

### ЯКІСНЕ ЕКСТРАКЦІЙНО-ХРОМАТОГРАФІЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ АРСЕНУ В БІОЛОГІЧНОМУ МАТЕРІАЛІ З КОНЦЕНТРУВАННЯМ МЕТОДОМ МОКРОЇ МІНЕРАЛІЗАЦІЇ

<sup>1</sup>Черкаське обласне бюро судово-медичної експертизи

18009, м. Черкаси, вул. Грузиненка, 11

<sup>2</sup>Черкаський національний університет

імені Богдана Хмельницького

18000, м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

*Розроблений новий, доступний, чутливий і специфічний екстракційно-хроматографічний метод виділення арсену у вигляді арсен(III) йодиду і якісного виявлення арсену в біологічному матеріалі після мінералізації сумішшю кислот.*

*Разработан новый, доступный, чувствительный и специфический экстракционно-хроматографический метод выделения арсена в виде арсен(III) йодида и качественного обнаружения арсена в биологическом материале после минерализации смесью кислот.*

*The new accessible, responsive and specific extractional-chromatographic method of excretion of Arsenic in the form of iodide of arsenic(III) and qualitative detection of Arsenic in biological material after mineralization by an intermixture of acids designed.*

**Ключові слова:** арсен, метод мокрої мінералізації (озоління), біологічний матеріал, чутливий, специфічний, екстракційно-хроматографічне визначення, хроматограма, домішки, екстрагування, кваліфікація реактиву.

Відомо, що хвороби, викликані токсичною дією речовини, яка знаходиться в організмі в дуже малих кількостях, знала людина ще з античних часів. До сполук арсену з давніх часів існував двоякий підхід. Їх розглядали як сильні отрути і як речовини, які мають цілющі тонізуючі властивості. Тому у XVIII ст. у медичну практику було введено вживання розчину натрій дигідрогенарсенату(III) з масовою часткою розчиненої речовини  $\text{NaH}_2\text{AsO}_3$  1% як загальноукріплюючий і тонізуючий засіб [1]. Як видно, цей хімічний елемент, якщо міститься у тканинах організму в мікрокількостях, то корисний і здатний проявляти певну токсичну дію за умов великих концентрацій його.

На початку XX ст. вперше були синтезовані органічні сполуки арсену і продемонстрований їх терапевтичний ефект при трипаносомозі. Невдовзі було синтезовано сальварсан і неосальварсан, які явились справжньою революцією в лікуванні сифілісу та інших тяжких захворювань людей.

Нині відомо, що арсен посідає особливе місце серед токсичних елементів, його середнє добове надходження в організм людини з водою і їжею дуже близьке до максимальної добової норми (0,025–0,33 і 0,05 мг на 1 кг маси тіла відповідно [2]. Арсенідефіцит у людини недоказаний. Летальна доза арсену  $\text{LD}_{50}$  дорівнює 12 мг/кг. Гранично допустима концентрація (ГДК) арсену у природній прісній воді становить 0,03 мг/дм<sup>3</sup> [3].

Основними напрямками, в яких досліджуються властивості сполук арсену нині, є вивчення форм знаходження арсену у природних об'єктах (водах, ґрунтах, повітрі); по-друге, розробка і розвиток біологічних методів дослідження наявності арсену і, по-третє, визначення арсену в біологічних матеріалах

Шляхи надходження арсену і його сполук у навколишнє середовище самі різноманітні, але серед них можна виділити найважливіші такі, як: викиди в атмосферу при висотемпературних процесах на металургійних комбінатах, при спалюванні кам'яного вугілля; втрати при добуванні, транспортуванні, збагаченні, сортуванні на гірничо-збагачувальних фабриках; надходження зі стічними водами хімічного, деревообробного, текстильного, паперового, цементного виробництв тощо. Тому на виробництвах, зв'язаних зі сполуками арсену, постійно контролюється його вміст у сировині, продукції і напівпродукції, відходах, а також в об'єктах навколишнього природного середовища.

