

передней большеберцовой мышцы и щитовидной железы после 5 инъекций дексаметазона уменьшалась, тогда как спустя 30 инъекций – масса щитовидной железы, почек и сердца нормализовывалась, а масса передней большеберцовой мышцы, хоть и оставалась уменьшенной относительно контроля, но превышала таковую животных, получивших от 5 до 25 инъекций гормона. Спустя 5 инъекций дексаметазона латентный период возбуждения мышцы укорачивался, тогда как спустя 10 инъекций – возвращался к уровню контроля, спустя 15-25 инъекций – удлинялся, а после 30 инъекций гормона – вновь нормализовывался. Вместе с тем, надежность нервно-мышечной передачи снижалась спустя 10 инъекций дексаметазона и сохранялась сниженной на всем протяжении периода дальнейшего его введения в организм.

### Литература

1. Борисова Е.О. Клиническая фармакология парентеральных форм глюкокортикоидов [Текст] / Е.О. Борисова // Лечебное дело. – 2007. – №3. – С. 17-24.
2. Гиниатуллин А.Р. Влияние гидрокортизона на модулирующие эффекты пуринов в нервно-мышечном соединении [Текст] / А.Р. Гиниатуллин, С.Н. Гришин, Р.А. Гиниатуллин // Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова. – 2000. – Т. 86, №10. – С. 1293-1299.
3. Матюшкин Д.П. Функциональные клеточные взаимодействия в нервно-мышечном аппарате [Текст] / Д.П. Матюшкин. – Л.: Наука, 1980. – 184 с.
4. Резников А.Г. Эндокринологические аспекты стресса: Обзор [Текст] / А.Г. Резников // Международный эндокринологический журнал. – 2007. – №4. – С. 103-112.
5. Сергеев П.В. Влияние глюкокортикоидов на поперечно-полосатые мышцы [Текст] / П.В. Сергеев, М.В. Неженцев // Фармакология и токсикология. – 1981. – №6. – С. 737-742.
6. Темин П.А. Стероидные миопатии: Обзор [Текст] / П.А. Темин, О.И. Герасимова // Журн. невропат. и психиат. им. С.С. Корсакова. – 1980. – №11. – С. 1734-1737.
7. Bouzat C. Assigning function to residues in the acetylcholine receptor channel region [Text] / C. Bouzat, F.J. Barrantes // Mol. Membr. Biol. – 1997. – №14. – P. 167-177.
8. Savary I., Debras E., Dardevet D. et al. Effect of glucocorticoid excess on skeletal muscle and heart protein synthesis in adult and old rats [Text] / I. Savary, E. Debras, D. Dardevet [et al.] // Brit. J. Nutr. – 1998. – №3. – P. 297-304.

УДК 543.422

### НИКЕЛЬВУГЛЕЦЕВИЙ МОДИФІКАТОР ПРИ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОМУ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОМУ ВИЗНАЧЕННІ СЛІДІВ СТИБІЮ У ШАХТНИХ ВОДАХ

*Д.В. Свириденко, А.С. Алемасова*

*Резюме.* В роботі досліджено ефективність дії нікельвуглецевого модифікатору при ЕТААС визначенні стибію. Розроблено чутливу та експресну методику визначення валового вмісту стибію в шахтних водах з межею виявлення, що в 50 разів нижче від ГДК. Встановлено вміст сполук Sb(III,V) в водах шахт «Щегловська глибока» та «Південнодонбаська». Відносне стандартне відхилення  $S_r$  не перевищує 0,1.

Метою даної роботи була розробка принципово нового нікельвуглецевого хімічного модифікатора у вигляді суспензії при електротермічному атомно-абсорбційному спектрометричному (ЕТААС) визначенню стибію та розробка на цій основі експресної та точної методики визначення валового вмісту розчинених та завислих форм стибію у мінералізованих шахтних водах з метою їх екологічного моніторингу.

Наявність стибію в шахтних водах обумовлена його присутністю в підземних водах вугленосних відкладень та процесами, пов'язаними з його міграцією з гірських порід у шахтні води [1]. Сполуки стибію(III,V) токсичні і проявляють дратівну й кумулятивну дію, при накопиченні стибію в організмі людини відбувається порушення обміну речовин, нервової системи, роботи серцевого м'язу [2].

В природних водах сполуки стибію перебувають в розчиненому і завислому станах. В окислювально-відновних умовах, характерних для поверхневих вод, можливе існування як тривалентного, так і п'ятивалентного стибію. У табл. 1 представлені форми існування стибію у водах.

Таблиця 1

Форми існування стибію в водах [3].

