

Разработка методов мониторинга за содержанием токсичных элементов в объектах окружающей среды в целях предупреждения возникновения чрезвычайных ситуаций

¹Усманова Х.У., ²Сманова З.А.

¹Университет общественной безопасности Республики Узбекистан

²Национальный университет Узбекистана имени Мирзо Улугбека

Development of methods for ecological monitoring of toxic elements in environmental objects

ABSTRACT

Контроль за ПДК токсичных элементов в окружающей среде является одной из мер по предупреждению возникновения чрезвычайных ситуаций. Широкий спектр токсического воздействия токсичных металлов на человека, а также низкие значения их ПДК требуют надежного контроля состояния окружающей среды. Разработаны высокочувствительные методики сорбционно-люминесцентного определения свинца в объектах окружающей среды.

Control over the MPC of toxic elements in the environment is one of the measures to prevent emergency situations. A wide range of toxic effects of toxic metals on humans, as well as low values of their MPCs, require reliable monitoring of the state of the environment. Highly sensitive methods for the sorption-luminescence determination of lead in environmental objects have been developed

ARTICLE INFO

Received: 30th September 2022

Revised: 30th October 2022

Accepted: 30th November 2022

KEYWORDS: объекты окружающей среды, мониторинг, иммобилизация, свинец, люминесценция, сорбция, органический реагент environmental objects, monitoring, immobilization, lead, luminescence, sorption, organic reagent.

Постановлением Кабинета Министров Республики Узбекистан от 27 октября 1998 г. № 455 «О классификации чрезвычайных ситуаций техногенного, природного и экологического характера» загрязнение почвы и недр токсикантами промышленного происхождения, наличие тяжелых металлов, нефтепродуктов, а также пестицидов и других ядохимикатов, применяемых в сельскохозяйственном производстве в концентрациях, представляющих угрозу для здоровья людей, классифицируется как чрезвычайные ситуации экологического характера [1]. Согласно приложению №1 «Перечень мониторинговой и прогнозной информации о состоянии и возможной активизации источников чрезвычайных ситуаций, предоставляемой участниками единой системы мониторинга, обмена информацией и прогнозирования чрезвычайных ситуаций» Постановления Кабинета Министров Республики Узбекистан «О создании единой системы мониторинга, обмена информацией

и прогнозирования чрезвычайных ситуаций природного, техногенного и экологического характера» от 28.12.2017 г. № 1027 токсичные элементы подлежат постоянному мониторингу в объектах окружающей среды [2]. В Республике Узбекистан уделяется особое внимание созданию новых методов контроля за содержанием тяжелых и токсичных металлов, в том числе свинца, отвечающих современным требованиям. На основе реализуемых программных мероприятий в этом направлении достигнут значительный прогресс, в частности, ведется большая работа по контролю сточных вод, руд, отходов и пищевых продуктов.

Свинец является природным токсичным металлом, применение которого вызвало масштабное экологическое загрязнение, воздействие на здоровье людей во многих частях мира [3-5]. Рядом международных организаций, в том числе ВОЗ, ЮНЕП свинец включен в списки приоритетных загрязнителей. ВОЗ назвала свинец одним из 10 химических веществ, вызывающих основную обеспокоенность в области общественного здравоохранения. Американским агентством по контролю за токсичными веществами и заболеваниями (CDC), и другими аналогичными государственными организациями в различных странах [6]. В связи с этим, становится очевидным значение экспрессного, надёжного аналитического контроля за содержанием свинца в природных объектах, включающих различные типы вод, воздушный бассейн, почву, биологические объекты. Результативность контроля зависит от надежности аналитических методов и их пригодности для обнаружения и определения ничтожных примесей свинца. В этом аспекте актуальной является разработка экспрессных, чувствительных и селективных методов определения свинца. Перспективным в этом отношении является люминесцентный метод анализа, ввиду его высокой чувствительности и сравнительно недорогого аппаратного оформления.

Последние годы характеризуются развитием методов твердофазной спектроскопии, которые отличаются рядом преимуществ, а именно, возможностью совмещения концентрирования и определения [7-9].