Сьогодні розроблений метод високоефективної рідинної хроматографії для визначення хімічних форм арсену у водах [4]. Визначення хімічних форм елементів в об'єктах навколишнього природного середовища для вивчення їх поведінки у природних екосистемах є більш важливішим фактором, ніж простий елементний аналіз, оскільки відомо, що різні форми одного й того ж хімічного елемента мають різну токсичність. Наприклад, відомий ряд токсичності для арсену:  $\text{As(III)} > \text{AsO}_4^{3-} >$  метильовані форми арсену. Саме хімічні форми визначають рухливість і шляхи міграції елементів, тому інформація про фон важлива для вивчення процесів транспорту хімічних елементів у природних екосистемах. При визначенні сумарного вмісту елементів інструментальними методами в ряді випадків величина аналітичного сигналу залежить від хімічної форми визначуваного елемента. Таким чином, токсичність арсену залежить від форми знаходження його і від загального вмісту речовини в організмі [4].

Відомо, що для прісних вод характерна присутність арсенат(III)- ( $\text{AsO}_3^{3-}$ ), арсенат(V) ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ), монометиларсенат- і диметиларсенат-іонів. Для визначення хімічних форм елементів у водних розчинах, як правило, використовують комбіновані методи, які поєднують стадії розділення і наступного детектування. Для розділення хімічних форм арсену використовують рідинну екстракцію, високоефективну рідинну хроматографію і газову хроматографію після попереднього переведення визначуваних сполук арсену в гідриди ( $\text{AsH}_3$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_2\text{H}$ ,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ). Питання визначення арсену у природних об'єктах у центрі уваги хіміків – екологів.

У ґрунті, як складовій частині природного середовища, арсену в середньому міститься 5–6 мг/кг ґрунту з коливанням 1–140 мг/кг. Підвищений фон вмісту цього елемента у ґрунтах обумовлений використанням арсенівмісних пестицидів і забруднення середовища

підприємствами кольорової металургії і тепловими електростанціями, які спалюють вугілля, багате Арсеном.

Для визначення малих мас арсену широко використовують сучасні фізичні і фізико-хімічні методи [2, 5]. Найбільше поширення одержали атомно-абсорбційна спектроскопія і спектрофотометрія. Але при цьому використовуються дорогі і мало доступні прилади, що затрудняє використання фізико-хімічних методів для широкого загалу. Крім того, при визначенні арсену спектрофотометричним методом найбільшу складність представляє аналіз у присутності ортофосфат-йонів ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), які широко зустрічаються у природних і технологічних зразках. Ортофосфат-йони мають властивості, подібні до властивостей ортоарсенат-йонів ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) і визначаються з використанням тих же фотометричних реакцій, наприклад, метод “молібденової сині” [6].

Сполуки арсену мають токсичну дію, а також викликають природні, техногенні і ятрогенні форми поширення захворювань людини. Токсичність сполук арсену залежить від нагромадження їх в органах і тканинах, а також від швидкості виділення їх з організму. Підтверджено, що найтоксичніші сполуки арсену затримуються в організмі найдовше.

Канцерогенна дія арсену вивчається протягом останніх 100 років. Доказана канцерогенність неорганічних сполук арсену для шкіри і легень людини. Питання вмісту арсену в організмі людини недостатньо висвітлене в літературі, і вміст арсену в органах і рідинах організму людини дуже нерівномірний і менше норми. З іншого боку, Арсен, який має репутацію токсичного, у певних дозах є життєво необхідним. Надходження у жовч арсену є визначаючим фактором для їх екскреції з калом, причому концентрація арсену у жовчі не залежить від дози внутрішньовенного введення арсену. Порівняний аналіз величин екскреції арсену з жовчю і калом свідчать, що арсен повторно адсорбується кишечником. Встановлено, що арсен володіє максимальним всмоктуванням у шлунково-кишковому тракті, що він належить до загальновідомих токсичних речовин-мікроелементів.