Водні об'єкти	Форма існування стибію
Природні води	аніони $SbO_3^-$ , $SbS_3^{3-}$
Безсульфідні води	$SbO_3^-$ , $HSbO_2$ , $Sb(OH)_3$
Сульфідні води	$Sb_2S_3$ , $SbS_3^{3-}$

При ЕТААС визначенні вмісту стибію у завислих формах необхідне попереднє кислотне розкриття проби. Крім того при ЕТААС визначенні стибію виникає проблема передчасного випаровування його сполук на стадії термічної обробки (наприклад, у вигляді летких хлоридів). Усунення труднощів такого роду проводять шляхом введення хімічних модифікаторів. Відомо, що ефективними хімічними модифікаторами для стибію виступають солі дорогоцінних металів Pt, Rh, Ir, Pd та ін. [4-6], солі магнію та нікелю [7, 8], аскорбінова кислота [9] та ін. Зазвичай хімічний модифікатор вносять в атомізатор у вигляді водного розчину разом із пробую.

Одним із сучасних напрямків розвитку ЕТААС методу є дозування суспензій проб (наприклад, суспензій природних вод) у графітовий атомізатор. Такий прийом дозволяє значно скоротити час підготовки проби до аналізу за рахунок виключення її повного переведення в розчин, знизити витрати реактивів, поліпшити метрологічні характеристики, усунути використання токсичних, летких речовин [10-12]. Однак дозування суспензій аналізованих проб в атомізатор вимагає використання хімічного модифікатора в новій формі, а саме, у вигляді суспензії модифікатора.

У нашій роботі в якості хімічного модифікатора при ЕТААС визначенні стибію в високосольових розчинах було обрано нікельвмісне активоване вугілля. Вибір активованого вугілля був обумовлений його властивістю збільшувати відновну атмосферу в атомізаторі, що буде сприяти відновленню стибію на стадії піролізу. Солі нікелю значно дешевші у порівнянні з паладієм або родієм. Використання суспензії модифікатора дозволить використовувати даний модифікатор як сорбент для виділення і концентрування мікродомішок стибію.

Вимірювання аналітичного сигналу стибію проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі Сатурн-3 з електротермічним атомізатором Графіт-2 та дейтерієвим коректором фону. Реєстрацію сигналу проводили при довжині хвилі 217,6 нм, ширині щілини монохроматора 0,2 нм. На стадії атомізації зупиняли потік аргону у внутрішній зоні графітової печі. Атомізатором виступала графітова піч з платформою Львова без піропокриття. В якості джерела резонансного випромінювання використано високочастотну безелектродну лампу типу ВСБ-2.

Нікельвуглецевий модифікатор із вмістом нікелю в модифікаторі 2% готували шляхом перемішування наважки 2,00 г гомогенізованого перетиранням медичного активованого вугілля («ЕкоСорб» Україна, Український консорціум, Київська обл.) з 0,16 г  $Ni(NO_3)_2 \cdot 10H_2O$ , подальшим розчиненням у мінімальному об'ємі дистильованої води та наступним висушуванням в чашці Петрі у сушильній шафі при температурі 105°C до постійної маси.

Методом мікрофотографії за допомогою цифрового фотоапарату та мікроскопу (збільшення у 250 разів) був визначений розмір частинок активованого вугілля, а також вугілля, обробленого розчином нітрату нікелю. Показано, що хімічний модифікатор являє собою вуглецевий матеріал, що складається з розупорядкованих агрегованих частинок розміром порядку 100 нм, які в декілька разів більше, ніж частинки суспензії вихідного вугілля (5-10 мкм). Додаток нітрату нікелю істотно не змінює текстурні характеристики вихідної композиції.

Для дослідження стабільності суспензій вихідного вугілля та модифікатора були визначені характеристики стійкості водновуглецевих суспензій з концентрацією 2 мг/мл методом освітленого шару [13]. Отримані суспензії ретельно струшували та вимірювали час, за який в суспензіях з'являється освітлений шар товщиною 2 см. Результати представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Час появи освітленого шару в суспензіях.

Досліджувана суспензія	Час появи освітленого шару, сек
Водновуглецева з вугілля в початковому стані	36
Водновуглецева з вугілля, обробленого розчином нітрату нікелю	54

З даних табл. 2 видно, що після модифікування вугілля сіллю  $Ni(NO_3)_2$  його суспензія стає більше стійкою. Ймовірно внаслідок адсорбції іонів  $Ni^{2+}$  на поверхні частинок вугілля здійснилося блокування гідрофільних функціональних груп на поверхні вугілля ( $-OH$ ,  $-COOH$ ), що призвело до зниження гідрофільних властивостей вугілля та до підвищення стійкості суспензії.

