

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ СПІВІСНУЮЧИХ ФОРМ СИЛІЦІУ У ПРИРОДНИХ ПОВЕРХНЕВИХ ВОДАХ

Жежеря Т. П.

Інститут гідробіології НАНУ, м. Київ, Україна

tanyadyka@ukr.net

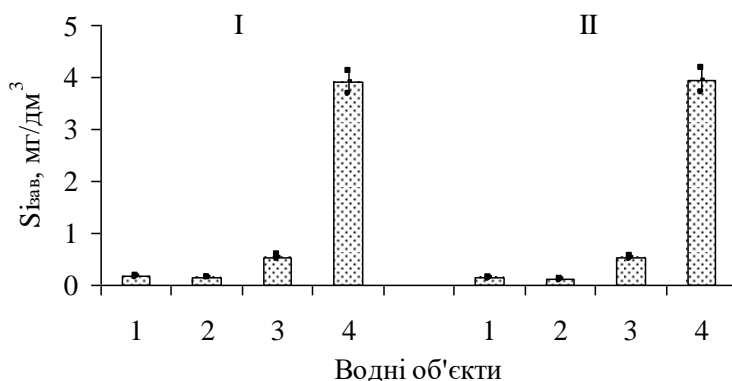
Вступ. До важливих компонентів природних поверхневих вод належать біогенні речовини – сполуки азоту, фосфору та силіцію. Останній – найпоширеніший хімічний елемент у природі і постійний компонент поверхневих вод. Силіцій життєво необхідний для багатьох рослинних і тваринних організмів, а також людини. Серед водяних організмів він вкрай потрібний для розвитку і функціонування діатомових водоростей, які активно споживають його для побудови своїх кремнеземних панцирів [1]. У водних об'єктах вміст силіцію не перевищує кількох десятків міліграмів у 1 дм³ [2].

У поверхневих водах силіцій знаходиться у розчинній, колоїдній і завислій формах. Розчинна форма представлена молекулами силікатної кислоти (H₄SiO₄) або йонною формою (H₃SiO₄⁻), співвідношення між якими залежить від рН води. При рН 7,0 силікатна кислота на 99,9% знаходиться у вигляді недисоційованих молекул, а в інтервалі рН 8,0–10,0 з'являється йонна форма [3]. У поверхневих водах також виділяють мономерно-димерну, полімерну і зв'язану з розчиненими органічними речовинами (РОР) форми силікатної кислоти. При зростанні концентрації силіцію, зниженні температури і рН води може утворюватися колоїдна форма. У завислій формі силіцій входить до складу дрібнодисперсних частинок мінералів і гірських порід та силіційвмісних планктонних організмів і їхніх відмерлих решток. На поверхні твердих частинок, що містять катіони магнію, кальцію, феруму, алюмінію, він може бути представлений адсорбційною формою.

Дослідження співіснуючих форм силіцію у поверхневих водах – це одна з актуальних проблем, з вирішенням якої можна встановити основні шляхи його міграції та розподілу між абіотичними і біотичними компонентами у водних об'єктах різного типу (річки, озера, водосховища), а також оцінити його біодоступність.

Результати досліджень та їхнє обговорення. Для отримання коректних результатів щодо вмісту та форм знаходження силіцію у воді важливо дотримуватись певної послідовності дій пробопідготовки та застосування низки методів. Проби води відбирали батометром Рутнера або модифікованим батометром-скляною та доставляли до лабораторії у поліпропіленовому посуді максимально швидко. Для відокремлення завислих речовин (ЗР) пробу води об'ємом 1,0–1,5 дм³ пропускали через мембранний фільтр “Synpro” (Чехія, діаметр пор 0,4 мкм). Вміст силіцію у складі ЗР визначали після двостадійної обробки ЗР: спочатку методом “мокрого спалювання” та подальшим руйнуванням залишку в розчині NaOH з використанням тефлонового тигля та сталюого автоклаву [4]. При “мокрому спалюванні” фільтр із ЗР поміщали у кварцову склянку, в яку при нагріванні додавали спочатку 2,0 см³ концентрованої HNO₃ (“х. ч.”), а потім 1,0 см³ концентрованої H₂SO₄ (“х. ч.”) і після обуглення органічних речовин вносили покраплинно концентровану HNO₃ та кип'ятили до знебарвлення розчину і появи білої пари. Отриману таким способом суспензію із силіційвмісними залишками охолоджували і обережно переносили в мірну пластикову пробірку та доводили її об'єм бідистильованою водою до 10 см³. Завислі частинки суспензії відділяли центрифугуванням. У надосадовому розчині визначали

концентрацію силіцію, який входить до органічної складової ЗР. У подальшому до ЗР, вилучених із суспензії, додавали 10 см³ бідистильованої води і 8 моль/дм³ розчин NaOH до нейтральних величин рН та додатково вносили ще 10 см³ 8 моль/дм³ розчину NaOH і кількісно переносили у фторопластовий тигель в об'ємі 25 см³ та вкладали в сталевий автоклав, який нагрівали протягом 5 год при 230°C (гідротермальна обробка). В одержаному розчині знаходили концентрацію силіцію у складі ЗР мінерального походження. Необхідність і важливість застосування способу двостадійної обробки зумовлена тим, що під час “мокрого спалювання” зависі вивільняється лише незначна частина силіцію (0,1–5,7 %), що входить до складу органічної складової ЗР або адсорбованого на їхній поверхні [4]. При гідротермальній обробці зависі відбувається руйнування силіційвмісних мінералів і силіційвмісних решток гідробіонтів. Перевірку придатності запропонованого нами способу двостадійної обробки ЗР здійснювали за допомогою широкоживаного методу сплавлення ЗР у суміші натрію карбонату (Na₂CO₃) і натрію тетраборату (Na₂B₄O₇) [3]. У результаті цієї перевірки були отримані близькі результати (рисунок), що дозволило нам у подальшому використовувати запропонований спосіб двостадійної обробки ЗР для визначення завислого силіцію. Перевага запропонованого нами способу двостадійної обробки полягає у зручності виконання (немає потреби використовувати платинові тиглі) та економії електричної енергії.