Дослідження на тваринах з різним вмістом арсену потребувало розробки нових методів визначення його концентрацій у тканинах. Перед аналітиками стала важка задача – створення таких методів якісного і кількісного аналізу, які дозволяли б визначати мікрокількості арсену.

Біологічні методи аналізу арсену [7] ґрунтуються на тому, що для життєдіяльності (росту, розмноження, нормального функціонування) всіх живих істот необхідне середовище строго певного хімічного складу. При зміні цього складу, наприклад, при виключенні із середовища якогось компоненту або введенні додаткової (визначуваної) сполуки організм через деякий час, іноді практично зразу, подає певний відповідний сигнал. Установлення зв'язку характеру або інтенсивності відповідного сигналу організму з кількістю введення в середовище або виключення із середовища компоненту слугує для його виявлення і визначення.

Аналітичними індикаторами в біологічних методах аналізу є різні живі організми, їх органи і тканини, фізіологічні функції і т.п. При використанні індикаторними організмами мікроорганізмів (бактерій, дріжджів, водоростей, цвільових грибів) спостерігають, як зі зміною хімічного складу живильного середовища змінюється динаміка росту окремої клітини чи популяції в цілому і порівнюють з контрольним дослідом. Інтенсивність росту (розмноження,

пригнічення) популяцій найчастіше оцінюють оптичними або електрохімічними методами. У неорганічному аналізі широко використовуються мікроорганізми цвільові гриби. Встановлено, що до найбільш пригнічуючих за дією на ці культури належать і сполуки арсену, зокрема гідрогенарсенат(III)-йони ( $\text{HAsO}_3^{2-}$ ) масою  $100 \text{ мкг/см}^3$  (при  $\text{P} = 0,95$ ) [7].

Деякі сполуки арсену легко летять, що є причиною його втрат в ході аналізу. Втрати арсену спостерігаються за нагрівання сполук арсену(III) і навіть(V) у присутності хлоридів і бромідів, а також при сплавленні проби з содовим плавнем (наприклад,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  чи  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ). Значні втрати арсену відбуваються при дії сильних відновників, які відновлюють сполуки арсену до арсину. Леткість деяких сполук арсену сприяє порівняно легкому відокремленню його від інших елементів. Відокремлення проводять шляхом відгонки арсен(III) хлориду з розчину хлоридної кислоти. Арсен(III) бромід теж летка сполука, тому відгонку арсену часто проводять у присутності бромиду. На відміну від арсен(V) хлориду ( $\text{AsCl}_5$ ) арсен(V) бромід ( $\text{AsBr}_5$ ) – летка сполука, тому його можна відігнати з розчину, який містить бромідну кислоту, суміш бромідної ( $\text{HBr}$ ) і хлоратної(VII) ( $\text{HClO}_4$ ) кислот або суміш бромідної, ортофосфатної ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) і хлоратної(VII) кислот. Дуже малі кількості арсену відганяють у вигляді арсину ( $\text{AsH}_3$ ).

Досить широке використання одержали екстракційні методи відокремлення арсену. З цією метою найчастіше використовують екстракцію арсен(III) хлориду ( $\text{AsCl}_3$ ) тетрахлорокарбонем ( $\text{CCl}_4$ ) із хлоридних розчинів; арсен(III) екстрагують також у вигляді йодиду та дитіокарбамату. Екстракційне розділення арсену, фосфору і силіцію проводять у вигляді їх гетерополікислот. При цьому використовують різне відношення їх до деяких органічних розчинників. У ряді випадків для відокремлення арсену рекомендується використовувати йонообмінники [8]. Методом відгонки можна відокремити арсен з помилкою 3–10%, якщо вміст арсену не перевищує 1–3 мкг, при більшому вмісті – помилка зменшується.

При цьому заважають тетрахлорогерманій ( $\text{GeCl}_4$ ), станум тетрахлорид ( $\text{SnCl}_4$ ), стибій трихлорид ( $\text{SbCl}_3$ ) і тетрахлороселен ( $\text{SeCl}_4$ ), а також окисники, в тому числі й нітрат-йони ( $\text{NO}_3^-$ ).

