

УДК 621.039.647: 546.212

© В. П. Андреев, Е. Д. Макарова

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ПРИРОДНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОИНЖЕКЦИОННОГО АНАЛИЗА

На примере модельных растворов, приготовленных разбавлением торфогуминового экстракта, показана возможность определения комплексообразующей способности природных вод методом электроинжекционного анализа.

Одной из важных характеристик природных вод является комплексообразующая способность (КС) — интегральный показатель, отражающий общее содержание органических и неорганических лигандов природного и антропогенного происхождения, способных связывать тяжелые металлы [1, 2]. Величину КС определяют в основном титрованием проб воды растворами металлов (чаще всего  $\text{Cu(II)}$ ) с инструментальным детектированием, например методами инверсионной вольтамперометрии, потенциометрии с ионоселективными электродами и т. п.

Потенциальная возможность применения электроинжекционного анализа (ЭИА) для определения КС следует из самого принципа этого метода, основанного на встречном движении в приложенном электрическом поле разноименно заряженных аналита (М) и реагента (R), вводимых с разных концов капилляра и образующих в момент встречи прочный комплекс MR, поглощающий свет при заданной длине волны и в свою очередь движущийся в капилляре под действием электрического поля или электроосмоса (в зависимости от величины заряда) [3, 4]. В момент прохождения продукта реакции MR мимо детектора осуществляется фотометрическое детектирование, позволяющее по величине сигнала определить концентрацию аналита. Применимость ЭИА в аналитических целях и, в частности для трилонометрического определения меди, была показана в работе [5]. Совершенно очевидно, что если до инъекции аналита (ионов меди) в анодный конец капилляра ввести дозированный объем пробы, в состав которой входят лиганды L, образующие прочные и/или малоподвижные комплексы ML с ионами аналита ( $K_{ML} \gg K_{MR}$  и/или  $u_{ML} \ll u_M$ , где  $K_i$  — константы устойчивости,  $u_i$  — подвижности соответствующих компонентов), то часть последних окажется в связанном состоянии. В результате этого амплитуда и/или площадь пика продукта реакции MR уменьшатся по сравнению с регистрируемыми в отсутствие исследуемой пробы. Та-

ким образом, зная объем пробы, легко рассчитать КС.

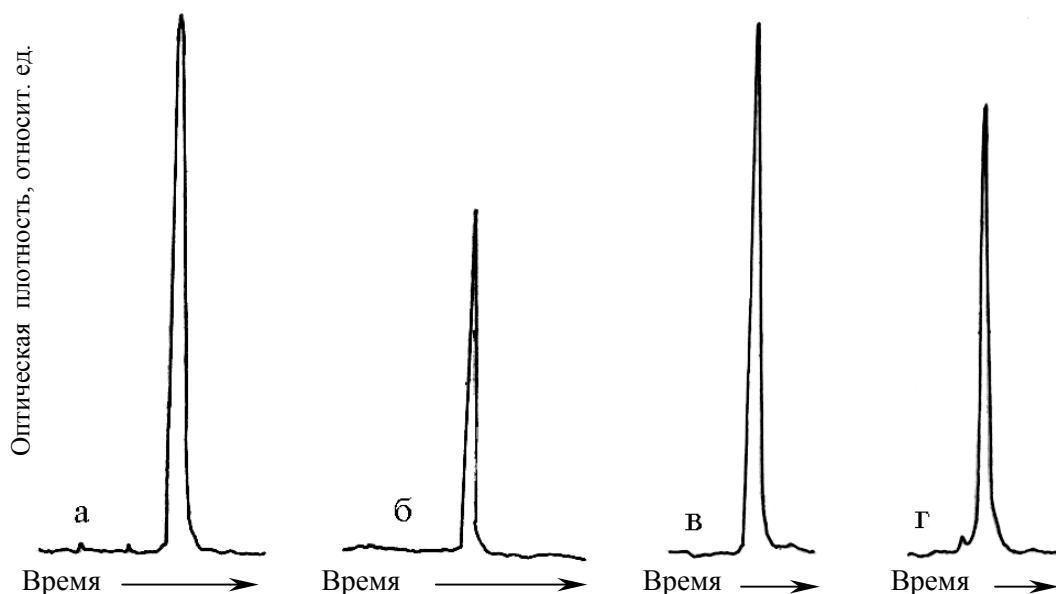
Целью работы являлась оценка возможности определения КС методом ЭИА; критериями при этом служили чувствительность, простота и продолжительность измерений.

