², Т. Mukundan², С. Н. Asthana².

¹Department of Industrial Chemistry, Alagappa University, 630003 Karaikudi, India.

²High Energy Materials Research Laboratory, 411021 Pune, Defense Research & Development Organization (DRDO), India.

дах [18]; при использовании стеклоуглеродного электрода, модифицированного углеродными нанотрубками, для адсорбционного инверсионного вольтамперометрического обнаружения сверхмалых концентраций ТНТ [19]. Метод инверсионной вольтамперометрии получил широкое распространение для обнаружения следовых количеств веществ благодаря его высокой чувствительности (предел обнаружения — менее одной миллиардной доли). Этот метод надежен, точен и не требует инструментария большой стоимости. Адсорбционная инверсионная вольтамперометрия может применяться для анализа на содержание микропримесей широкого спектра органических веществ, проявляющих поверхностно-активные свойства. Если анализируемое вещество содержит электрохимически восстанавливаемую или окисляемую группу, то пиковое значение тока на вольт-амперной кривой, записанной после завершения стадии накопления, соответствует восстановлению или окислению всего количества адсорбированных электроактивных компонентов. Инверсионная вольтамперометрия основана на том, что определяемый компонент сначала осаждается на твердом микроэлектроде (стадия накопления), а затем десорбируется с его поверхности (стадия растворения). Полученная «инверсионная вольтамперограмма» представляет собой набор пиков, высота которых, как правило, пропорциональна концентрации компонента, а соответствующий им потенциал позволяет качественно идентифицировать определяемый компонент. Проведение вольтамперометрического анализа следовых количеств веществ осложнено тем, что регистрируемый ток очень мал. Поэтому для достижения высокой точности измерения важно оптимизировать все параметры системы.

Данная работа является продолжением исследований авторов в области энергетических материалов. В работе поставлена цель разработать электроаналитический способ определения наиболее широко распространенных энергетических материалов, таких как тетрил, ТНТ, пентрит, гексоген и октоген, с применением инверсионной вольтамперометрии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вольтамперометрические эксперименты выполняли на электрохимическом анализаторе СН620А. В качестве рабочего, контрольного

электродов и противоиэлектрода использовали соответственно стеклоуглеродный электрод, Ag/AgCl-электрод и платиновую фольгу. Во всех экспериментах ячейка была однокамерной объемом 15 см³. Исследуемые энергетические материалы были синтезированы и охарактеризованы в соответствии с описанным в литературе методом в Лаборатории исследования высокоэнергетических материалов (High Energy Materials Research Laboratory) в г. Пуна, Индия. Перед использованием этих соединений с помощью различных спектроскопических и хроматографических методов была определена их чистота. Эти соединения растворимы в ацетонитриле. Были приготовлены растворы (0.01М) каждого отдельного соединения в ацетонитриле. Раствор ацетонитрила, содержащий 0.1М тетрабутиламмонийбромида (ТБАБ), применялся в качестве поддерживающего электролита.

В ячейку наливали поддерживающий электролит известного объема и добавляли известное количество раствора высокоэнергетического материала (ВЭМ) (в качестве анализируемого вещества). Перед проведением эксперимента ячейку продували потоком чистого азота в течение 15 мин. В работе применяли методы инверсионной дифференциально-импульсной вольтамперометрии (ИДИВ) и инверсионной квадратно-волновой вольтамперометрии (ИКВВ). Для того или иного анализируемого вещества при проведении эксперимента был задан определенный потенциал осаждения (его значение получено по результатам циклической вольтамперометрии) в течение установленного времени осаждения (накопления). При этом раствор перемешивали. По прошествии времени накопления перемешивание прекращалось, а установленный потенциал осаждения еще в течение времени успокоения (2 с) оставался приложенным к стеклоуглеродному электроду. После этого проводилась развертка потенциала от +0.5 до -1.5 В в режимах ИДИВ и ИКВВ. Для оптимизации системы были проанализированы такие параметры, как потенциал накопления, время накопления, амплитуда импульсов, шаг увеличения амплитуды импульсов (шаг развертки), период повторения импульсов, длительность импульсов, амплитуда и частота прямоугольных сигналов.