Работа в этом направлении интенсивно развивается во всем мире и имеет большой теоретический и практический интерес.

В связи с этим, целью нашей работы стала разработка экспрессных чувствительных сорбционно-люминесцентных методов определения свинца в объектах окружающей среды. Для выполнения поставленной цели нами были изучены реагенты различных классов и выбраны в качестве объектов исследования оксиазосоединения:

Предложены новые люминесцентные реагенты для определения свинца – эриохром синечерный R (R_1) и эриохром красный В (R_2). Изучено комплексообразование предложенных реагентов с ионами свинца. Комплексообразование изучалось методом ИК- и люминесцентной спектроскопии, спектрофотометрическим и другими методами, а также кванто-химическими расчётами.

В результате проведенных исследований были установлены спектрально-люминесцентные, химико-аналитические характеристики и кислотно-основные свойства реагентов, оптимальные условия комплексообразования флуоресцирующих комплексов.

Исследование спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений исследуемых органических реагентов с ионами свинца показало, что наблюдается изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно реагента, а также возрастание интенсивности свечения, что свидетельствует о том, что образование комплексных соединений сопровождается существенной перестройкой основного флуорогена.

Изучение излучательной способности исследуемых реагентов в растворе показало, что все комплексы интенсивно флуоресцируют и могут быть применены в качестве аналитических форм для люминесцентного определения соответствующих элементов. Для суждения о механизме комплексообразования исследуемых ионов металлов с органическими реагентами были проведены кванто-химические расчеты, использованы результаты ИК-спектроскопического и спектрально-люминесцентного исследований, изучен химизм аналитических реакций, установлены схемы образования люминесцирующих комплексных соединений. Исследования показали, что соотношение вступающих компонентов в комплексах ионов металлов с реагентами составляет в растворе 1:1, 1:2 или 2:1, а с иммобилизованными реагентами 1:1.

На основании проведенных кванто-химических расчетов по программам Hyper Chem, Chem Sketch и Gaussian, данных ИК- и люминесцентной спектроскопии, а также сопоставления литературных данных установлены основные хелатообразующие группы, участвующие в образовании квазиароматического металл-хелатного цикла (см. рисунок 1).

В свете развития твердофазно-люминесцентной спектроскопии методами люминесцентной, ИК-спектроскопии, а также спектрофото-метрическим была изучена иммобилизация исследуемых реагентов на сорбентах различного типа. Результаты изучения условий иммобилизации и «нагрузки» носителя реагентом сведены в таблицу 1.

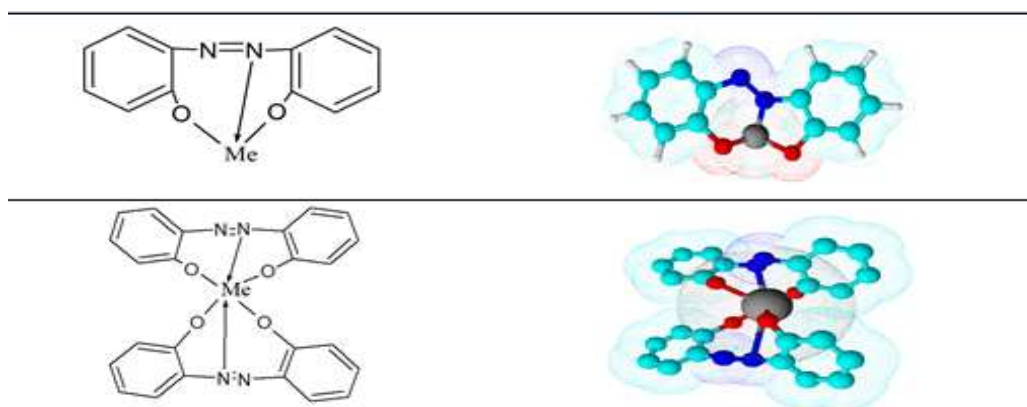


Рис.1. Схемы-модели и визуализация трехмерных структур люминесцирующих комплексов ионов металлов с полиоксифлавоном, оксиазореагентами и гидроксиквантринами с помощью программ ChemSketch и ACD/3Dviewer

