

О.Б. Логинова, С.В. Темерев, И.В. Индюшкин

Химический мониторинг озерных систем степного Алтая*

O.B. Loginova, S.V. Temerev, I.V. Indyushkin

Chemical Monitoring of Lake Systems in the Steppe Altai

Для аналитического применения апробированы системы без органического растворителя: вода – антипирин – сульфосалициловая кислота, вода – антипирин – ацетилсалициловая кислота, вода – тиопирин – салициловая кислота. Системы позволили: 1) реализовать экологически безопасные с позиций «зеленой» химии методики концентрирования веществ, в том числе *in situ*; 2) унифицировать подготовку аналитических образцов поверхностных вод, взвесей, донных осадков, биоты; 3) комбинировать системы с инструментальными методами за счет детектирования аналитических сигналов в концентратах веществ оптическими методами. Такие способы концентрирования и детектирования аналитического сигнала веществ улучшили процедуру анализа и повысили достоверность химического мониторинга экосистем оз. Большое Яровое и нижней Кулунды.

Ключевые слова: расслаивающаяся система, органическая фаза, тяжелые металлы, экстракция.

Актуальность

Пиразолон-5, которые вначале позиционировались в науке как лекарственные формы (амидопирин или 1-фенил-2,3-диметил-4-диметиламино-пиразолон-5), в сочетании с твердыми органическими кислотами (нафталин-2-сульфо-кислота, сульфосалициловая) при смешении с водой (объект мониторинга) образуют не смешивающуюся с ней микрофазу (1–3 мл), ионную по структуре и органическую по составу. Эта микрофаза представляет собой полифункциональный гидратосольват протонированной соли пиразолон-5 (одно- или двухкислотного основания) и органической кислоты и используется при подготовке концентратов различных токсичных веществ из образца природного объекта. Фактически любые акцепторы электронов, формирующие ацидокомплексы, концентрируются в микрофазу. Микрофаза металлов (микроэлементов), как правило, прозрачна и может быть подвергнута полиэлементному анализу оптическим (эмиссионным), электрохимическим (вольтамперометрическим) или хроматографическим методами.

В настоящем исследовании выбраны нормируемые токсиканты водных экосистем, которые, с одной сто-

For analytical application the systems without an organic solvent are approved: water – antipyrine – sulfosalicylic acid; water – antipyrine – acetylsalicylic acid; water – tiopyrine – salicylic acid. Systems allowed: 1) to implement environmentally friendly products with «green» chemistry techniques for concentration of substances, including *in situ*; 2) to unify the preparation of analytical samples for surface water, suspended matter, sediments, biota; 3) to combine systems with instrumental methods due to detecting analytical signals in the concentrates of substances by electrochemical and optical methods. Such techniques of concentration and analytical signal detecting are improved the procedures of analysis and increase reliability of the chemical monitoring of ecosystems of the Lake Bolshoe Yarovoe and Nizhnaya Kulunda River.

Key words: stratifying system, organic phase, heavy metals, extraction.

роны, нормируются службами, а с другой – способны концентрироваться в процессе расслаивания систем вода – производное пиразолон-5 – твердая органическая кислота в гидратосольватный концентрат в виде ацидокомплексов. Из лабильных токсикантов выбраны нитрит-, фенолят- и арсенит-ионы, образующие при подкислении водного анализируемого раствора слабые кислоты [1]: фенол ($pK_a = 10,0$), азотистую ($pK_a = 3,29$), мышьяковистую ($pK_a = 9,23$). Из микроэлементов, нормируемых в водных экосистемах, выбраны ртуть, мышьяк, медь, свинец, кадмий и цинк. Дополнительно контролировали общее содержание железа и марганца. Ранее в работе [2] подтверждена эффективность извлечения ртути и селена системой вода – антипирин – сульфосалициловая кислота.

Методика эксперимента

Необходимые количества тиопирина для апробирования системы на практике синтезировали в Институте технической химии УрО РАН (с.н.с. к.х.н. Татьяна Дмитриевна Батуева). С 8 по 22 августа 2011 г. реализованы полевые исследования экосистемы горько-соленого оз. Ярового и нижнего течения р. Кулунды. Водные объекты выбраны как интересные

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 11-03-098001-р-Сибирь-а №01201169015).