Эксперименты были выполнены на лабораторном макете анализатора; фотометрическое детектирование проводили при длине волны 254 нм; электрофореграммы регистрировали с помощью самописца Н 307/1.

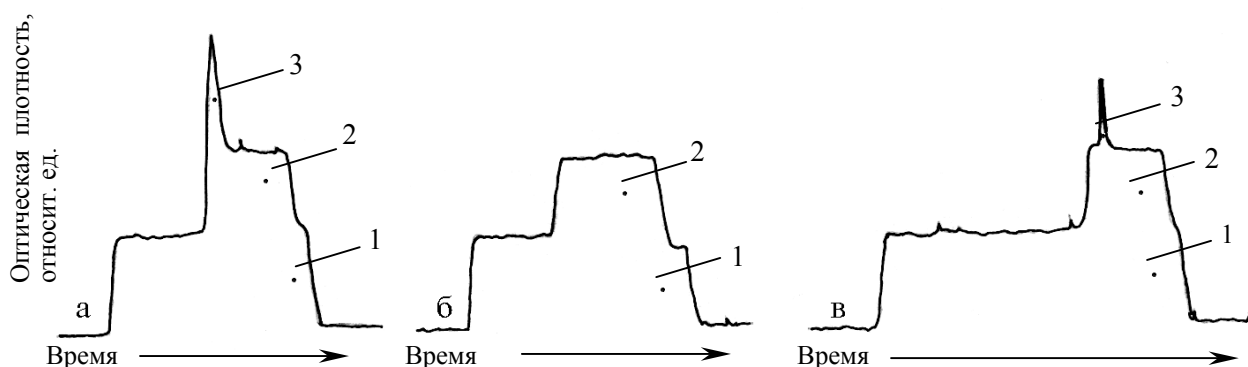
Напряжение при инъекции и рабочее напряжение были одинаковы и равны 8 кВ. Исследование проводили в кварцевом капилляре с внутренним диаметром 100 мкм; расстояние от катодного конца капилляра до детектора составляло 13.4 см при общей длине капилляра — 34.8 см.

Тестирующим аналитом являлись растворы сульфата меди, реагентом — 0.001 М раствор трилона Б. В качестве модельных применяли  $5 \times 10^{-6}$  М раствор трилона Б (модель пробы с лигандами антропогенного происхождения) и растворы торфогуминового экстракта в разбавлении (1:500) и (1:1000) (модель лигандов природного происхождения). При выборе концентраций модельных растворов руководствовались имеющимися в литературе данными о значениях КС, определенных экспериментально для различных рек России и СНГ, и о содержании гуминовых веществ в пресных поверхностных водах [1, 2]. (Именно гуминовые и фульвокислоты вносят основной вклад в величину КС в этом случае). Все растворы (модельные, реагента и аналита) готовили на фоне 0.02 М ацетатного буфера (рН 5.0).

В связи с отсутствием в данном макете устройства для гидростатического ввода исследуемой пробой заполняли весь капилляр (под давлением). Такой способ заполнения препятствует точному определению величины КС исследуемых проб, но позволяет оценить чувствительность метода в целом.



