

УДК 543.545.2:502.6:556.5.

АНАЛИЗ ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Ябловская П.Е.

ФГАОУ ВПО «Научно-исследовательский институт прикладной экологии Севера Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова», Якутск, e-mail: paraskovja2011@mail.ru

В статье приведены результаты внедрения методик М 03-08-2011 и ПНД Ф 16.1:2:2.3:2.2.69-10 (ГК «ЛЮМЭКС») по определению водорастворимых форм катионов и анионов в почвах и грунтах. Метод капиллярного электрофореза на сегодняшний день позволяет эффективно, быстро и относительно недорого решать задачи экологического мониторинга почв с определением расширенного катионно-анионного состава почвенных вытяжек.

Ключевые слова: почва, грунт, водная вытяжка, катионы, анионы, капиллярный электрофорез, титриметрия

THE ANALYSIS OF WATER OBJECTS OF THE ENVIRONMENT BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

Yablovskaya P.E.

Scientific research institute of applied ecology of the North of North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk, e-mail: paraskovja2011@mail.ru

The article contains of results of introduction of methods M 03-08-2011 and PND F 16.1:2:2.3:2.2.69-10 (GC «Lumex») by definition of water soluble forms of cations and anions in soils. Method of capillary electrophoresis to date allows effective, is quick and relatively low priced solve the problems of environmental monitoring of soil with the definition of the extended cation-anion composition of extract of soils .

Keywords: soil, water extract, the cations, anions, capillary electrophoresis, titrimetry

Актуальным в настоящее время является анализ сложных объектов окружающей среды: смесей органических веществ, в том числе биологического происхождения. Традиционными методами анализа ионного состава растворов являются титриметрия, фотометрия, ионная хроматография. В настоящее время для анализа объектов окружающей среды широкое применение получил новый экспрессный, простой и надежный метод – капиллярный электрофорез (далее КЭ). По сравнению с методами ионной хроматографии, потенциометрии или титрования, метод капиллярного электрофореза показал свою высокую эффективность при определении ионного состава питьевых, природных и сточных вод. В 2011 г. ГК «ЛЮМЭКС» (г. Санкт-Петербург) в практику химического анализа введено определение ионного состава водных вытяжек почв и грунтов, пока еще не получившее широкого применения в почвенно-геохимических и агрохимических исследованиях.

Целью работы является внедрение методики определения водорастворимых форм катионов и анионов в почвах и грунтах, и сравнение полученных результатов водных вытяжек почв двумя методами: титриметрии и КЭ.

Материалы и методы исследования

В 2012 году в лаборатории физико-химических методов анализа НИИПЭС СВФУ им. М.К. Аммосо-

ва (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.517741) были проведены методические работы по внедрению методики М 03-08-2011 «Определение массовой доли водорастворимых форм катионов аммония, калия, натрия, магния, кальция в почвах, грунтах (в том числе тепличных), глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле и донных отложениях» и ПНД Ф 16.1:2:2.3:2.2.69-10 «Определение массовой доли водорастворимых форм неорганических и органических анионов в почвах, грунтах (в том числе тепличных), глинах, торфе, осадках сточных вод, активном иле и донных отложениях». Всего было проанализировано 22 пробы почв со сложным вещественным составом:

10 образцов с высоким содержанием органического вещества,

12 проб с различным содержанием карбонатов.

Все пробы проанализированы в трех кратной повторности методом капиллярного электрофореза на «Капель-105М ЛЮМЭКС» и традиционными в агрохимии методами: ГОСТ 26424-85 «Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке», ГОСТ 26425-85 « Методы определения иона хлорида в водной вытяжке», ГОСТ 26426-85 «Методы определения иона сульфата в водной вытяжке», ГОСТ 26427-85 «Метод определения натрия и калия в водной вытяжке», ГОСТ 26428-85 « Методы определения кальция и магния в водной вытяжке».