Найпростішим, чутливим і експресним методом визначення арсену є метод Гутцайта, відновлення сполук арсену до арсину моногідрогеном з наступним окисненням арсину аргентум(1+)- чи меркурій(2+)-йонами, якими просочують звичайний фільтрувальний папір або інші носії (наприклад, силікагель, алюмогель, порцеляновий порошок) [9]. У результаті реакції на носії останній забарвлюється в жовтий чи чорний колір залежно від вмісту арсену у пробі. Вміст арсену визначають візуальною колориметрією, порівнюючи з кольоровою шкалою, побудованою за стандартними розчинами сполук арсену. Недоліком цього методу визначення вмісту арсену є те, що візуальна колориметрія суб'єктивна і при цьому можливі значні помилки у визначенні арсену (15–35% відносних).

Нині метод Гутцайта вдосконалений [10] завдяки зміні конструкції приладу і використанню комп'ютера зі сканером для обробки результатів експериментів, що забезпечило зниження погрішності аналізу. Арсен у модельних розчинах з його вмістом від 0,05 до 0,6 мкг у пробі об'ємом  $2 \text{ см}^3$  може бути визначений з відносним стандартним відхиленням не більше 0,1.

Границя виявлення 0,01 мкг/см<sup>3</sup>, що становить 0,3 ГДК у воді. Встановлено, що ортофосфат-йони не заважають визначенню арсену у вигляді арсину.

Питання визначення "металічних отрут", і зокрема, арсену в біологічних об'єктах у центрі уваги судово-медичних токсикологів і токсикологів узагалі. Останнє пояснюється тим, що арсен і його сполуки мають високу токсичність, уражають усі системи організму і можуть викликати злоякісні новоутворення.

Всі методи визначення арсену, які використовуються в судово-токсикологічному і в хіміко-токсикологічному аналізах, ґрунтуються на переведенні його в арсин (AsH<sub>3</sub>) з наступним визначенням арсину за допомогою окисника (наприклад, йоду у присутності натрій гідрогенкарбонату – NaHCO<sub>3</sub>) або деструкцією арсину в інертному середовищі до арсену (метод Марша) [5, 8, 11]. Недоліком вказаних методів визначення арсену у вигляді арсину є неповне утворення арсину і неповне його поглинання, заважаюча дія Германію, Фосфору, Стибію та Сульфурі, які за цих умов утворюють германан (GeH<sub>4</sub>), фосфін (PH<sub>3</sub>) стибін (SbH<sub>3</sub>) та гідроген сульфід і летять разом з арсином, а також важких метал-іонів, наприклад, плумбуму(II), купрум(II), аргентуму(I), нікелю(II), кобальту(II), кадмію(II), барію(II), стронцію(II), меркурію(II) тощо). Селен не заважає відокремлювати арсен відгонкою у вигляді арсину, окисники сильно заважають виділенню арсину.

Відомі методи, в основному, відносяться до виявлення арсену в розчинах неорганічних (наприклад, чорні метали, залізни, манганові руди і агломерати, продукти кольорової металургії, металічна мідь і її сплави, чисті метали – стибій, ніобій, ванадій, галій, індій, талій, металеve золото і силіцій) і органічних сполук [12]. Якісне виявлення арсену в біологічних матеріалах недостатньо вивчене, а тому мало представлене в літературі.