**Рис. 1.** Пики продуктов реакции между реагентом и тестирующим анализом, полученные в референтной системе (а) и в модельных растворах (б–г) при разных составах исследуемых проб: б —  $5 \times 10^{-6}$  М раствор трилона Б; в, г — торфогуминовый экстракт в разбавлениях (1:1000) и (1:500) соответственно.  $C_{Cu} = 1 \times 10^{-5}$  М. Время инъекции анализа: 2.9 мин (а, б) и 3.0 мин (в, г)



**Рис. 2.** Электрофореграммы, полученные в присутствии маркеров в референтной системе (а) и в модельных растворах торфогуминового экстракта в разбавлении (1:500) (б, в).  $C_{Cu} = 2.5 \times 10^{-6}$  М; время инъекции анализа: 3.0 мин (а, б) и 4.9 мин (в). 1 — пик ацетона; 2 — пик трилоната меди; 3 — пик продукта реакции между тестирующим анализом и реагентом

Из полученных результатов следует (рис. 1), что ЭИА является простым и чувствительным методом определения КС. Время определения в изученных условиях составляет 10–15 мин. но может быть значительно сокращено с помощью увеличения рабочего напряжения или уменьшения общей длины капилляра.

Необходимо отметить, что при высоких значениях КС (или завышенном объеме исследуемых проб) пики на электрофореграмме не наблюдаются,

поэтому для определения минимальной длительности эксперимента в растворы реагента и тестирующего металла целесообразно вводить маркеры, позволяющие фиксировать моменты прохождения фронтов реагента и электроосмотического потока мимо детектора. В качестве таких маркеров применяли  $1 \times 10^{-4}$  М трионат меди и 0.3 % ацетон, добавляемые к растворам реагента и меди соответственно (приведены конечные значения концентраций).

Электрофореграммы, полученные с использованием маркеров в референтной системе при полном поглощении тестирующего аналита пробой и при оптимальных условиях, приведены на рис. 2 (а, б и в соответственно). Следует указать также, что присутствие маркеров позволяет следить за сохранением постоянства электрофоретических параметров в ходе экспериментов и своевременно регистрировать их изменение при изменении состояния поверхности капилляра вследствие возможной адсорбции компонентов исследуемых проб.

Применение различных тестирующих металлов ( $M_i$ ) и специализированных наборов реагентов ( $R_j$ ), образующих при взаимодействии друг с другом комплексы  $M_iR_j$ , различающиеся по величинам констант устойчивости, позволит дифференцированно определять КС различных групп лигандов по отношению к различным тяжелым металлам, т.е. обеспечит корректную интерпретацию этого показателя с позиций экотоксикологии и возможность его применения при изучении процессов миграции тяжелых металлов и их способности к биоаккумуляции.

Кроме того, ЭИА, проводимый по рассмотренной выше схеме, может быть применен для тестирования почв (почвенных растворов, экстрактов и водных вытяжек) при определении уровня загрязнения тяжелыми металлами, при диагностике дос-

тупности питательных микроэлементов, а также при оценке сорбционной или комплексообразующей способности различных компонентов почвы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 270 с.
2. Едигарова И.А., Красюков В.Н., Лапин И.А., Никаноров А.М. // Водные ресурсы. 1989. № 4. С. 122–129
3. Andreev V.P., Plyina N.B., Lebedeva E.V., Kamenev A.G., Popov N.S. // J. Chromatogr. A., 1997. V. 772. P. 115–127.
4. Андреев В.П. // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54, № 7. С. 769–776.
5. Андреев В.П., Ильина Н.Б. // Научное приборостроение. 1997. Т. 7, № 4. С. 100–102.

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

Материал поступил в редакцию 15.06.2000.

### DETERMINATION OF COMPLEXING ABILITY OF NATURAL WATERS BY ELECTROINJECTION ANALYSIS

V. P. Andreev, E. D. Makarova

*Institute for Analytical Instrumentation, Saint-Petersburg*

The possibility to determine the complexing ability of natural waters by electroinjection analysis has been demonstrated with diluted peat extract solutions.