Таблица 1.
Оптимальные условия иммобилизации исследуемых реагентов

Реагент	Носитель	pH среды	Объем буферной смеси, мл	«Нагрузка» носителя мкг/гр	Время контакта, мин
Эриохром красный В	Molselect 72 G-15	3,5-5,0	4,00	636,00	5
Эриохром синий R	Sephadex G-25	3,0-4,0	3,0	226,38	5

Результаты ИК-, люминесцентной спектроскопии, а также кванто-химических расчетов позволили предложить возможный механизм иммобилизации оксиазореагентов на полидекстрановые носители за счет водородных связей между гидроксильными группами носителя и сульфогруппами реагента.

Изменение кислотно-основных свойств иммобилизованных реагентов в возбужденном состоянии, изменение жесткости молекул, пространственных факторов обуславливает особенность хелатообразования реагентов в возбужденном иммобилизованном состоянии.

Комплексообразование изучалось ИК-спектроскопическим, спектрально-люминесцентным и другими методами. В результате этих исследований были установлены основные спектрально-люминесцентные и химико-аналитические характеристики образования люминесцирующих комплексов в иммобилизованном состоянии.

В результате анализа спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений иммобилизованных оксиазосоединений с ионами свинца отмечено возрастание интенсивности

люминесценции комплексов, а также изменение спектральных характеристик поглощения и люминесценции комплексных соединений относительно иммобилизованных реагентов, что дает основание заключить, что комплексообразование сопровождается значительной перестройкой функционально-аналитического ядра молекулы флуорофора за счет закрепления реагента на твердом носителе, что приводит к увеличению жесткости молекулы реагента и изменениям в электронной структуре молекулы реагента. Это подтверждается увеличением квантового выхода комплексных соединений с иммобилизованным реагентом по сравнению с комплексами в растворе. С этим связано снижение предела обнаружения исследуемых металлов с использованием предлагаемых новых аналитических систем.

Изучение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений, установление оптимальных условий реакций комплексообразования исследуемых металлов с реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии, позволяет провести сравнение основных аналитических параметров образования люминесцирующих комплексов в растворе и с применением иммобилизованных органических люминофоров. Сравнение спектрально-люминесцентных характеристик комплексных соединений органических реагентов с ионами исследуемых металлов в растворе и в иммобилизованном состоянии показало, что квантовый выход увеличился для комплексов с иммобилизованными реагентами по сравнению с реагентами в растворе, что связано с увеличением жесткости структуры молекулы органических реагентов в иммобилизованном состоянии.

Проведено сопоставление аналитических характеристик комплексных соединений металлов с реагентом в растворе и в иммобилизованном состоянии. Показан положительный эффект иммобилизации реагентов для определения свинца, заключающийся в увеличении интенсивности люминесценции, снижении предела обнаружения металлов, увеличении избирательности реакций на твердых носителях за счёт сдвига pH в кислую область [10] (Таблица 2).

Таблица 2.

Сопоставление параметров методик определения ионов алюминия, бериллия, свинца, цинка, вольфрама и тория с исследуемыми реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии

Комплекс	pH		% об. органической фазы		ПРО, нг		Время развития флуор., мин.	
	R-Me	R _{имм} -Me	R-Me	R _{имм} -Me	R-Me	R _{имм} -Me	R-Me	R _{имм} -Me
R₁-Pb	5,5-6,5	3,5-5,0	28,5	14,2	7	0,7	10	5
R₂-Pb	4,0-4,5	3,0-4,0	57,1	28,5	28	2,8	20	10

Ценность аналитических форм в люминесцентном анализе определяется фотоиндуцированным изменением донорно-акцепторных свойств комплексообразующих групп люминофоров, которое является отражением перераспределения электронной плотности в возбужденном состоянии, изменения зарядов на атомах, образующих химические связи с ионами металлов. Естественно, что чем больше величина фотоиндуцированных изменений, тем выше реакционная способность, значительнее различия в прочности образующихся металл-хелатных связей в возбужденных комплексных соединениях.