Визначення мінеральних речовин (макро- і мікроелементів) у біологічних об'єктах – важке завдання. Антропогенна дія на навколишнє середовище веде до поступового нагромадження токсичних мікроелементів у тому числі й арсену в органах і тканинах тварин і рослин і, як наслідок, до забруднення продуктів харчування, одержуваних з цієї сировини. Тому аналітичний контроль за вмістом токсичних мікроелементів проводиться дуже строго. Визначення мікроелементів у біологічних об'єктах супряжено з необхідністю їх мінералізації (озоління). Мінералізацію проводять мокрим або сухим способом. Мокра мінералізація – це обробка біологічного зразка сумішшю концентрованих розчинів сильних мінеральних кислот або кислот і окисників, хоч іноді мокру мінералізацію проводять і з використанням ультразвуку, що значно прискорює процес розчинення і понижує втрати мікроелементів. При звичайній мокрій мінералізації втрати мікроелементів істотно зменшуються, але зростає ймовірність забруднення зразка при використанні багатьох реагентів.

Останнім часом для виявлення арсену в біологічних матеріалах використовують фотометричні, екстракційно-фотометричні і атомно-абсорбційні методи. Питання екстракційно-хроматографічного визначення неорганічних отруйних сполук у біологічних матеріалах менш розроблені. Тому представляє інтерес дослідження можливостей використання екстракційно-хроматографічного методу для якісного визначення арсену в біологічних матеріалах, яке ґрунтується на концентруванні арсену методом мокрої мінералізації (спалювання біологічного об'єкту).

## Експериментальна частина

### Реактиви та їх приготування

Водний розчин калій йодиду (KI) з титром KI 1,3 г/см<sup>3</sup>, готували за наважкою речовини калій йодиду кваліфікації х.ч.

Концентрована хлоридна кислота, х.ч., ρ(HCl) = 1,19 г/см<sup>3</sup>.

Трихлорометан (CHCl<sub>3</sub>), х.ч., перегнаний та очищений активованим вугіллям у динамічному режимі. Для цього трихлорометан об'ємом 50 см<sup>3</sup> пропускали крізь 20 г активованого вугілля, поміщеного в бюретку об'ємом 100 см<sup>3</sup>, зі швидкістю 1 крапля за секунду. Активованим вугіллям використовували медичний препарат "Карболонг".

Етанол (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH), ректифікат.

Метанол (CH<sub>3</sub>OH), х.ч.

Пропанон-2, х.ч.

Формалін.

Натрій сульфід (Na<sub>2</sub>S), ч. або ферум(II) сульфід (FeS), т.

Водний розчин плумбум(II) нітрату з масовою часткою речовини Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 % готували за наважкою речовини плумбум(II) нітрату кваліфікації х.ч.

Водний розчин амоніаку з масовою часткою речовини NH<sub>3</sub> 25 %, х.ч.

Водний розчин натрій гідроксиду з масовою часткою розчиненої речовини NaOH 40 % готували за наважкою речовини кваліфікації ч.д.а., вільний від арсену.

Концентровані сульфатна (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) і нітратна (HNO<sub>3</sub>) кислоти, марок х.ч.

Стандартним розчином "свідка" – використовували водний розчин натрій дигідрогенарсенату(III) (NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub>) з масовою концентрацією розчиненої речовини NaH<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub> 1·10<sup>-3</sup> г/см<sup>3</sup>.

Етанольний розчин хлоридної кислоти HCl готували шляхом змішування концентрованої хлоридної кислоти і етанолу у співвідношенні 1:4. Для очищення концентрованої хлоридної кислоти від домішок арсену до 150 см<sup>3</sup> її додавали 2 см<sup>3</sup> розчину калій йодиду і тричі екстрагували трихлорометаном порціями по 20 см<sup>3</sup> протягом 2 хв.

Лужний розчин натрій тетрагідроксостанату(II) – Na<sub>2</sub>[Sn(OH)<sub>4</sub>] одержували додаванням до 10 см<sup>3</sup> розчину станум(II) нітрату з масовою часткою речовини Sn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 5 % краплями розчину натрій гідроксиду з масовою часткою речовини NaOH 40 % до повного розчинення утвореного осаду станум(II) гідроксиду – Sn(OH)<sub>2</sub>.

Розчин дифеніламіну в концентрованій сульфатній кислоті марки х.ч.

Бідистильована вода, одержана в апараті із кварцового скла.

