

УДК 546.23 : 546.47/.49 : 504.4

ІНВЕРСІЙНЕ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ СЕЛЕНУ ТА ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ВОДНИХ ОБ'ЄКТАХ НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА.

І.В.Макаріхіна

Одеський державний аграрний університет

Робота присвячена вивченню інверсійного вольтамперометричного дослідженню селену та важких металів у водних об'єктах навколишнього середовища. Встановлено, що фактор виявлення кадмію, міді, цинку, свинцю та селену найбільш вірогідний при використанні хлоридного фону. Концентрація селену найбільш активно проявляється при використанні аніонообмінної колонки. В дослідних пробах питної води не виявлено перебільшення полютантів. Концентрація сполук селену наближається до ГДК.

Ключові слова: *вольтамперометрія; аніонообмінної колонки; вода; важкі метали; виявлення.*

Вступ. Еколого-аналітичному моніторингу токсикантів у теперішній час приділяється велика увага, це пояснюється тим, що антропогенні фактори в біохімічному кругообігу багатьох токсичних для людини і тварин речовин стали у порівняння із природними, а іноді перевищувати їх (Анохин Ю.А. Израэль Ю.А., 1975). Як правило, токсиканти присутні в навколишньому середовищі в дуже малих кількостях, на рівні «слідів», але навіть незначна кількість таких елементів, як Cu, Pb, Cd, Zn, Se здатні негативно впливати на живі організми. (Гарифзяноф А.Р. и др., 2001). В той же час мідь, цинк, та селен є незамінними елементами складу раціону, і його незбалансованість за хімічним складом викликає розлад біохімічних та фізіологічних процесів на рівні молекул, клітин, органів, тканин, систем організму в цілому.

У 70-х роках 20 ст. був встановлено зв'язок між антиоксидантною активністю ферменту глутатіонпероксидази (ГТП) та селеном, який входить до складу селенопротеїну, тобто для активності ферменту потрібен селен, який у вигляді селеноцистеїну вмонтовано в активний центр ферменту. Сьогодні відомо, що селен впливає на активність багатьох ферментів, регулює стан м'язів, відтворювальну здатність тощо.

Тобто контроль надходження в організм як важливих елементів для організму, так і полютантів є актуальним.

Отримання достовірної інформації про вміст цих елементів у об'єктах навколишнього середовища та продуктах харчування можливо лише при використанні високочутливих методів аналізу, оснащених сучасними вимірювальними приладами. Метод інверсійної вольтамперометрії (ІВ), як один із надчутливих методів аналізу, здатний успішно вирішувати задачі аналітичного контролю за вмістом ультра малих кількостей елементів – токсикантів.

Одним із механізмів дії важких металів в організмі є стабілізація плазматичних, ядерних і внутрішньоклітинних мембран. Багато із представників полютантів, а особливо життєво необхідний елемент – селен, володіють властивостями антиоксидантів. Відомо, що до патологічної дії організму призводять порушення та зміни проникності мембран клітинних стінок. Як наслідок спостерігаються порушення сорбції та дифузії між макро - та мікроелементами у клітинах та міжклітинному просторі.

Завданням даного дослідження було вивчення та наукова розробка методики виявлення селену і важких металів у водних об'єктах навколишнього середовища.

Матеріал та методи досліджень. У роботі використовували реактиви ос.ч. або х.ч. Розчини готували на бідистильованій воді. Використовували розчин ГСЗ ДСТУ-6076-91, який містить $1,0 \text{ мг/см}^3$ іонів селену (IV). Розчин селену (IV) малих концентрацій ($10^{-2} - 10^{-4} \text{ мг/см}^3$) готували послідовним розчиненням стандартного розчину $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Розчин, який містить $6,3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ 2,3-діамінонафталіна (ДАН) готували розчиненням 10 мг ДАН у $10 \text{ мл } 0,1 \text{ M HCl}$. Розчин 4,5-бензопиаселенолу (комплекс селену (IV) з ДАН) отримали при кип'ятінні на водяній бані протягом 2-5 хвилин суміші ДАН, селену (IV) та HCl.

Вольтамперометричне вимірювання проводили на аналізаторі «АВА-2» у комплекті з комп'ютером типу IBM PC (операційна система Windows 98/2000) вольтамперометричного комплексу 693 VA Processor 694 VA Stand. Циклічні вольтамперограми реєстрували на приладах АВА-2 та VA Processor.

Використовували трьохелектродну комірку з робочим об'ємом 10 мл , як із нерозділеним, так і розділеним анодним та катодним простором. В якості

допоміжного електроду використовували золотий електрод, електродом порівняння виступав хлор срібний електрод типу ЕВМ-1М. В якості робочого електроду (індикаторного) використовували вуглесталовий електрод.