В режиме ИДИВ для нахождения наилучших условий для стадии накопления было записано несколько инверсионных вольтамперограмм с

различными потенциалами накопления (E_{acc}) в интервале от -1.5 до $+1.5$ В при других фиксированных параметрах (начальный потенциал развертки — 0.5 В, конечный — -1.5 В, шаг развертки — 0.004 В, амплитуда — 0.025 В, длительность импульса — 0.06 с, период повторения импульсов — 0.2 с, время накопления — 15 с). В инверсионной вольтамперометрии важным параметром является начальный потенциал развертки (E_{is}). Он определяет основные характеристики инверсионной вольтамперограммы. Влияние начального потенциала развертки было проанализировано начиная от 0.5 В и заканчивая значением вблизи потенциала пика соответствующего определяемого компонента. Эксперименты проведены при различных амплитудах в интервале $0.01 \div 0.5$ В. Шаг развертки варьировался в диапазоне $0.001 \div 0.005$ В. Влияние длительности и периода следования импульсов исследовалось одновременно в интервалах $0.02 \div 0.1$ с и $0.04 \div 0.2$ с соответственно. Время накопления для всех соединений изменялось от 20 до 100 с.

В режиме ИКВВ было записано несколько инверсных вольтамперограмм с различными потенциалами накопления в интервале от -1.5 до $+1.5$ В при прочих фиксированных параметрах (начальный потенциал развертки — 0.5 В, конечный — -1.5 В, шаг развертки — 0.004 В, амплитуда — 0.025 В, частота — 5 Гц, время накопления — 15 с). Изучалось влияние начального потенциала развертки (E_{is}) начиная от 0.5 В и заканчивая значением вблизи потенциала пика, соответствующего определяемому компоненту. Эксперименты проведены при различных амплитудах в интервале $0.01 \div 0.5$ В. Шаг развертки потенциала варьировался в диапазоне $0.001 \div 0.005$ В. Частота изменялась в пределах $2 \div 10$ Гц. Время накоп-

ления варьировалось от 20 до 100 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ с применением циклической вольтамперометрии показал, что для таких индивидуальных соединений, как гексоген, октоген и пентрит, имеется лишь единственный пик восстановления; для ТНТ и тетрила — два пика восстановления. Для всех исследованных соединений связь между пиковым током и амплитудой потенциала была линейной. Несмотря на то, что при больших амплитудах потенциала ток имел большие значения, всё же в качестве оптимального было выбрано низкое значение амплитуды, поскольку при этом пик тока был острым и узким. При времени накопления 20 с наблюдались более высокие значения токов для указанных соединений при различных концентрациях (табл. 1, 2). Воспроизводимость сигнала была проверена для всех соединений. Следует заметить, что тетрил и ТНТ восстанавливались при более низком потенциале (около -0.3 В), а октоген и гексоген — при более высоком (около -1.1 В). Эти значения потенциала пропорциональны энергии, необходимой для протекания реакции.

Многокомпонентный анализ

Цель проведения многокомпонентного анализа — разработка процедуры одновременно определения различных ВЭМ в смеси за одно измерение. Была приготовлена смесь тетрила, ТНТ, пентрита, гексогена и октогена известного состава. В ячейку наливали $0.1M$ раствор ТБАБ в ацетонитриле. Затем содержимое ячейки продували чистым азотом в течение 15 мин. После этого проводили экспери-

Таблица 1
Оптимальные экспериментальные условия, полученные при проведении измерений в режиме ИДИВ

Соединение	E_{acc} , В	E_{is} , В	Амплитуда, В	Шаг развертки, В	Длительность импульсов, с	Период повторения импульсов, с	t_{acc} , с
Тетрил	1.5	0.2	0.03	0.005	0.06	0.12	20
ТНТ	1.3	0.0	0.05	0.004	0.10	0.20	20
Гексоген	-0.7	0.3	0.03	0.005	0.06	0.12	20
Октоген	-1.1	0.1	0.04	0.004	0.10	0.20	20
Пентрит	1.2	0.2	0.04	0.004	0.08	0.16	20

Таблица 2
Оптимальные экспериментальные условия, полученные при проведении измерений в режиме ИКВВ

Соединение	E_{acc} , В	E_{is} , В	Амплитуда, В	Шаг развертки, В	Частота, Гц	t_{acc} , с
Тетрил	1.3	0.5	0.03	0.005	6	20
ТНТ	1.4	0.3	0.05	0.004	4	20
Гексоген	-0.5	0.4	0.03	0.002	4	20
Октоген	-1.0	0.1	0.03	0.003	6	20
Пентрит	1.1	0.4	0.04	0.003	6	20

Таблица 3
Многокомпонентный анализ при условиях, оптимальных для режима ИДИВ, метод I