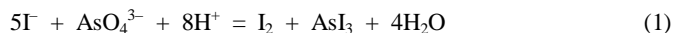
### Обладнання

Пластинки для тонкошарової хроматографії "Silufol" розміром 10x10 см на полімерній підложці, без люмінесцентної добавки виробництва Росії; ділильні скляні лійки місткістю 100 і 150 см<sup>3</sup>; скляні піпетки місткістю 1, 2 і 20 см<sup>3</sup>; мірні циліндри об'ємом 25 см<sup>3</sup>; чашки порцелянові для випарювання місткістю 50 см<sup>3</sup>; хроматографічна камера; мікрошприць об'ємом 5 мкл або скляні капіляри; пульверизатор.

## Методика роботи

Для переведення біологічного матеріалу в аналітичну форму використовували метод мокрої мінералізації (метод спалювання проби сумішшю концентрованих сульфатної(VI) і нітратної(V) кислот за нагрівання), чим досягалось концентрування мікрокількостей арсену у досліджуваному біологічному об'єкті. Для цього подрібнений ножицями біологічний матеріал масою 100 г переносили в колбу К'ельдаля і додавали 75 см<sup>3</sup> суміші з рівних частин концентрованих сульфатної і нітратної кислот та води. Колбу закріплювали у штативі вертикально, а зверху закріплювали ділильну лійку з концентрованою нітратною кислотою та водою, змішаних у співвідношенні (1:1). Колбу нагрівали на полум'ї пальника спочатку обережно, а після стадії деструкції – сильніше, періодично додаючи розчин нітратної(V) кислоти і запобігаючи обуглюванню біологічного матеріалу. Кінцем мінералізації вважали такий стан мінералізату, коли за нагрівання його без додавання нітратної(V) кислоти до стадії сильного виділення важкої пари сульфур(VI) оксиду (SO<sub>3</sub>) мінералізація не темніє. Після мінералізації до мінералізату додавали 15 см<sup>3</sup> бідистильованої води і нагрівали до 110–130 °С. До нагрітої рідини краплями додавали формалін, періодично перевіряючи повноту денітрації пробою з дифеніламіном. Після закінчення денітрації мінералізація охолоджували, кількісно переносили у мірну колбу місткістю 200 см<sup>3</sup> (при необхідності, профільтрувавши його) та доводили об'єм у колбі до риски бідистильованою водою. При використанні іншої маси біологічного матеріалу, але не менше 20 г, кількості концентрованої сульфатної(VI) та нітратної(V) кислот, а також кінцевий об'єм мінералізату відповідно зменшували.

У ділильну лійку місткістю 100 см<sup>3</sup> попередньо поміщали 20 см<sup>3</sup> трихлорометану, переносили 20 см<sup>3</sup> світлого мінералізату, який відповідає 10 г біологічного матеріалу, якщо брали 100 г, і додавали 0,2 см<sup>3</sup> розчину калій йодиду. Останній додавали для окисно-відновного переведення можливо присутніх сполук арсену(V) в арсен(III) йодид (1):



та відновлення можливо присутніх домішок у мінералізаті як, наприклад, феруму(III) до феруму(II) (2):



і купрум(II) до купрум(I) (3):



Після закінчення окисно-відновних процесів у лійці (1–2 хв) до мінералізату додавали 60 см<sup>3</sup> концентрованої хлоридної кислоти, очищеної від арсену, і арсен(III) йодид екстрагували трихлорометаном протягом 2 хв. Після розділення шарів трихлорометановий шар зливали в іншу ділильну лійку, а суміш мінералізату і хлоридної кислоти екстрагували ще двічі трихлорометаном порціями по 10 см<sup>3</sup>.