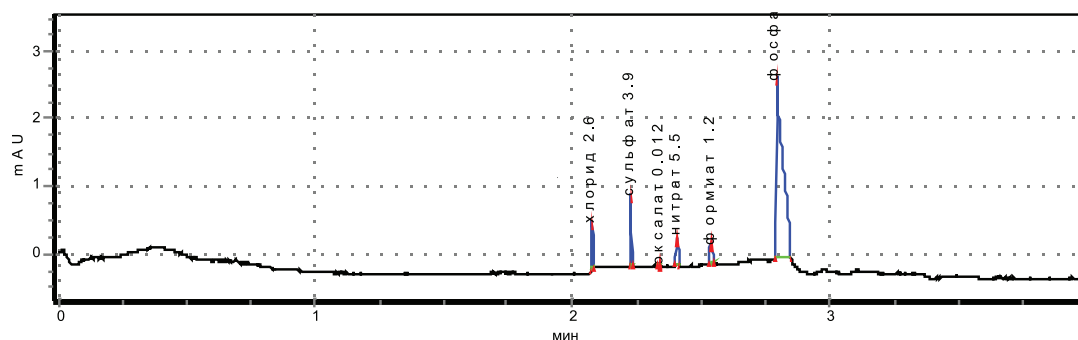
Для контроля правильности двумя выше названными методами проанализирован стандартный образец (СО) состава засоленной почвы САЗП-98 СО № 39804 (ГНУ Всероссийский Научно-Исследовательский Институт Агрохимии имени Д.Н. Прянишникова.) СО предназначен для контроля погрешностей методик выполнения измерений, применяемых при определении состава почв, для контроля метрологи-

ческих характеристик при проведении средств измерений.

Результаты исследования и их обсуждение

Капиллярный электрофорез – это новый высокоэффективный метод разделения и анализа компонентов сложных смесей. В основе капиллярного электрофореза лежат электрокинетические явления – электромиграция ионов и других заряженных частиц и электроосмос. При анализе методом КЭ пробу небольшого объема вво-

дят в кварцевый капилляр, заполненный электролитом. К капилляру прикладывают напряжение от 10 до 30 кВ. Под действием электрического поля компоненты пробы начинают двигаться с разной скоростью, зависящей от их структуры, заряда и молекулярной массы, и, соответственно в разное время достигают детектора. Полученный и записанный сигнал представляет собой последовательность пиков по которым, как и в хроматограмме, можно идентифицировать и количественно определить конкретное соединение (рисунок).



Буфер	10мМ хроматный буфер 30мМ диэтаноламин 3 мМ ЦТАОН
Проба	Суглинистая почва (5 г.) Экстрагент- дистиллированная вода (25 мл)
Капилляр	L эфф/ L общ = 50/60 см, ID= 75 мкм
Ввод пробы	30 мбар*5 с
Напряжение	- 25 кВ
Детектирование	374 нм, косвенное
Температура	+20° С

Найдено в пробе, мг/кг: хлорид-2,6 сульфат-3,9 оксалат-0,012 нитрат-5,5 формиат-1,2 фосфат-34.

Электрофореграмма водной вытяжки

Водная методика определения анионов была адаптирована для анализа почв, глин, торфа, грунтов, осадков сточных вод, донных отложений, активного ила. С учетом состава данных типов проб, оптимизированы условия разделения, что позволило ввести список определяемых компонентов не только неорганические анионы (хлориды, сульфаты, нитраты, фториды, фосфаты), но и остатки органических кислот (оксалаты, формиаты, ацетаты).

Для перевода анионов из почвы в раствор предложена водная вытяжка в течение 30 минут при соотношении навески пробы и воды 1:5. При определении анионов в водных вытяжках почв (в том числе водных объектах) в фоновый электролит вводят непрозрачное в УФ-области вещество (оксид хрома) для косвенного фотометрического детектирования. Диапазон измеряемых значений массовой доли анионов и катионов составляет 1-20000 мг/кг (млн).

Методом капиллярного электрофореза определили тринадцать показателей, из них:

- основные катионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и NH_4^+ ;
- неорганические анионы: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- ;
- органические анионы: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, HCO_2^- , CH_3COO^- .