Соединение		Пик I		Пик II		Пик III		Пик IV		Пик V	
название	концентрация, ppm	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА
Тетрил	5.70	0.08	8.37	0.29	8.73	0.57	1.96	0.97	16.19	—	—
	11.40	0.08	16.44	0.27	10.16	0.55	2.31	0.93	3.26	—	—
	17.10	0.08	17.66	0.27	13.51	0.59	2.01	0.90	5.78	—	—
	22.80	0.08	20.6	0.27	15.09	—	—	0.93	4.98	—	—
	28.50	0.08	24.4	0.27	16.93	—	—	0.87	1.39	—	—
ТНТ	4.51	—	—	0.25	16.39	0.55	2.09	0.99	10.16	—	—
	9.02	0.02	10.93	0.26	23.80	0.59	2.83	1.01	4.79	—	—
	13.53	0.04	30.66	0.26	29.70	0.59	3.09	0.98	4.01	—	—
	18.04	0.04	29.44	0.28	31.00	0.63	3.99	0.96	4.28	—	—
	22.55	0.03	11.08	0.29	35.71	0.67	4.62	0.97	4.02	—	—
Пентрит	6.3	0.02	9.66	0.26	10.96	0.56	1.68	0.93	6.06	1.10	1.22
	12.6	0.02	10.10	0.25	9.03	0.56	0.69	0.96	3.08	1.13	1.50
	18.9	0.02	8.16	0.25	10.55	0.59	0.91	0.97	2.98	1.16	3.68
	25.2	0.03	2.84	0.28	6.09	0.59	1.90	0.98	1.36	1.17	4.03
	31.5	0.06	9.01	0.28	9.57	0.65	1.11	1.00	1.08	1.19	4.18
Гексоген	10.99	0.04	1.50	0.30	6.80	—	—	1.06	3.08	—	—
	21.98	0.03	1.80	0.29	6.70	—	—	0.99	19.07	—	—
	32.97	0.03	1.98	0.30	5.10	—	—	1.02	20.04	—	—
	43.96	0.04	1.38	0.31	5.63	—	—	1.04	21.68	—	—
	54.95	0.03	0.97	0.31	4.86	—	—	0.99	27.83	—	—
Октоген	14.75	—	—	—	—	—	—	0.97	1.20	1.12	0.96
	29.50	—	—	—	—	—	—	0.98	0.96	1.13	2.08
	44.25	—	—	—	—	—	—	0.99	0.95	1.14	2.15
	59.00	—	—	—	—	—	—	0.99	0.88	1.13	2.33
	73.75	—	—	—	—	—	—	0.99	0.85	1.13	2.97

Тетрил 5.70 ppm + ТНТ 4.51 ppm + пентрит 6.3 ppm + гексоген 10.99 ppm + октоген 14.75 ppm.

менты с применением методик ИДИВ и ИКВВ. Многокомпонентный анализ выполняли двумя различными методами.

Метод I состоит в следующем. Сначала была приготовлена смесь 5.7 ppm тетрила, 4.51 ppm ТНТ, 6.3 ppm пентрита, 10.99 ppm гексогена и 14.75 ppm октогена. Затем концентрацию одного из компонентов увеличивали, а концентрации остальных оставались неизмен-

ными. После этого при оптимальных параметрах записывалась инверсная вольтамперограмма. Эта процедура повторялась для всех анализируемых компонентов.

В методе II сначала при оптимальных параметрах проводили ИДИВ/ИКВВ-эксперимент с использованием раствора, содержащего только один из компонентов. Затем к содержимому ячейки добавляли из-

Таблица 4

Многокомпонентный анализ при условиях, оптимальных для режима ИКВВ, метод I

Соединение		Пик I		Пик II		Пик III		Пик IV		Пик V	
название	концентрация, ppm	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА
Тетрил	5.70	0.02	9.33	0.025	9.60	0.53	2.08	0.96	1.60	—	—
	11.40	0.02	19.43	0.25	15.10	0.56	3.26	0.89	2.86	—	—
	17.10	0.02	23.10	0.22	16.90	0.55	2.65	0.90	3.60	—	—
	22.80	0.01	24.70	0.23	17.05	0.58	3.01	0.86	6.50	—	—
	28.50	0.01	26.30	0.23	18.31	—	—	0.91	3.13	—	—
ТНТ	4.51	+0.04	9.60	0.22	18.90	0.54	3.06	0.99	38.50	—	—
	9.02	+0.04	7.55	0.23	30.13	0.55	3.80	0.99	30.71	—	—
	13.53	+0.02	8.27	0.24	42.30	0.60	3.99	0.92	5.11	—	—
	18.04	+0.02	9.60	0.26	52.17	0.61	4.30	0.92	5.04	—	—
	22.55	+0.03	11.43	0.25	60	0.63	4.73	0.93	6.59	—	—
Пентрит	6.3	+0.01	5.67	0.27	14.05	—	—	0.92	5.06	1.09	1.29
	12.6	+0.01	7.54	0.27	12.70	—	—	0.95	1.09	1.09	1.66
	18.9	0	6.90	0.26	11.68	—	—	1.01	0.56	1.12	2.36
	25.2	0	6.53	0.28	12.60	0.60	2.02	—	—	1.15	4.40
	31.5	0	3.28	0.27	11.69	0.62	3.40	—	—	1.20	6.60
Гексоген	10.99	0	3.20	0.29	8.06	—	—	1.03	16.05	—	—
	21.98	0	2.70	0.30	9.08	—	—	0.97	26.11	—	—
	32.97	0	3.42	0.29	8.32	—	—	0.97	28.68	—	—
	43.96	0	3.13	0.30	9.22	—	—	0.97	38.04	—	—
	54.95	0	2.68	0.29	11.30	—	—	0.96	39.99	—	—
Октоген	14.75	0.04	1.50	0.28	9.60	0.58	0.56	0.95	3.56	1.10	5.21
	29.50	0.01	2.02	0.27	15.49	0.58	0.95	0.95	1.60	1.10	8.31
	44.25	0	2.50	0.26	15.05	0.58	2.20	—	—	1.10	15.02
	59.00	0	3.90	0.25	10.07	0.53	6.43	—	—	1.10	18.22
	73.75	0.01	2.06	0.28	14.90	0.56	6.54	—	—	1.12	20.88