Зібрані трихлорометанові екстракти арсен(III) йодиду промивали 25 см<sup>3</sup> 9 М розчину хлоридної кислоти, очищеної від арсену, і залишали відстоюватися на 10 хв. Після відстоювання шар трихлорометану зливали в порцелянову чашку для випарювання, попереджуючи попадання водно-

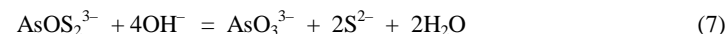
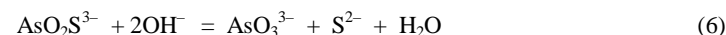
кислотного шару, і залишали стояти у витяжній шафі до повного видалення трихлорометану за кімнатної температури.

Сухий залишок арсен(III) йодиду в чашці змивали невеликим об'ємом (≈ 0,5 см<sup>3</sup>) пропанону-2 і кількісно переносили капіляром на стартову лінію хроматографічної пластинки із закріпленим шаром силікагелю (пластини "Silufol" розміром 10x10 см на полімерній підложці, без люмінесцентної добавки виробництва Росії). Поряд із досліджуванним екстрактом арсен(III) йодиду на пластинку наносили 1–2 мкл стандартного розчину "свідка" натрій дигідрогенарсенату(III).

Пластинку із пробами хроматографували в системі розчинників (метанол : етанол : амоніак з масовою часткою речовини NH<sub>3</sub> 25%) у співвідношенні об'ємів 8:2:1 до просування фронту розчинників на 8,5 см. Хроматографічну камеру попередньо насичували парою цих розчинників протягом 30 хв. Після закінчення хроматографування, пластинку просували (під феном) до повного видалення запаху розчинників, обприскували етанольним розчином гідроген хлориду і послідовно проявляли двома реактивами. Спочатку переносили в камеру, насичену гідроген сульфідом, і витримували в камері 2–3 хв. За цей час на хроматограмі з'являються лимонно-жовтого кольору плями арсен(III) сульфідів із R<sub>f</sub> 48–52 (4):



Після появи плям пластинку висушували під феном до повного видалення запаху гідроген сульфідів, після чого пластинку обприскували лужним розчином натрій тетрагідроксостанату(II). При цьому жовті плями арсен(III) сульфідів змінювались на сіро-коричневі станом моносульфідів, який утворюється в реакції (5–8):



## Результати та їх обговорення

Вперше досліджена можливість екстракційно-хроматографічного визначення арсену в біологічних об'єктах, зокрема в біологічних матеріалах тваринного походження, після попередньої мінералізації сумішшю концентрованих сульфатної і нітратної кислот.

Перевірили вплив інших домішок на виявлення арсену в біологічному матеріалі. Встановили, що присутність стибій(III)-, селен(IV)- і германій(IV)- йонів у значних кількостях не заважає якісному виявленню арсену.

Придатність розробленої аналітичної методики і хімізму реакцій відкриття арсену в біологічному матеріалі оцінювали за такими критеріями: достатня швидкість перебігу хімічних реакцій;

добра "візуальна чутливість", тобто здатність ока розрізняти інтенсивність і відтінки кольору в досліджуваному діапазоні концентрацій арсену, у нашому випадку ці концентрації нижчі ГДК на арсен у біологічних об'єктах;

стійкість візуального ефекту (наприклад, для візуальної оцінки колір, який спостерігається, повинен зберігатися близько 10 хв і більше);

простота проведення окремих операцій визначення арсену в біологічному матеріалі;

доступність реактивів та обладнання.

Експерименти показали, що відкритий мінімум арсену при проявленні гідроген сульфідом дорівнює 2 мкг арсену у пробі, а лужним розчином натрій тетрагідроксостанату(II) – 0,9 мкг. Методика апробована на тваринних і рослинних біологічних матеріалах.