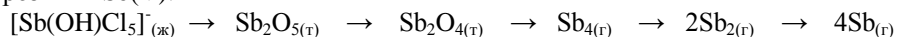
Ефективність нікельвуглецевого модифікатора при ЕТААС визначенні стибію залежить від концентрації нікелю в суспензії модифікатора. Так, при збільшенні масової частки нікелю в модифікаторі (2,0; 5,0 та 7,5%) величина аналітичного сигналу стибію з урахуванням величини холостого досліді ( $A - A_{хол}$ ) склала відповідно 0,131; 0,120 та 0,110. Ріст концентрації нікелю веде до збільшення неселективного (холостого) поглинання.

Зі збільшенням концентрації суспензії в діапазоні від 0,5 до 2,0 мг/мл спостерігалось зростання аналітичного сигналу стибію. Отримані дані свідчать, що оптимальною концентрацією нікелю в модифікаторі є масова частка 2%, а оптимальна концентрація суспензії – 2 мг/мл.

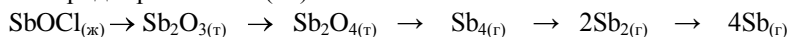
Ефективність дії хімічного модифікатора зазвичай оцінюють за його можливістю підвищувати чутливість визначення (виражається характеристичною масою  $m_{\text{хар}}$ ), за збільшенням максимально припустимої температури на стадії піролізу та за толерантністю до модельних хлоридної і/або сульфатної матриць.

З літературних джерел відома наступна вірогідна схема утворення вільних атомів стибію в графітових печах (індексами (т), (р) та (г) зазначені тверда, рідка та газова фази) [14]:

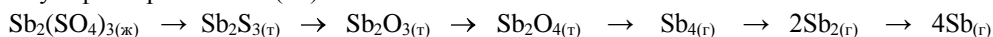
розчини Sb(V):



хлоридні розчини Sb(III):



сульфатні розчини Sb(III):



Видно, що механізм атомізації стибію не залежить від його ступеня окислення, цей механізм зводиться до відновлення оксидів стибію і випаровування вільного металу. Розчини стибію(V) та стибію(III) атомізуються однаково, тому наступні дослідження ефективності модифікатора проводили з використанням розчину стибію(III).

Було розраховано значення характеристичної маси стибію в умовах, близьких до умов концепції температурно-стабілізованої печі з платформою [15]. Концентрацію NaCl було обрано з огляду на дані про вміст іонів  $\text{Na}^+$  та  $\text{Cl}^-$  в шахтних водах Донецького регіону [16]. У табл. 3 наведені значення характеристичних мас стибію при атомізації водних розчинів Sb(III) в присутності модельної матриці та нікельвуглецевого модифікатора.

Таблиця 3

Характеристична маса при ЕТААС визначення стибію.

Досліджуваний розчин	$m_{\text{хар}}$ , пг
Водний розчин Sb(III)	17
Водний розчин Sb(III) + 0,1 М NaCl	22
Водний розчин Sb(III) + 0,1 М NaCl + модифікатор	15

Як видно з даних табл. 3 чутливість визначення стибію в присутності модельної матриці хлориду натрію знижується. Добавка хімічного модифікатора усуває депресивний вплив NaCl та забезпечує практично таку ж чутливість визначення стибію, як і під час відсутності модельної матриці. Крім того, добавка хімічного модифікатора поліпшує форму аналітичного сигналу стибію – сигнал має таку саму чітко визначену форму як при дослідженні водних розчинів стибію(III), роздвоєння сигналу, яке викликає присутність модельної матриці, не спостерігалось. Термостабілізуюча здатність модифікатора досліджувалась на модельному 0,1 М розчині NaCl. Показано, що нікельвуглецевий модифікатор дозволяє підвищити максимально припустиму температуру на стадії піролізу на 200°C. Очевидно, це пов'язане з утворенням конденсованих твердих розчинів стибій-нікель, температура кипіння яких вище, ніж у стибію, з якого відбувається утворення атомних парів. В свою чергу, термостабілізація дає можливість відігнати на попередніх стадіях заважаючи компоненти, які депресують сигнал.