Тетрил 5.70 ppm + ТНТ 4.51 ppm + пентрит 6.3 ppm + гексоген 10.99 ppm + октоген 14.75 ppm.

вестное количество следующего компонента, ячейку продували азотом и вновь проводили ИДИВ/ИКВВ-эксперимент. Аналогичным образом в ячейку поочередно добавляли другие компоненты, и эксперименты повторяли.

Результаты, полученные методом I

Определение тетрила в смеси. ИДИВ/ИКВВ-эксперимент, проведенный в оптимальных для тетрила условиях, показал, что вольтамперограмма, полученная за одно измерение, имеет четыре пика при потенциалах -0.08 , -0.29 , -0.57 и -0.97 В. Пик при -0.08 В, вероятно, обусловлен только тетрилом, а пик при -0.29 В, по-видимому, вклад от тетрила и ТНТ. После увеличения концентрации тетрила пики при -0.08 и -0.29 В линейно увеличились, тогда как остальные остались без изменения.

Определение ТНТ в смеси. ИДИВ/ИКВВ-экс-

перименты проводили в оптимальных для ТНТ условиях. На вольтамперограмме наблюдалось четыре пика при потенциалах $+0.04$, -0.23 , -0.54 и -0.99 В. Пик при -0.23 В, по-видимому, обусловлен тетрилом и ТНТ. Пик при -0.54 В, возможно, также связан с наличием ТНТ. Тот факт, что наблюдаемым пикам соответствуют одновременно два определяемых компонента, свидетельствует, возможно, о том, что потенциалы пиков тетрила и ТНТ близки друг к другу. После повышения концентрации ТНТ пиковые токи (при -0.23 и -0.54 В) линейно увеличились. При этом пики при $+0.04$ и -0.99 В практически не изменились по величине при росте концентрации ТНТ.

Определение пентрита в смеси. ИДИВ/ИКВВ-эксперименты проводили в оптимальных для пентрита условиях. На вольтамперограмме наблюдалось пять пиков при потенциалах -0.02 , -0.26 , -0.56 , -0.96 и -1.1 В. Пик при -1.1 В,

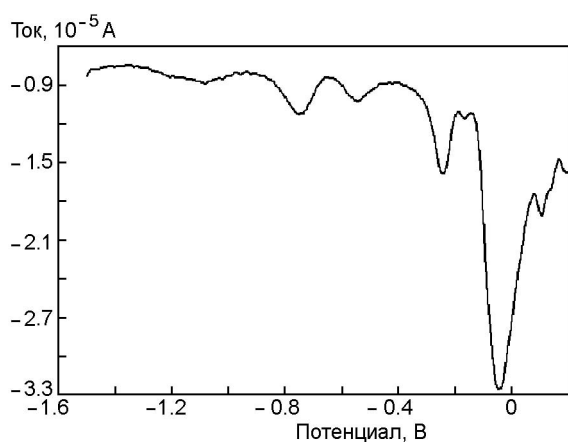


Рис. 1. Анализ результатов экспериментов с тетрилом в режиме ИДИВ

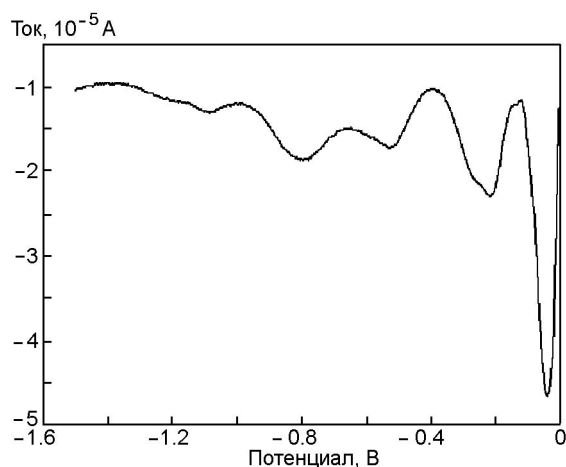


Рис. 2. Многокомпонентный анализ результатов экспериментов со смесью тетрил + ТНТ в режиме ИДИВ