в плане сравнительного анализа современных натурных данных с результатами изысканий 1997 г. [3].

Взяты 18 образцов донных осадков, более 20 образцов вод, взвесей в реке и озере, гидробионтов, почв и произрастающих на них растений.

Определение фенолов и нитритов в водах выполняли *фотометрически* после расслаивания системы вода – антипирин – сульфосалициловая кислота *in situ* и концентрирования аналитов в органическую фазу системы. Последняя отдельно использовалась для экстрагирования ртути (мышьяка) из донных осадков, почв, биоты на стадии подготовки образца к анализу. Кроме экстрагирования для подготовки одних и тех же параллельных образцов применяли традиционный способ кислотной минерализации в смеси серной, азотной и хлороводородной кислот. Экстракты

и минерализаты анализировали оптическим методом атомной абсорбции (Шимадзу АА 7000). Абсорбционное поглощение ртути и мышьяка регистрировали после гидридной атомизации, аналитический сигнал железа, марганца, меди, кадмия, свинца и цинка – после атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени с коррекцией фона.

Результаты и обсуждение

Молекулярная спектроскопия. Сравнительные результаты экстракционно-фотометрической методики с расслаиванием и рекомендуемой стандартом методики для Флюората 02-3М представлены в таблице 1. В качестве контрольной методики использовали экстракцию бутилацетатом с рекстракцией гидроксидом натрия (фирма «Люмэкс», Санкт-Петербург).

Таблица 1

Результаты определения фенолов в поверхностных водах

№ п/п	Место отбора образцов (количество образцов)	Содержание фенолов, мкг/л	
		Фотометрия, (СФ 46, $\lambda_{max} = 340$ нм)	Флуориметрия* (Флюорат)
Нижнее течение р. Кулунды			
1	1 км ниже автомобильного моста	20 ± 4	17 ± 7
2	Дельта р. Кулунды	27 ± 3	30 ± 5
Оз. Большое Яровое			
3	150 м западнее комбината	47 ± 5	42 ± 3
4	5 км восточнее комбината	27 ± 7	22 ± 7
5	5 км южнее комбината	30 ± 6	27 ± 8
6	8 км южнее комбината	42 ± 3	39 ± 3
	ПДКв.р.	1,0	1,0

Как следует из таблицы 1, экстракция в органическую фазу (ОФ) системы вода – антипирин – сульфосалициловая кислота позволяет концентрировать фенолы, концентрации которых повсеместно превышали нормируемый показатель для водоемов рыбохозяйственного назначения. Данная система

дает возможность количественно извлекать фенолы из исследованных горько-соленых вод. Нитрит-ионы также эффективно концентрируются в органическую фазу этой системы: степень извлечения (96,3 ± 0,3)% и коэффициент концентрирования (129 ± 5) [4].

Таблица 2

Сравнение результатов анализа нитритов

Образцы природных вод	С реактивом Грисса	Экстракционное концентрирование
	С, мг/л	
Соленая (оз. Б. Яровое)	1,76 ± 0,12	1,56 ± 0,11
Соленая (оз. Б. Яровое)	1,62 ± 0,08	1,67 ± 0,05
Соленая (оз. Б. Яровое)	1,99 ± 0,10	1,70 ± 0,12
р. Кулунда	0,47 ± 0,02	0,45 ± 0,03
Дельта р. Кулунды	1,37 ± 0,10	1,55 ± 0,09

Интервал линейности градуировочного графика ($A = 0,00 + 0,0253 C$ [мкг/мл], $r = 0,9978$) с учетом водной (объект анализа) и органической фаз составлял 0,20–3,00 мкг/мл. Так как кислотность водной фазы находится в пределах рН = 2,00, то для повышения

чувствительности определения нитритов для удаления избытка протонов в ОФ добавляли ацетат натрия и тем самым доводили рН концентрата до 5,00. Эта величина оптимальна для азосочетания реагента (антипирина) и нитрита. Как следует из таблицы 2, сравнительный

статистический анализ результатов обеих методик удовлетворял t-критерию значимости, а концентрации не превышали нормируемый показатель 3 мг/л по нитрит-ионам.