Правильність результатів ЕТААС методу визначення валового вмісту стибію(III,V) було перевірено на модельному сольовому розчині з використанням нікельвуглецевого модифікатора. Модельний сольовий розчин готувався на підставі даних середньосольового складу шахтних вод Донецької області (хлоридно-сульфатно-магнієво-натрієві води) [16]. Розчин готувався розчиненням наважок 0,0800 г NaCl, 0,1442 г  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 0,0375 г  $\text{CaCO}_3$  у 10 мл дистильованої води з додаванням декількох крапель концентрованої азотної кислоти для розчинення  $\text{CaCO}_3$ . Розчин переносили у мірну колбу об'ємом 50 мл, додавали стандартний розчин стибію(III) до певної концентрації, розводили до мітки дистильованою водою та перемішували. Суспензії хімічного модифікатора готувались перенесенням наважки 0,0100 г нікельвуглецевого модифікатора до градуйованої пробірки об'ємом 10 мл та додаванням 5 мл модельного розчину стибію відповідної концентрації. Вміст стибію визначали за градувальним графіком (табл. 4).

Таблиця 4

Результати ЕТААС визначення стибію в штучному сольовому розчині (n=3; P=0,95)

Склад сольового розчину, г/л	Концентрація стибію(III), мкг/л		S <sub>r</sub>
	введено	знайдено	
Na <sup>+</sup> – 0,6; Ca <sup>2+</sup> – 0,3; Mg <sup>2+</sup> – 0,3; Cl <sup>-</sup> – 0,9; SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> – 1; HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> – 0,4	28	26±3	0,07

Представлені дані підтверджують правильність результатів визначення стибію в модельному сольовому розчині. При цьому характеристична маса стибію становить 17 пг, що добре узгоджується із значенням теоретично розрахованої Б.В. Львовим  $m_{\text{хар}} = 13$  пг [15].

Слід зазначити, що для всіх досліджуваних розчинів з подовженням стадії піролізу з 15 до 90 секунд час появи імпульсу абсорбції стибію статистично значиме зменшується (табл. 5).

Таблиця 5

Час появи аналітичного сигналу стибію залежно від тривалості стадії піролізу.

Аналізовані системи	Час появи аналітичного сигналу стибію при тривалості стадії піролізу, с	
	15	40
Водний розчин Sb(III)	2,0	1,0
Водний розчин Sb(III) + шахтна вода	2,5	1,2
Водний розчин Sb(III) + шахтна вода + хімічний модифікатор	3,0	2,0

Зменшення часу появи є підтвердженням подальшої оптимізації умов ЕТААС визначення стибію та додатковим усуненням матричних перешкод від сольового складу проб. Тривалий піроліз (40 секунд) сприяє відгонці солей з проби, зменшується маса сухого залишку та сигнал з'являється раніше. Додавка хімічного модифікатора дозволяє реалізувати саме таку подовжену програму.

Результати визначення стибію в штучній шахтній воді було використано для розрахунку межі виявлення стибію за формулою  $LOD = \frac{3 \cdot S_a}{b}$ , де  $S_a$  – стандартне відхилення коефіцієнту  $a$  в рівнянні градуувального графіка;  $b$  – коефіцієнт чутливості [17]. Величини  $a$  і  $b$  визначаються з рівнянь градуувальних залежностей.

Межі виявлення стибію склали: 11 мкг/л – без хімічного модифікатора; 1 мкг/л – в присутності нікельвуглецевого хімічного модифікатора. Видно, що модифікатор знижує межу виявлення стибію на порядок.

Усі проведені дослідження було використано для розробки експресної та точної ЕТААС методики визначення валового вмісту завислих та розчинених форм стибію в шахтній воді. Як об'єкти дослідження було обрано шахтну воду шахти «Щегловська глибока» та воду зі ставку на водоскиді в гідросистему шахти «Південнодонбаська». Результати дослідження шахтних вод представлені в табл. 6.

Таблиця 6

Результати ЕТААС визначення стибію в шахтних водах (n=5; P=0,95).

Об'єкт дослідження	Знайдено стибію в шахтних водах в присутності нікельвуглецевого модифікатора	
	$\bar{C} \pm \frac{t \cdot S}{\sqrt{n}}$ , мкг/л	S <sub>r</sub>
Шахтна вода шахти «Щегловська глибока»	14±3	0,07
Шахтна вода шахти «Південнодонбаська»	11±2	0,05

Знайдений вміст в 2-3 рази перевищує ГДК для води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПіН 2.2.4-171-10), але не перевищує ГДК для стічних та промислових вод [18, 19].