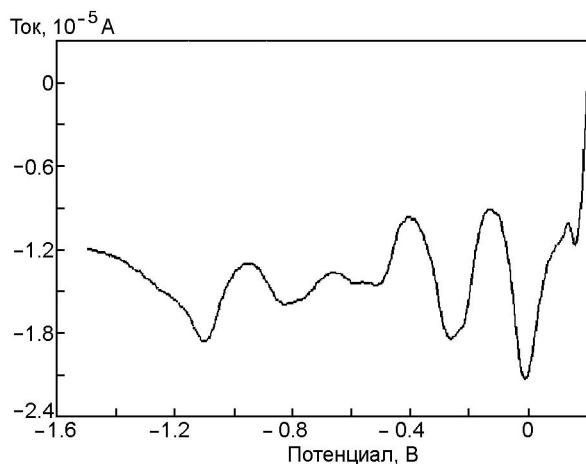


Рис. 3. Многокомпонентный анализ результатов экспериментов со смесью тетрил + ТНТ + пентрит в режиме ИДИВ

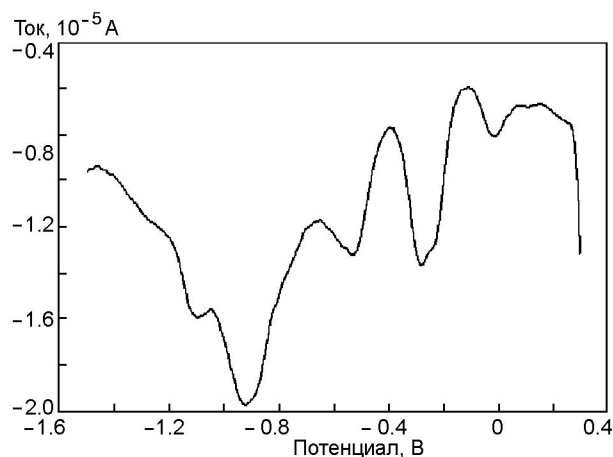


Рис. 4. Многокомпонентный анализ результатов экспериментов со смесью тетрил + ТНТ + пентрит + гексоген в режиме ИДИВ

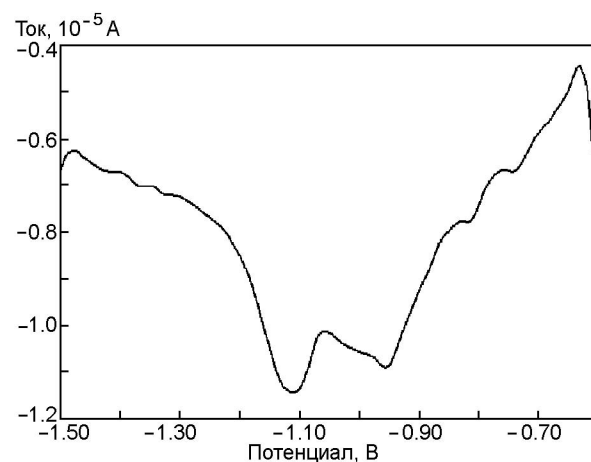


Рис. 5. Многокомпонентный анализ результатов экспериментов со смесью тетрил + ТНТ + пентрит + гексоген + октоген в режиме ИДИВ

по-видимому, связан с наличием пентрита и октогена. После повышения концентрации пентрита пиковый ток (при -1.1 В) линейно увеличился. При этом пики при -0.02 , -0.56 , -0.96 В практически не изменились по величине при росте концентрации пентрита.