Пропонований метод якісного екстракційно-хроматографічного визначення арсену в біологічному матеріалі специфічний, чутливий, простий у виконанні, дозволяє одержати і кількісну інформацію про вміст арсену в досліджуваному зразку, тому можна використовувати для визначення арсену в біологічних матеріалах тваринного і рослинного походження.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. Авцын А. П., Жаворонков А. А., Риш М. А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. –М.: Медицина, 1991. С. 266.
2. Шер А. А., Муратова Н. М., Жир-Лебедь В. Н. и др. Методы анализа пищевых продуктов (Проблемы аналитической химии, т. VIII) /Отв. Ред. Клячко Ю. А., Беленький С. М. –М.: Наука, 1988. С. 226.
3. Беспаятнов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. –Л.: Химия, 1985. С. 59.
4. Шуваева О. В., Кошечева О. С., Бейзель Н. Ф. //Журн. аналит. химии, 2002, т. 57, №11. С. 1219–1223.
5. Немодрук А. А. Аналитическая химия мышьяка. –М.: Наука, 1976. 244 с.
6. Дедкова В.П. и др. //Журн. аналит. химии, 2002, т.57, №1. С. 355–359.
7. Основы аналитической химии. В двух книгах. Методы химического анализа. Книга 2./Под ред. акад. Ю. А. Золотова. –М.: Высшая школа, 1999. С. 398-403.
8. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974. С. 134–174.
9. Перегуд Е. А., Быховская М. С., Гернет Е. В. Быстрые методы определения вредных веществ в воздухе. –М.: Мир, 1970. С. 94–97.
10. Абражеев Р. В., Зорин А. Д., Савинова Н. П., Санникова Ю. И. //Журн. аналит. химии. 2002, том 57, №3. С. 330–333.
11. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. –М.: Химия, 1974. С. 134–174.
12. Файгль Ф., Ангер В. Капельный анализ неорганических веществ. Т. 1. М.: – Мир, 1976. С. 365–367. Т. 2. С. 241–243.
13. Швайкова М. Д. Судебная химия. –М. Медицина, 1965. С. 208–210, 213–214, 227–237.

УДК 543.253:546.742

В.І. Бойко, О.В. Білий, В.М. Бочарнікова, Р.Л. Галаган

#### ВИЗНАЧЕННЯ КАТІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ АДСОРБЦІЙНОЇ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ НА ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИХ ЕЛЕКТРОДАХ

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького  
м. Черкаси, бульвар Шевченка, 81

*Розроблено методики адсорбційного інверсійного вольтамперометричного визначення катіонів важких металів на вугільно-пастових електродах, модифікованих специфічними реактивами. Встановлено оптимальний режим електрохімічної активації електродів, що забезпечує зниження межі виявлення деполіаризаторів.*

*Разработано методики адсорбционного инверсионного вольтамперометрического определения катионов тяжелых металлов на угольно-пастовых электродах, модифицированных специфическими реагентами. Установлено оптимальный режим электрохимической активации электродов, обеспечивающий снижение предела обнаружения деполаризаторов.*

*Developed new methods of absorption-inversional heavy metal cation definition on carbon paste electrodes, modified by specific reagents. Established optimal electro-chemical activation regime of electrodes, which supply a decrease of substance level definition.*

Одним із найбільш ефективних способів підвищення функціональних властивостей електродів, що використовуються в вольтамперометричному аналізі, є їх хімічне модифікування. Підготовка електродів у такий спосіб забезпечує не лише підвищення чутливості і надійності власне сенсорної частини електроду, а й забезпечує селективність відгуку. Модифікування електродів здійснюється такими хімічними способами [1]: адсорбція модифікатора, ковалентна пришивка модифікатора до хімічно активних кінцевих груп електроду (останні створюються в результаті спеціальної хімічної обробки поверхні електроду), нанесення полімерних плівок на поверхню електроду, введення модифікатора у вугільну пасту.

Останній із запропонованих способів широко застосовується для виготовлення електродів на основі вуглецю [2–5].

Модифіковані в такий спосіб електроди є не складними у виготовленні, дешеві, доступні, забезпечують можливість введення в систему широкого спектру модифікаторів, тобто склад такого виду сенсорів гнучкий.

Перевагою вугільно-пастових електродів (ВПЕ) є можливість їх використання при мініатюризації систем аналітичного контролю. Малі за розміром електроди дозволяють проводити виміри *in vivo* в тканинах, *in situ* та в потоці.