Учитывая вышеизложенные данные, можно заключить, что влияние возбуждения приводит к значительному улучшению химико-аналитических параметров оксиазосоединений, полиоксифлавонов и гидроксидантрахинонов в возбужденном состоянии на твердой матрице. На основе изученных реакций комплексообразования разработаны методы количественного определения исследуемых металлов реагентами в растворе и в иммобилизованном состоянии. Определены метрологические параметры определения исследуемых металлов. Методом математической статистики оценена правильность проводимых определений.

Результаты проведенных исследований позволили провести сопоставление метрологических параметров определения исследуемых металлов. Показано, что чувствительность определения свинца с применением иммобилизованного реагента снижена 8-10 раз по сравнению с определением предлагаемыми реагентами в растворе.

Показано положительное влияние иммобилизации на избирательность реакций оксиазосоединений. Особо следует подчеркнуть возможность определения исследуемых металлов в присутствии 500-1000 кратных количеств тушителей люминесценции, значительное улучшение селективности определения по отношению к сопутствующим элементам.

Результаты сравнения метрологических характеристик методик показали преимущества иммобилизации: повышение чувствительности и улучшение избирательности при иммобилизации органических реагентов.

Оценка конкурентоспособности разработанных сорбционно-люминесцентных методик показала, что разработанные методики по метрологическим характеристикам (правильность, воспроизводимость, избирательность, нижняя граница определяемых содержаний, предел обнаружения, экспрессность и др.) несколько не уступают давно известным и широко применяемым аналитическим методикам их определения, а полученные при этом результаты отличаются хорошей надежностью и достоверностью, что свидетельствует о высокой конкурентоспособности разработанных сорбционно-спектрофотометрических методик определения свинца.

На основе изученных реакций комплексообразования предложены экспрессные, чувствительные и селективные методики количественного сорбционно-люминесцентного определения свинца иммобилизованными реагентами в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. Предлагаемые сорбционно-люминесцентные методы с использованием иммобилизованных реагентов отличаются от аналогичных люминесцентных более низким пределом обнаружения, а также более высокой избирательностью по отношению к сопутствующим элементам в исследуемых образцах.

Преимуществом предлагаемых сорбционно-люминесцентных методов определения свинца является возможность их определения непосредственно с поверхности иммобилизованных реагентов после сорбционного концентрирования.

Список литературы:

1. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан от 27 октября 1998 г. № 455 «О классификации чрезвычайных ситуаций техногенного, природного и экологического характера». Источник: <https://lex.uz>.
2. Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан «О создании единой системы мониторинга, обмена информацией и прогнозирования чрезвычайных ситуаций природного, техногенного и экологического характера» от 28.12.2017 г. № 1027. Источник: <https://lex.uz>.
3. Черных Н.А., Байбаева Ю.И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестник Российского университета дружбы народов. Серия: Экология и безопасность жизнедеятельности. 2004. № 1. С. 125-134.
4. Янин Е.П. Введение в экологическую геохимию. М.: ИМГРЭ. 1999. 68 с.
5. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах / Саратов: «Ракурс», 2017. – 178 с.
6. Синдирева А.В., Майданюк Г. Экологическая оценка действия свинца в системе «почва-растение-животное» и разработка научно обоснованных приемов его детоксикации // Вестник КРАСГАУ. -2018. -6 (141). -С. 244-249.
7. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение селена (IV) с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. – 2014. – Т.18. – №4. – С.424-429.
8. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиторал УРСС. 2002. 304 с.

9. Саввин С.Б., Кузнецов В.В., Шереметьев С.В., Михайлова А.В. Оптические химические сенсоры (микро- и наносистемы) для анализа жидкостей // Рос. хим. ж. – 2008. – Т. LII. – № 2. – С. 7-16.
10. Usmanova Kh.U., Juraev I.I., Smanova Z.A. Sorbption-fluorimetric determination of lead ion polymer immobilized reagents and application in analysis of natural waters // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. 2016. №3-4. P. 145-147.