Определение гексогена в смеси. ИДИВ/ИКВВ-эксперименты проводили в оптимальных для гексогена условиях. На вольтамперограмме наблюдалось три пика при потенциалах -0.04 , -0.3 и -1.0 В. Пик при -1.0 В, по-видимому, связан с наличием пентрита, гексогена и октогена. После повышения концентрации гексогена пиковый ток (при -1.0 В) линейно увеличился. При этом пики при потенциалах -0.04 и -0.3 В практически не изменились по вели-

Таблица 5

Многокомпонентный анализ при условиях, оптимальных для режима ИДИВ, метод II

Соединение	Пик I		Пик II		Пик III		Пик IV		Пик V	
	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА
A	0.04	18.59	0.24	5.60	—	—	—	—	—	—
A+B	0.04	25.73	0.22	11.70	0.52	4.63	—	—	—	—
A+B+C	0.01	11.89	0.25	6.23	0.53	2.66	—	—	1.10	4.79
A+B+C+D	0.01	1.87	0.28	6.87	0.53	2.90	0.92	5.05	—	—
A+B+C+D+E	—	—	—	—	—	—	0.95	1.82	1.11	1.50
B	—	—	0.23	4.71	0.52	0.96	—	—	—	—
B+C	—	—	0.22	6.39	0.51	1.17	—	—	1.06	2.96
B+C+D	—	—	0.28	3.08	0.52	1.08	0.93	—	1.07	1.20
B+C+D+E	—	—	—	—	—	—	—	4.08	1.09	2.94
B+C+D+E+A	0.07	18.9	0.26	13.66	0.56	3.61	0.92	2.36	1.11	0.66
C	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07	7.07
C+D	—	—	—	—	—	—	0.95	2.82	1.0	1.08
C+D+E	—	—	—	—	—	—	0.97	2.18	1.11	1.36
C+D+E+A	0.06	12.58	0.27	6.50	—	—	0.96	3.86	1.07	0.43
C+D+E+A+B	0.05	18.08	0.22	12.76	0.59	3.66	0.94	5.80	—	—
D	—	—	—	—	—	—	0.97	10.11	—	—
D+E	—	—	—	—	—	—	0.95	1.90	1.07	0.60
D+E+A	0.08	12.47	0.28	4.97	—	—	0.94	4.45	—	—
D+E+A+B	0.07	18.99	0.25	20.63	0.61	2.08	0.90	10.11	1.08	—
D+E+A+B+C	0.03	7.80	0.24	8.44	0.64	1.91	0.92	5.08	—	1.36
E	—	—	—	—	—	—	—	—	1.12	2.93
E+A	0.08	15.87	0.28	3.60	—	—	—	—	1.09	8.35
E+A+B	0.04	6.03	0.27	6.50	0.54	6.20	—	—	1.08	8.59
E+A+B+C	0.04	13.38	0.24	9.67	0.55	2.12	—	—	1.10	7.55
E+A+B+C+D	—	—	0.29	6.04	0.57	3.66	0.92	3.06	1.12	4.54

A — тетрил 5.70 ppm, B — ТНТ 4.51 ppm, C — пентрит 6.3 ppm, D — гексоген 10.99 ppm, E — октоген 14.75 ppm.

чине при росте концентрации гексогена.

Определение октогена в смеси. ИДИВ/ИКВВ-эксперименты проводили в оптимальных для октогена условиях. На вольтамперограмме, полученной в режиме ИДИВ, наблюдалось два пика при потенциалах -1.1 и -0.96 В, а в режиме ИКВВ — пять пиков при потенциалах -1.1 , -0.95 , -0.58 , -0.28 и -0.04 В. Это различие, возможно, обусловлено разницей начального потенциала развертки в случае ИДИВ и в случае ИКВВ. Пик при -1.1 В, по-видимому, связан с наличием пентрита и октогена. После повышения концентрации октогена величина пика, соответствующего ему, линейно увеличилась.

В табл. 3 и 4 приведены все основные параметры, задаваемые или полученные при выполнении анализа по методу I.

Результаты, полученные методом II

Результаты экспериментов в режиме

ИДИВ по методу II приведены на рис. 1–5 и в табл. 5.

На вольтамперограмме, полученной в эксперименте с раствором, содержащим только тетрил, видны два четко выраженных пика при потенциалах -0.04 и -0.24 В. После добавления ТНТ на вольтамперограмме явно просматриваются три пика при потенциалах -0.04 , -0.25 и -0.54 В. Пики при -0.04 и -0.54 В, по-видимому, обусловлены наличием тетрила и ТНТ соответственно, а вклад в пик при -0.25 В дают и тетрил, и ТНТ. После добавления 6.3 ppm пентрита на вольтамперограмме зафиксировано четыре четко выраженных пика при потенциалах -0.01 , -0.25 , -0.53 и -1.1 В. Пики при -0.01 и -0.53 В, вероятно, обусловлены наличием тетрила и ТНТ соответственно, а вклады в пик при -0.25 В дают, судя по всему, как тетрил, так и ТНТ. Пик при -1.1 В, по-видимому, связан только с наличием пентрита. После добавления 10.99 ppm