Антипирин, его производные и органические сульфокислоты применяют в аналитической химии для фотометрии неорганических катионов, анионных форм азота (реактив Грисса), оценки фенольного индекса поверхностных вод в результате образования индофенолов (антипириновых красителей $\lambda_{\max} = 510$ нм). Особенность предлагаемого кафедрой аналитической химии комплекса методик количественного извлечения и определения неорганических и органических веществ состоит в прямой, непосредственной регистрации аналитического сигнала вещества в органической фазе концентрата оптическими и электрохимическими методами, тем самым повышается информативность аналитической процедуры за счет исключения обычных в таких случаях стадий реэкстракции или обработки экстракта.

Атомно-абсорбционная спектроскопия

Результаты анализа приготовленных экстрактов (табл. 3) образцов донных отложений позволили установить, что ртуть содержалась в образцах донных отложений оз. Большое Яровое в интервале варьирования (0,10–0,31) мкг/г, что на порядок превышает по

величинам фоновые уровни для незагрязненных почв мира. Консервативные компоненты озера в 90-х гг. прошлого века [3] имели тот же порядок величин. Удовлетворительное соответствие содержания ртути в экстрактах и кислотных минерализатах донных отложений свидетельствует о неорганических (сульфидных) формах залегания ртути в осадках озера. В речных осадках ртуть присутствовала в количествах 0,20–0,30 мкг/г. Причем речные растения не накапливали металл в своих тканях. Высокие содержания ртути в поровых водах (табл. 3) в подвижных обменных формах вызывают ее накопление в биологических образцах озера с возрастом. Так, экстракты из науплий первой генерации концентрировали ртуть до 1,40 мкг/г сырой массы, а рачки-бокоплавцы Артемия накапливали вблизи «Алтайхимпрома» до 6,0 мкгHg/г сырой массы. Как науплии, так и рачки по своей природе – активные фильтраторы поровых вод и фактически очищают рапу озера от ртути и мышьяка (3,02–15,2 мкг/г донного осадка). Анализ грунта, взятого на территории завода, в настоящее время не работающего, показал содержание ртути около 0,20 мкг/г, а исследование растений, произрастающих на этих грунтах, не выявило увеличение удельных содержаний, а значит, процесса накопления токсиканта на границе почва – растение.

Таблица 3

Содержание Hg в донных отложениях и поровых водах оз. Б. Яровое

№	Маркировка образцов	Содержание Hg в донных отложениях, мкг/г	$\langle \text{Hg} \rangle \pm E_r$ для донных отложений, мкг/г	Содержание Hg в поровых водах, мкг/мл	$\langle \text{Hg} \rangle \pm E_r$ для поровых вод, мкг/мл
1	1Д1	0,315	0,29±0,06	0,13776	0,1327 ±0,0001
2	1Д2	0,289		0,11880	
3	1Д3	0,268		0,14208	
4	4Д1	0,230	0,202±0,034	0,11040	0,06984±0,0015
5	4Д2	0,145		0,09888	
6	4Д3	0,231		0,00024	
7	8Д1	0,1145	0,144±0,001	Менее 0,0002	Менее ±0,00002
8	8Д2	0,188		Менее 0,0002	
9	8Д3	0,129		Менее 0,0002	
10	3Д1	0,225	0,213±0,001	0,11040	0,13560±0,0006
11	3Д2	0,182		0,17904	
12	3Д3	0,233		0,11736	
Содержание ртути в незагрязненном объекте		0,03 мкг/г		0,04 нг/мл	

Таким образом, исследования подтвердили присутствие химического загрязнения ртутью экосистем озера, но в донных отложениях ртуть присутствует в неорганической, вероятно сульфидной форме, причем высокие содержания окисленных и, главное, восстановленных форм серы служат благоприятным

депонирующим ртуть фактором. Следует отметить формирование высоких концентраций в первую очередь цинка (0,04–2,3 мкг/мл) и кадмия (0,01–0,30 мкг/мл), во вторую очередь свинца (0,003–0,350 мкг/мл) и меди (0,01–0,35 мкг/мл) в поровых водах донных осадков озера.