Таким чином, досліджено ефективність дії нікельвуглецевого модифікатору при ЕТААС визначенні стибію. Модифікатор дозволяє практично повністю усунути депресуючий вплив 0,1 М розчину NaCl та підвищити максимально допустиму температуру на стадії піролізу на 200°C. При цьому характеристична маса Sb (15 нг) практично не відрізняється від теоретично можливої (13 нг). На підставі проведених досліджень розроблено чутливу (межа виявлення 1 мкг/л, що в 50 разів нижче від ГДК) та експресну методику визначення валового вмісту стибію в хлоридно-сульфатно-магнієво-натрієвій шахтній воді. Правильність результатів доведено аналізом штучної суміші шахтної води, а також методом добавок. Визначено межу виявлення та встановлено вміст сполук Sb(III,V) в водах шахт «Щегловська глибока» та «Південнодонбаська». Відносне стандартне відхилення  $S_r$  не перевищує 0,1.

## Література

1. Мельник О.И., Олексенко О.А., Панов Ю.Б. Экологические особенности шахтных вод Донбасса // 36. тез III Міжнародної наук. конф. асп. та студ. "Охорона навколишнього середовища та раціональне використання природних ресурсів". – Т.2. – Донецьк: ДонНТУ, 2004. – С. 106-107.
2. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов V – VIII групп. – Л.: Химия, 1989. – 592 с.
3. Крайнов С.Р., Швец В.М. Геохимия подземных вод хозяйственно-питьевого назначения. – М.: Недра, 1987. – 237с.
4. Volynsky A.B., Akman S., Dogan C.E. Application of colloidal palladium modifier for the determination of As, Sb and Pb in a spiked sea water sample by electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica acta. Part B: Atomic spectroscopy A. – 2001. – Vol.56, №12. – P. 2361-2369.
5. Lima Eder C., Brasil Jorge L., Dos Santos Ana H. D. P. Determination of antimony in environmental samples by ETAAS using different permanent modifiers // Mikrochimica acta. – 2004. – Vol.146, №1. – P. 21-29.
6. Темердашев З.А., Бурылин М.Ю., Велигодский И.М. Электротермическое атомно-абсорбционное определение легколетучих элементов с использованием перманентного модификатора на карбонизованной основе // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75, №11. – С. 18-22.
7. Pszomicki L., Dudek J. Modifier effects in the determination of arsenic, antimony and bismuth by electrothermal atomic absorption spectrometry // J. Anal. At. Spectrom. – 1999. – Vol.14. – P. 1755-1760.
8. Tore Kildahl B., Lund W. Determination of arsenic and antimony in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry // Fresenius journal of analytical chemistry A. – 1996. – Vol.354, №1. – P. 93-96.
9. Волинский А.Б. Использование органических модификаторов матрицы в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т.50, №1. – С. 4-32.
10. Обогрелова С.А., Пупышев А.А. Действие неорганических химических модификаторов в электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии (на примере определения As, Sb и Te) // Аналитика и контроль. – 2006. – Т.10, №10. – С. 233-266.
11. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А. Физико-химические исследования карбонизованных органических проб для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т.54, №4. – С. 391-297.
12. Бурылин М.Ю., Темердашев З.А., Бурылин С.Ю.. Атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия методом дозирования суспензий карбонизованных образцов с применением Pd-содержащего активированного угля в качестве модификатора // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т.61, №1. – С. 42-49.
13. Баранова В.И., Бибик Н.М., Кожевникова Н.М. Практикум по коллоидной химии. Под ред. Лаврова И.С. – М.: Высш. шк., 1983. – 216 с.
14. Пятова В.Н., Крошкина А.Б., Сидорук Е.И. Особенности механизма атомизации сурьмы и определение её атомно-абсорбционным методом в графитовой трубчатой печи // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т.39, № 5. – С. 831-836.
15. Львов Б.В., Николаев В.Г., Норманн Е.А., Кочарова Н.В., Романова Н.П. Теоретический расчет чувствительности измерений в атомно-абсорбционной спектроскопии с температурно-стабилизированной печью с платформой // Журн. анал. химии. – 1989. – Т.4. – С. 802-809.
16. Шахтные воды угольной промышленности: Сборник / Всесоюз. н-и. и проектно-конструкт. ин-т охраны окружающей природной среды в угольной пром-сти (ВНИИОСуголь). Пермь, 1989. – Ч. 2: Раздел 7.2. – 109 с.
17. Алемасова А.С., Рокун А.Н., Шевчук И.А. Аналитическая атомно-абсорбционная спектроскопия. – Севастополь: Вебер, 2003. – 327 с.
18. Атанов А.Н., Виноградов С.В., Глуценкома Г.Ф., Карамазинов Ф.В., Ушаков Н.П. Рекомендации по организации контроля качества вод в водопроводно-канализационных хозяйствах. – СПб.: Кристмас+, 2000. – 96 с.
19. Алексеев А.И. и др. Критерии качества водных систем. – СПб.: «ХИМИЗДАТ», 2002. – 212 с.