Таблица 6

Многокомпонентный анализ при условиях, оптимальных для режима ИКВВ, метод II

Соединение	Пик I		Пик II		Пик III		Пик IV		Пик V	
	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА	$-E_p$, В	i_p , мА
A	+0.01	7.74	0.20	6.60	—	—	—	—	—	—
A+B	+0.04	15.80	0.22	12.36	0.54	2.88	—	—	—	—
A+B+C	+0.02	11.20	0.24	13.06	0.54	1.36	—	—	1.06	8.48
A+B+C+D	+0.02	4.09	0.25	12.19	0.54	1.01	0.90	6.04	—	—
A+B+C+D+E	+0.01	0.88	0.26	14.22	—	—	—	—	1.08	9.06
B	—	—	0.24	10.8	0.57	0.80	—	—	—	—
B+C	—	—	0.26	11.60	0.50	2.40	—	—	1.05	3.20
B+C+D	—	—	0.27	7.37	0.51	0.96	0.87	5.46	1.04	1.10
B+C+D+E	—	—	0.27	8.62	0.52	2.80	—	—	1.05	9.14
B+C+D+E+A	0	7.47	0.26	8.67	0.56	3.16	0.93	3.08	1.07	3.54
C	—	—	—	—	—	—	—	—	1.04	13.07
C+D	—	—	—	—	—	—	0.93	2.17	1.06	4.33
C+D+E	—	—	—	—	—	—	—	—	1.09	6.97
C+D+E+A	0	7.61	0.22	11.60	—	—	0.96	3.64	1.07	0.68
C+D+E+A+B	+0.02	4.06	0.24	9.66	0.53	1.77	0.90	5.50	1.04	3.55
D	—	—	—	—	—	—	0.90	12.23	—	—
D+E	—	—	—	—	—	—	0.96	2.80	1.05	3.32
D+E+A	0.03	17.87	0.23	8.67	—	—	0.93	22.67	—	—
D+E+A+B	+0.02	9.30	0.22	12.84	—	—	0.88	14.19	—	—
D+E+A+B+C	+0.01	4.67	0.26	13.02	—	—	0.91	11.30	—	—
E	—	—	—	—	—	—	—	—	1.07	11.65
E+A	0.03	17.40	0.24	5.70	—	—	—	—	1.08	14.32
E+A+B	0.03	5.85	0.26	16.19	0.51	3.50	—	—	1.04	5.47
E+A+B+C	0.01	5.99	0.27	16.88	—	—	—	—	1.08	16.11
E+A+B+C+D	+0.06	2.93	0.28	10.63	—	—	—	—	1.10	4.08

A — тетрил 5.70 ppm, B — ТНТ 4.51 ppm, C — пентрит 6.3 ppm, D — гексоген 10.99 ppm, E — октоген 14.75 ppm.

гексогена на вольтамперограмме наблюдалось четыре четко выраженных пика при потенциалах -0.01 , -0.28 , -0.53 и -0.92 В. Пики при -0.01 и -0.53 В, вероятно, обусловлены наличием тетрила и ТНТ соответственно, а вклады в пик при -0.28 В дают и тетрил, и ТНТ. Пик при -0.92 В, по-видимому, обусловлен пентритом и гексогеном. Наконец, после добавления 14.75 ppm октогена на вольтамперограмме наблюдалось два явных пика при потенциалах -0.95 , -1.1 В. Пик при -0.95 В, вероятно, обусловлен гексогеном, а пик при -1.1 В — как октогеном, так и пентритом.

Измерения в режиме ИКВВ в различных растворах — от раствора, содержащего только тетрил, до раствора со всеми компонентами — показали наличие на вольтамперограммах явно выраженных пиков при потенциалах $+0.01$, -0.26 и -1.08 В. Пик при $+0.01$ В, вероятно, обусловлен тетрилом, а пик при -0.26 В — как тетрилом, так и ТНТ. Пик при -1.08 В,

по-видимому, является результатом вкладов от гексогена, пентрита и октогена. Аналогично были записаны вольт-амперные характеристики всех растворов начиная с раствора, содержащего только ТНТ (табл. 6). Результаты, полученные в режимах ИДИВ и ИКВВ, оказались сходными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность обнаружения энергетических материалов в концентрациях на уровне миллионных долей с помощью метода инверсионной вольтамперометрии. Для проведения анализа образца требуется всего несколько секунд. Предложенная методика достаточно проста и может быть использована на практике для обнаружения энергетических материалов. Для проведения анализа требуется лишь 10 мл растворителя (ацетонитрила) и несколько грамм поддерживающего электролита (ТБАБ). Полученные результаты показали,