Титриметрическим методом последовательно определили всего восемь показателей – это четыре основных катиона и анионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ + K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- .

Сопоставимость результатов методом капиллярного электрофореза и титриметрии представлена в табл. 1 и 2 на примере пяти образцов. Из определенных катионов и анионов корректное сравнение можно провести только по кальцию, магнию, сульфатам и хлоридам. Содержания натрия и калия сравнению не подлежат т.к. при титриметрии результаты получают расчетным путем с определением суммы Na^+ + K^+ .

Таблица 1

Пример сравнения результатов определения катионов разными методами анализа, г/кг

№ лаб.	№ полевой	Капиллярный электрофорез					Титриметрия		
		Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺
312	P-1-Л-12, A ₀ A ₁	125,0	23,0	31,5	19,0	6,5	100,0	25,6	97,3
313	P-1-Л-12, В	125,0	28,0	15,0	7,5	2,0	100,0	25,6	107,5
314	P-2-Л 12, A ₀ A ₁	192,5	41,0	13,5	12,5	5,5	150,0	30,5	319,0
315	P-2-Л-12, В	115,0	17,5	18,0	3,4	2,5	83,3	30,5	186,0
316	P-3-Л-12, A ₀ A ₁ 6(7)-11(14)	480,0	130,0	15,0	36,5	–	166,6	40,6	310,0

Таблица 2

Пример сравнения результатов определения анионов разными методами анализа, г/кг

№ лаб.	Номер полевой	Капиллярный электрофорез							Титриметрия				
		Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	F ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	CH ₃ COO ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HCO ₃ ⁻
312	P-1-Л-12, A ₀ A ₁	30,5	28,0	–	2,60*	1,0	0,1*	–	–	88,7	104,0	120,0	–
313	P-1-Л-12, В	7,5	1,0	–	28,5	0,2	–	–	–	94,6	48,0*	150,0	–
314	P-2-Л 12, A ₀ A ₁	2,0	3,0	–	55	–	–	–	–	94,6	96,0	210,0	–
315	P-2-Л-12, В	12,5	6,5	300	10,5	–	–	–	–	94,6	48,0	135,0	–
316	P-3-Л-12, A ₀ A ₁ 6(7)-11(14)	150	46	435	140	2,9	4,5	–	–	289,9	96,0	450,0	–

При анализе двух методов установили, что методом КЭ лучше определять катионы магния и кальция, так как диапазон измерений охватывает широкий интервал определяемых компонентов. Например, диапазон измерения кальция при капиллярном электрофорезе от 2 до 20000 мг/кг, а диапазон измерений кальция титриметрическим методом, от 234,0 до 390,0 мг/кг. Такая же картина наблюдается и при анализе анионов: диапазон измерения хлорида и сульфата КЭ охватывает более широкий интервал, чем при анализе титриметрическим методом.

Из полученных данных видно, что во всех двадцати двух пробах наблюдается наибольшее содержание нитрат-ионов, наименьшее – фторид. Оксалат-ион наблюдается десяти пробах, формиат-ион в пяти и ацетат-ион только в одной пробе.

Титриметрическим методом определены карбонат, бикарбонат, сульфат и хлорид анионы. Наибольшая концентрация наблю-

дается по карбонат-иону, а бикарбонат содержится только в одной пробе.

Таким образом, в результате сравнительного анализа видно, что методом КЭ кроме кальция, магния, натрия, калия определяется еще и катион аммония. Следовательно, спектр определяемых показателей при КЭ шире, чем при титриметрии. При этом при минимальном статистическом обчете результаты анализа на содержание Ca²⁺ и Mg²⁺ практически сопоставимы.

В результате определения анионов разными методами анализа выявлено, что метод КЭ по сравнению с титрованием показывает низкие средние минимальные значения.

Для определения контроля правильности выполненного анализа проанализировано стандартный образец САЗП-98 СОС № 39804 двумя методами КЭ и титриметрии. В табл. 3 приведены результаты химического анализа стандартного образца. В ходе анализа видно, что результаты определения сопоставимы.