Показана практическая целесообразность использования тиопирина для извлечения халькофильных элементов на примере меди, свинца, кадмия и цинка. Результаты практического применения экстракции в органическую фазу системы вода – тиопирин – салициловая кислота представлены в статье [5] с электрохимическим способом определения цинка, кадмия, свинца и меди.

Методом «введено–найдено» исследована система вода – расплав ацетилсалицилата антипириния для извлечения ртути (II) из кислых водных растворов. Расплав обеспечивал количественное извлечение ртути (II). Атомно-абсорбционным методом на модельных системах [6] определена степень извлечения ртути (II) – $(98 \pm 4)\%$.

Легкоплавкий расплав ацетилсалицилата антипириния обладает большей гидрофобностью, чем сульфосалицилат антипириния, и перспективен для извлечения ртути и ртутеподобных элементов из твердых природных объектов не только для аналитических, но и для препаративных целей. Для экстрагирования неорганических форм мышьяка органическая фаза системы применялась впервые. Результаты исследований представляются оригинальными, они позволили объективно оценить эколого-химическое состояние экосистемы горько-соленого озера. Впервые показана практическая целесообразность использования тиопирина и салициловой кислоты для извлечения халькофильных элементов на примере меди, свинца, кадмия и цинка.

Заключение

Использование современной аналитической химией дорогостоящих твердых модифицированных сорбентов, специальных импрегнированных (модифицированных) фильтров, разовых картриджей, специальных колонок и патронов направлено на извлечение ананта из природных вод. Для концентрирования токсикантов необходимо знать удельную поверх-

ность твердого сорбента, которая не всегда известна и зависит от типа сорбента, а также предыстории его получения. Для достижения оптимальных концентраций ананта очень часто нужно использовать большие объемы природных вод, иногда соблюдать особые условия подготовки проб для последующего анализа (температурный и временной режимы), добавляя консерванты для стабилизации химических показателей. Применение расслаивающихся систем на основе производных пиразолона расширяет возможности жидкостной экстракции токсикантов из сложных природных объектов, позволяет исключить токсичный и огнеопасный органический растворитель и удовлетворяет требованиям «зеленой» химии. Интерес современной науки к тиопирину и антипирину связан с тем, что это недорогая альтернатива ионным жидкостям. Ионные жидкости в России не производятся и весьма дороги для использования в массовых анализах. Разработанные системы показали свою эффективность в химическом мониторинге экосистем степного Алтая.

Решающими преимуществами реализуемых методик экстракционной пробоподготовки с применением систем вода – производное пиразолона – твердая органическая кислота являются простота, существенно более низкая стоимость в сравнении с ионными жидкостями (low temperature ionic liquids) и соответствие методик требованиям «зеленой» химии. В практическом отношении использование систем с производными пиразолона без органического растворителя вода – антипирин (тиопирин) – сульфосалициловая (салициловая) кислота позволит повысить представительность аналитических данных химического мониторинга природных систем, снизить стоимость подготовки проб к анализу, улучшить безопасность процедуры подготовки аналитических образцов, повысить информативность и достоверность комплексных экологических оценок.

Библиографический список

1. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – 6-е изд., перераб. и доп. – М., 1989.
2. Темерев С.В., Архипов И.А., Пузанов А.В. Неорганические формы ртути и селена в почвах и растениях в области влияния Акташского рудника // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – №17.
3. Темерев С.В., Галахов В.П., Эйрих А.Н., Серых Т.Г. Особенности формирования химического состава снегового стока в бессточной области Обь-Иртышского междуречья // Химия в интересах устойчивого развития. – 2002. – Т. 10.
4. Носкова В.В., Темерев С.В. Применение расслаивающейся системы вода – антипирин – сульфосалициловая кислота в химическом мониторинге нитрит-ионов // Известия АлтГУ. – 2011. – №3/2(71).
5. Логинова О.Б., Темерев С.В. Применение новых расслаивающихся систем с производными пиразолона для извлечения и определения ионов меди, свинца, кадмия и цинка из водных растворов // Известия АлтГУ. – 2011. – №3/1(71).
6. Шпенглер А.А., Темерев С.В. Распределение ртути (II) в системе вода – антипирин – ацетилсалициловая кислота // Известия АлтГУ. – 2011. – №3/2(71).