Концентрація завислого силіцію (Si_{зав}) у пробах води з водних об'єктів: 1 – р. Тетерів (03.01.2012 р.), 2 – Канівське водосховище (06.02.2012 р.), 3 – оз. Вербне (24.04.2012 р.), 4 – Очаківський рукав Кілійської дельти Дунаю, отриманих за допомогою способу двостадійної обробки (I) та сплавлення у суміші Na₂CO₃ і Na₂B₄O₇.

Для дослідження розчинних сполук силіцію слід використовувати йонообмінну і гель-хроматографію, які дозволяють встановити відповідно їхній знак заряду та молекулярну масу. Це важливо для розуміння біодоступності його сполук. Встановити знаходження силіцію у складі силіційвмісних органічних речовин можна за допомогою фотохімічної деструкції POP за дії УФ-опромінювання. Для цього фільтрат проби води або фракцію після йонообмінної або гель-хроматографії об'ємом 15–20 см³ вносили у кварцову склянку і підкислювали декількома краплями концентрованої H₂SO₄ для досягнення рН в межах 1,0–1,5, а потім додавали ще 2–3 краплі 35%-го розчину H₂O₂. й опромінювали ртутно-кварцевою лампою ДРТ–1000 протягом 2,5 годин.

Йонообмінна хроматографія полягає у послідовному пропусканні фільтрату води об'ємом 1,0–1,5 дм³ через колонки, заповнені целюлозними йонітами – діетиламіноетилцелюлозою (ДЕАЕ-целюлозою) і карбоксиметилцелюлозою (КМ-

целюлозою). Після такого розділення отримували три фракції, що відрізняються за знаком заряду: аніонну, катіонну і нейтральну. У процесі такого розділення використовували не скляні, а пластикові колонки з метою запобігання вилугування силіцію зі скла за дії NaOH і HCl як елюентів. Для одержання концентрату аніонної фракції використовували розчин NaOH (0,3 моль/дм³), а катіонної – розчин HCl (0,1 моль/дм³). Концентрацію силіцію в кожній з отриманих фракцій визначали фотометрично після фотохімічного окиснення POP, як зазначено вище.

Під час дослідження молекулярно-масового розподілу розчинених сполук силіцію у складі нейтральної та аніонної фракцій використовували метод гель-хроматографії. Нейтральну фракцію концентрували у 8–12 разів шляхом виморожування, а ступінь концентрування аніонної фракції становив не менше, ніж 40–60 разів. Використовували скляну колонку, заповнену TSK-гелем Toyopearl HW-40F (Японія), яка розділяє розчинні сполуки силіцію в межах від 2,0 до 0,2 кДа. Завдяки гель-хроматографії встановлено, що у поверхневих водах розчинний силіцій знаходиться переважно у вигляді мономерно-димерної форми силікатної кислоти, навіть у висококольорових водах з високим вмістом гумусових речовин (ГР).

Для визначення вмісту силіцію найчастіше використовують два варіанти фотометричного методу. Перший з них базується на визначенні силіцію у вигляді силіціймолібденової гетерополікислоти жовтого кольору, а другий – у вигляді синьої (відновленої) форми силіціймолібденової гетерополікислоти [3]. Нами встановлено, що при одночасному використанні двох вище зазначених варіантів отримані концентрації силіцію були близькими. Наприклад, у пробах води з річок Тетерів і Десна, оз. Вербного і Канівського водосховища концентрація розчинного силіцію при використанні першого варіанту становила відповідно $3,7 \pm 0,43$, $8,6 \pm 0,25$, $3,2 \pm 0,29$ і $5,3 \pm 0,28$ мг/дм³, а другого варіанту – $3,8 \pm 0,15$, $8,8 \pm 0,14$, $3,4 \pm 0,14$ і $5,2 \pm 0,14$ мг/дм³. Перевага другого варіанту фотометричного визначення полягає в його більшій чутливості та нівелюванні заважаючого впливу ГР, а тому для аналізу потрібно значно менший (в 3–4 рази) об'єм фільтрату. Це надзвичайно важливо при дослідженні розподілу сполук силіцію за знаком заряду і вивченні їхнього молекулярно-масового розподілу в окремих фракціях, оскільки відбувається розбавлення проб у процесі розділення. Важлива також стійкість забарвлення комплексу силіціймолібденової гетерополікислоти синього кольору з часом, яка становить 7–10 днів, а не 30–40 хв., як при першому варіанті фотометричного вимірювання.

Література:

1. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Рига: Зинатне, 1978. 588 с.
2. Осадчий В. І., Набиванець Б. Й., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б. Гідрохімічний довідник. Поверхневі води України. Гідрохімічні розрахунки. Методи аналізу. Київ: Ніка-Центр, 2008. 656 с.
3. Набиванець Б. Й., Осадчий В. І., Осадча Н. М., Набиванець Ю. Б. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ: Наукова думка, 2007. 455 с.
4. Zhezherya V.A., Linnik P.N., Zhezherya T.P., Skobley M.P. Methodical peculiarities of the preparation of samples of suspended matter and bottom sediments. *Hydrobiol. J.* 2016. Vol. 52, N 2. P. 83–100.