Таблица 3

Результаты химического анализа стандартного образца СОС № 39804

Дата	Показатель	Капиллярный электрофорез		Титриметрия
		мг/кг	ммоль/100 г	ммоль/100 г
24.08.2012	Бикарбонаты	–	–	0,75
	хлориды	14,9	0,21	0,20
	сульфаты	1500,0	15,6	12,2
23.08.2012	Калий	2,34	0,03	–
	натрий	487,6	10,6	10,4
	кальций	69,7	1,74	1,75
	магний	19,6	0,81	1,00

В ходе реализации методики определения водорастворимых форм катионов и анионов в почвах и грунтах (М 03-08-2011 и ПНД Ф 16.1:2.2.3:2.2.69-10) были проведены процедуры оперативного контроля

правильности результатов. В табл. 4 представлены результаты оперативного контроля КЭ. В табл. 5 представлены результаты оперативного контроля титриметрическим методом

Таблица 4

Оперативный контроль правильности для капиллярного электрофореза

Показатель	X_1	X_2	Δ	$ X_1 - X_2 $	$X_{cp} \cdot 0,01 \cdot \Delta$	Если условие $ X_1 - X_2 \leq X_{cp} \cdot 0,01 \cdot \Delta$
калий	0,036	0,03	22	0,006	0,007	Приемлем
натрий	12,2	10,6	15	1,6	1,7	Приемлем
кальций	1,56	1,74	25	0,18	0,41	Приемлем
магний	0,9	0,81	20	0,09	0,17	Приемлем
хлорид	0,20	0,21	25	0,01	0,05	Приемлем
сульфат	13,9	15,6	18	1,7	2,7	Приемлем

X_1 – аттестованное значение стандартного образца, ммоль/100 г;

X_2 – оперативное значение, ммоль/100 г;

Δ – точность.

Таблица 5

Оперативный контроль правильности для титриметрического анализа

Показатель	X_1	X_2	Δ	$ X_1 - X_2 $	$X_{cp} \cdot 0,01 \cdot \Delta$	Если условие $ X_1 - X_2 \leq X_{cp} \cdot 0,01 \cdot \Delta$
натрий	12,2	10,4	1,8	1,8	1,8	Приемлем
кальций	1,56	1,75	0,19	0,19	0,22	Приемлем
магний	0,9	1,00	0,1	0,1	0,2	Приемлем
хлориды	0,20	0,20	0,0	0,0	0,05	Приемлем
сульфаты	13,9	12,2	1,7	1,7	2,4	Приемлем
бикарбонаты	0,75	0,66	0,09	0,09	0,21	Приемлем

X_1 – аттестованное значение стандартного образца, ммоль/100 г;

X_2 – оперативное значение, ммоль/100 г;

Δ – точность.

С помощью оперативного контроля доказано, что результаты определения методов капиллярного электрофореза и титриметрии приемлемы.

Выводы. Явным преимуществом метода КЭ является возможность одновременно определения всех ионов в ходе одного анализа, что недоступно фотометрическим и титриметрическим методам. Разрешающая способность КЭ превосходит известные хроматографические методы.

Малый расход реактивов (микролитры), низкая стоимость кварцевого капилляра (в сравнении хроматографическими колонками) и несложная пробоподготовка (фильтрование и дегазирование) делают

стоимость анализа значительно ниже по сравнению со многими другими методами.

Таким образом, метод капиллярного электрофореза представляет собой универсальный метод, позволяющий эффективно, быстро и относительно недорого решать задачи экологического мониторинга.

Список литературы

1. Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «КАПЕЛЬ». – СПб: ООО «Веда», 2006. – 212 с.
2. Полякова Е.В., Шуваева О.В., Полянская Е.М. // Аналитика и контроль – 2005(9). – С. 70-73.
3. Золотов Ю.А., Дорохова Е.Н., Фадеева В.И. и др. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа / Под ред. Ю.А. Золотова. 2-е изд. – М.: Высшая школа, 2002. – С. 494.