что для применения инверсионной вольтамперометрии с целью обнаружения энергетических материалов требуется предварительная оптимизация параметров, при которых должен проводиться анализ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Walker J. E., Kaplan D. L. Biological degradation of explosives and chemical agents // Biodegradation. — 1992. — V. 3. — P. 369–385.
2. Hilmi A. K., Luong J. H. T., Nguyen A. L. Development of electrokinetic capillary electrophoresis equipped with amperometric detection for analysis of explosive compounds // Anal. Chem. — 1999. — V. 71, N 4. — P. 873–878.
3. Reynolds J., Nunes P., Whipple R., Alcaraz A. On-site analysis of explosives in various matrices, detection and disposal of improvised explosives // NATO, Security through Sci. Ser. — 2006. — P. 27–32.
4. Gaurav D., Malik A. K., Rai P. K. High-performance liquid chromatographic methods for the analysis of explosives // Critical Rev. in Anal. Chem. — 2007. — V. 37, N 4. — P. 227–268.
5. McCord B. R., Bender E. C. Chromatography of explosives // Forensic Investigation of Explosives / A. Beverage (Ed.). — London: Taylor and Francis, 1998. — P. 231–235.
6. Klassen S. E., Rodacy P., Silva R. K. Reactant ion chemistry for detection of TNT, RDX, and PETN using an ion mobility spectrometer // Sandia Natl. Lab. Report No SAND-97-2165. — 1997. — P. 1–5.
7. Desilets S., Haley L. V., Thekkadath U. Trace explosives detection for finding landmines // Detection and Remediation Technologies for Mines and Minelike Targets III / A. C. Dubey, J. F. Harvey, J. Broach (Eds). — Seattle: Intern. Soc. for Opt. Engineering, 1998. — P. 441–452.
8. Panda S. P., Kulkarni S. G., Sahu S. K., Bhoraskar V. N., Dokhale P. A. Fast neutron activation analysis of high energy materials and polymers // J. Energ. Mater. — 1998. — V. 16, N 4. — P. 309–341.
9. Chow T., Liu J., Piwoni M., Adrian R. N. Analysis of the transformation of nitroaromatic compounds in waste water by bacteria using Micellar electrokinetic capillary chromatography // J. Capillary Electrophor. — 1997. — V. 4, N 4. — P. 189–194.
10. Morgan S. J., Bryden A. W., Miragliotta A. J., Aamodt C. L. Improved detection of explosive residues by laser thermal desorption // John Hopkins Appl. Techn. Digest. — 1999. — V. 20, N 3. — P. 389–935.
11. Asplund J. Differential pulse polarographic analysis of powders and explosives // J. Propellants Explos. Pyrotech. — 1986. — V. 11, N 3. — P. 69–80.
12. Janderka P., Fischer O., Fischerova E. Effect of the solvent basicity and additives on the electroreduction of picric acid and tetramethylammonium picrate in aprotic media // Collect. Czech. Chem. Commun. — 1997. — V. 62, N 4. — P. 581–596.
13. Aimin Y., Hongyuan C. Electrocatalytic oxidation of hydrazine at the poly(glutamic acid) chemically modified electrode and its amperometric determination // Anal. Lett. — 1997. — V. 30, N 3. — P. 599–607.
14. Perezolmos R., Rios A., Martin P. M., Lapa A. S. R., Lima L. F. C. J. Construction and evaluation of ion selective electrodes for perchlorate with a summing operational amplifier: application to pyrotechnics mixtures analysis // Analyst. — 1999. — V. 124, N 1. — P. 97–100.
15. Gwenin C. D., Kalaji M., Kay C. M., Williams P. A., Tito D. N. An in situ amperometric biosensor for the detection of vapours from explosive compounds // Analyst. — 2007. — V. 133, N 5. — P. 621–625.
16. Wang J., Thongngamdee S., Kumar A. Highly stable voltammetric detection of nitroaromatic explosives in the presence of organic surfactants at a polyphenol-coated carbon electrode // Electroanalysis. — 2004. — V. 16, N 15. — P. 1232–1235.
17. Gardeniers J. G. E., Van Den Berg A. Lab-on-a-Chip systems for biomedical and environmental monitoring // Anal. and Bioanal. Chem. — 2004. — V. 378, N 7. — P. 1700–1703.
18. Wang J., Thongngamdee S. On-line electrochemical monitoring of (TNT) 2,4,6-trinitrotoluene in natural waters // Anal. Chim. Acta. — 2003. — V. 485, N 2. — P. 139–144.
19. Wang J., Hocevar S. B., Ogorevc B. Carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for adsorptive stripping voltammetric detection of ultra trace levels of 2,4,6-trinitrotoluene // Electrochem. Commun. — 2004. — V. 6, N 2. — P. 176–179.