Електроди порівнювали, дослідженням впливу кількості модифікатору в модифікованому шарі електроду, склад фонового електроліту, потенціалу і тривалості концентрування на аналітичний сигнал полютантів – Cd, Cu, Pb, Zn та селену (IV) – амплітуду похідної току за потенціалом.

Для обробки проб питної води ультрафіолетове (УФ) опромінення використовували пристрій 705 UV-Digester. Для відокремлення заважаючих елементів та додаткового концентрування селену (IV) із досліджуваного розчину використовували катіоно- та аніонообмінні колонки типу Нерсер ІС-Н та Нерсер ІС-ОН. При дослідженні проб води на вміст міді, кадмію, свинцю, та цинку додаткового накопичення та подальшого відділення не вимагалось. Аналіз проводився без використання УФ опромінення.

Результати досліджень. При виборі фонового розчину для оптимальної вірогідності виявлення досліджуваних полютантів та селену (IV) нами враховувався той факт, що електрохімічні перетворення селену (IV) відбуваються у достатньо кислих середовищах. Приймали на увагу й те, що нітрит - та нітрат іони окислюються в межах потенціалів реєстрації аналітичного сигналу селену (IV), а хлорид іони зміщують потенціал окиснення золота і селену (Y.C. Sun., 1999). Тому HCl, HNO₃, та HNO₂ не вивчали у якості фонових розчинів.

При розробці методики дослідження міді, свинцю, кадмію, цинку та селену (IV) необхідно було встановити оптимальні умови виявлення хімічних елементів в умовах використання фонових розчинів з різними ступенями розведення кислот. Для дослідження в якості фонових електролітів (таблиця1) розглядали наступні розчини кислот: а) 0,05-1,0 М H₂SO₄; б) 0,05-1,0 М HClO₄; в) 0,05-1,0 М H₃PO₄.

Фактор оптимальних умов виявлення селену (IV) та важких металів у фонових розчинах методом інверсійної вольтамперометрії (селективність, %)

Досліджуваний елемент ($A^{n/+}$)	H_2SO_4	$HClO_4$	H_3PO_4
Cd^{2+}	2	100	20
Pb^{2+}	4	100	4
Cu^{2+}	1,2	10	-
Zn^{2+}	10	100	50
Se^{4+}	4	100	4

Таким чином, при вивченні фонових розчинів і умов селективності важких металів та селену (IV) методом ІВ можна зробити висновок, що фактор виявлення кадмію, свинцю, міді, цинку та селену (IV) найбільш вірогідний при використанні хлоридного фону ($HClO_4$), а найменш сприятливими для виявлення важких металів сірчані та фосфорні фонові розчини.

Пробопідготовка питної води з використанням катіонообмінної колонки для усунення заважаючого впливу іонів металів.

Пробу загальною кількістю 10 мл підкислюють $HClO_4$ до рН 3, додають 0,1 мл H_2O_2 і піддають УФ опроміненню на протязі 1 години при $90^{\circ}C$. Охолоджують до кімнатної температури та пропускають крізь катіонообмінну колонку. Переведення селену (VI) в селен (IV) здійснюють за допомогою УФ опромінення на протязі 1 години при рН 8-10.

Пробопідготовка питної води з використанням аніонообмінної колонки для відокремлення селену (IV) .

Пробу загальною кількістю 10 мл підкислюють $HClO_4$ до рН 3, додають 0,1 мл H_2O_2 і піддають УФ опроміненню на протязі 1 години при $90^{\circ}C$. Переведення селену (VI) в селен (IV) здійснюють за допомогою УФ опромінення на протязі 1 години при рН 8-10. Охолоджують до кімнатної температури, підкислюють HCl до рН 3 та пропускають крізь аніонообмінну колонку (об'єм проби може коливатися в межах від 10 до 50 мл). SeO_3^{2-} елююють 0,5 М $NaOH$.

ІВ дослідження селену (IV) після кожного варіанту пробопідготовки проводили в оптимальних умовах для кожного з варіантів аніоно- і катіонообмінної колонки (таблиця 2).

Таблиця 2

Залежність накопичення селену (IV) для кожного з варіантів аніоно- і катіонообмінної колонок

Тип колонки	Фон	Інтервал розгорнення потенціалу, В	Потенціал $AC_{Se(IV), B}^*$	Коефіцієнт концентрування Se (IV)
Hypersep IC-OH	0,1 М $HClO_4$	від 0,6 до 1,2	1,05	41,9
Hypersep IC-H		від 0,2 до -0,1	- 0,01	8,2

- $AC_{Se(IV), B}$ – аналітичний сигнал концентрації селену

Встановлено, що концентрування за допомогою аніонообмінної колонки типу Hypersep IC-OH проходить через максимум, залежність накопичення селену (IV) дорівнює 5, та дозволяє у декілька разів знизити величину мінімальної дослідницької концентрації селену (IV).

Після визначення фактору оптимальних умов виявлення селену (IV) та важких металів у фоновому розчині, а також залежності накопичення селену (IV), проводимо дослідження вмісту важких металів та селену (IV) у питній воді м. Одеси та Одеській області, результати наведено у (таблиці 3). Достовірність отриманих результатів доводили методом стандартних добавок.

Таблиця 3

Дослідження питної води на вміст важких металів та селену (IV)

Місце відбору проб	Cd мкг/л	Pb мкг/л	Cu мкг/л	Zn мкг/л	Se _(IV) мкг/л
СХП «Новопетрівське»	0,00083	0,0017	0,0103	0,133	0,54
Артез. 2 ст В. Фонтану	-	0,00175	0,00366	0,0896	0,28
ВАТ «Авангард – Д»	0,00566	0,0079	0,031	0,0806	0,729
ГДК	0,01	0,1	1,0	5,0	1,0

За результатами дослідження питної води в умовах м. Одеси та Одеської області встановлено, що вміст свинцю, міді, цинку кадмію не перевищує гранично допустимі межі, зокрема вміст кадмію у воді артезіанській м. Одеса 2 ст. В. Фонтану зовсім відсутнє, що свідчить про не спроможність елементу проходити крізь глибокі шари ґрунту, а накопичуватися в поверхневих його шарах. За результатами дослідження селену (IV) встановлено, що у більшості пробах питної води концентрація наближена до ГДК.

Висновки:

1. Незбалансованість і надмірне накопичення в організмі та навколишньому середовищі таких полютантів, як міді, свинцю, цинку, кадмію та селену (IV) призводить до розладу біохімічних та фізіологічних процесів на рівні від молекул до систем організму в цілому.
2. Оптимальні умови при виборі фоновому розчину для виявлення кадмію, свинцю, міді, цинку та селену (IV) найбільш сприятливі під час використання хлоридного фону (HClO_4), а найменш сприятливим фоновим розчином є сірчана та фосфорна кислоти.
3. Пробопідготовку питної води з метою накопичення селену (IV), а також усунення заважаючого впливу іонів металів доцільно проводити з використанням аніонообмінної колонки типу (Hypersep IC-OH); коефіцієнт накопичення селену (IV) досягає максимальної концентрації і дозволяє в декілька разів знизити можливі втрати елементу під час переводу селену (VI) в селен (IV).
4. Вміст важких металів та селену (IV), в умовах м. Одеси та Одеської області не перевищують ГДК.

Література

1. Анохин Ю.А., Израэль Ю.А. Системный анализ и имитационное математическое моделирование как методологическая основа определения допустимых нагрузок антропогенных загрязнений окружающей среды – региональный подход. В кн.: Всесторонний анализ окружающей среды. Труды советско – американского симпозиума, Л.: Гидрометеоиздат, 1975. – С. 68-82.
2. Гарифзянов А.Р., Будников Г.К., Торопова В.Ф., Гайнутдинова Д.Ф. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67. №1. С.3.

3. Y.C. Sun., J.Y. Yang. Simultaneous determination of arsenic (III, V), selenium (IV, VI) and antimony (III, V) in natural water by coprecipitation and neutron activation analysis. // *Anl. Chem. Acta.* – 1999. – 395. P. 293 – 300.

Макарихина И. В. Инверсионное вольтамперометрическое исследование селена и тяжелых металлов в водных объектах окружающей среды

Работа посвящена изучению инверсионного вольтамперометрическому исследованию селена и тяжелых металлов в водных объектах окружающей среды. Установлено, что фактор обнаружения кадмия, меди, цинка, свинца и селена наиболее высокий при использовании хлоридного фона. Концентрирование селена более активно проявляется при использовании анионообменной колонки. В исследуемых пробах питьевой воды не наблюдается превышения допустимых. Концентрации соединений селена, приближены к ПДК.

Ключевые слова: вольтамперометрия; анионообменная колонка; вода; тяжелые металлы; обнаружение.

I.V. Makarikhina. Inversion voltamperometric study of selenium and heavy metals in environmental water objects surrounding ambiances

The work is dedicated to the inversion voltamperometric study of selenium and heavy metals in environmental water objects. It is proved that factor of the finding cadmium, copper, zinc, lead and selenium is the highest when chlorides are used as the background. The concentration of selenium reveals itself more actively when Hypersep IC-OH rows are used. The test of drinking water under investigation does not reveal the excess of heavy metals. Selenium joining concentrations are approximate to the limit possible concentration (LPC).

Key words: voltamperometric; Hypersep IC-OH rows; water; heavy metals; finding.