

ВИКОРИСТАННЯ АРСЕНО-АРОМАТИЧНИХ СПОЛУК В МОДЕЛЮВАННІ АРСЕНОВІСНИХ ВОД

Літинська М.І., Антонюк Р.І., Толстопалова Н.М., Астрелін І.М.

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Присутні в водоймах арсено-ароматичні сполуки можуть мати як природне, так і антропогенне походження. Згідно літературних даних основними методами визначення вмісту цих речовин в водному середовищі є: атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, високоефективна рідинна хроматографія, мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою тощо. Але ці методи є дуже дорогими та потребують складного в обслуговуванні високовартісного обладнання. Заміна в моделюванні води безбарвних арсенілових сполук на $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-гідрокси-3-[[2-[гідрокси(оксидо)арсорил]феніл]гідразиніліден]-4-оксонафтален-2,7-дисульфонат) може значно спростити дослідження. Експериментально встановлено, що фотометричне визначення концентрацій (довжина хвилі 500 нм) в діапазоні 0.2–24.0 мг/дм³ дає точні результати, а, отже, використання $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ є доцільним.

Ключові слова: арсено-органічні сполуки, арсеніл, арсорил, арсон, арсанілова кислота, фотометрія.

Постановка проблеми. В природних водах часто зустрічаються арсеноорганічні речовини різного походження. Переважно це метильовані арсаніти та арсенати, які є результатом мікробіологічної активності в водоймах, але наявні і інші сполуки, наприклад, арсеновісні ароматичні сполуки, арсено-гумінові або арсеноліпідні комплекси тощо [1].

Присутні в водоймах арсено-ароматичні сполуки можуть мати як природне (метаболіти неорганічних арсенатів та арсенітів), так і антропогенне походження (арсеновісні харчові добавки і медикаменти та їх метаболіти).

До 2013 року в США такі харчові добавки як роксарсон, пара-арсанілова кислота, карбарсон та нітарсон (рис. 1) широко використовувались в тваринництві (особливо вирощуванні бройлерів) для пришвидшення росту та запобігання таких захворювань як амебіаз, кокцидоз, гетеракідоз, тощо [2]. В Китаї та країнах Південно-Східної Азії роксарсон все ще є дуже популярним в свиноводстві і птахівництві [3]. В медицині до сих пір використовується такий антибактеріальний засіб як «Ацетарсол», діюча речовина якого також є арсено-ароматичною сполукою ([3-(ацетиламіно)-4-гідроксифеніл]арсонова кислота) (рис. 1).

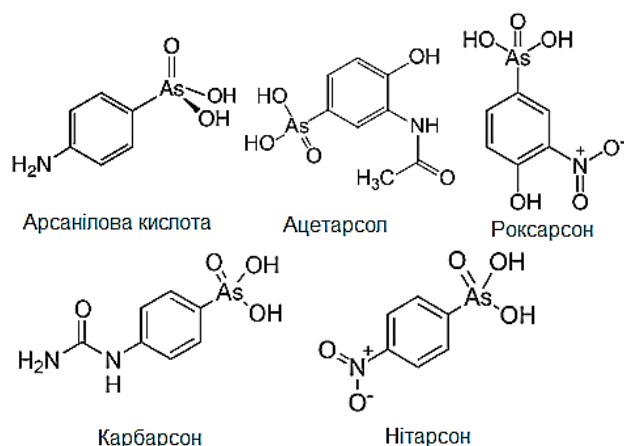


Рис. 1. Структурні формули арсено-ароматичних харчових добавок та медикаментів

Джерело: розроблено авторами

Більшість орґано-арсенових харчових добавок та медикаментів виділяється з продуктами життєдіяльності в практично незміненому стані [4]. А, отже, можуть забруднювати ґрунти та природні води. Тому знаходження ефективних методів видалення арсенових сполук з водного се-

редовища є актуальною та доцільною. Але для цього необхідна розробка такого складу модельної води, щоб, по-перше, структура забрудника була схожа на вищевказані добавки, по-друге, концентрація забрудника легко визначалась після експериментів по очищенню.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Зазвичай в моделюванні арсоновмісних вод використовують п-арсанілову кислоту, феніларсонову кислоту та роксарсон [3, 5-8]. Згідно літературних даних основними методами визначення вмісту цих сполук в водному середовищі є: атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою [3-4], високоефективна рідинна хроматографія [9-11], мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою [9, 11], УФ-спектроскопія [6]. Тобто, спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою є найбільш популярним способом визначення залишкової концентрації арсонових сполук у воді.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми. Визначення концентрації арсено-органічних сполук за допомогою індуктивно-зв'язаної плазми є дуже дорогим та потребує складного в обслуговуванні високовартісного обладнання. З цими ж проблемами стикається і використання рідинної хроматографії. Серед наведених методів найдешевшим є УФ-спектроскопія. Оскільки всі наведені на рис. 1 сполуки є ароматичними, то вони всі мають піки в УФ-області. Але далеко не кожна українська лабораторія має серед обладнання спектрометр, що може вимірювати в УФ-діапазоні. Тобто, для значної частини вітчизняних лабораторій визначення концентрації арсонових сполук представляє труднощі.

Мета статті. Головною метою цієї роботи є заміна в моделюванні води безбарвних арсонілових сполук на $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-гідрокси-3-[[2-[[гідрокси (оксидо)арсорил]феніл]гідразинілден]-4-оксонафтален-2,7-дисульфонат) (рис. 2), який має схожі функціональні групи та поглинає в видимому діапазоні, а, отже, його концентрацію можна вимірювати за допомогою звичайного фотометра.

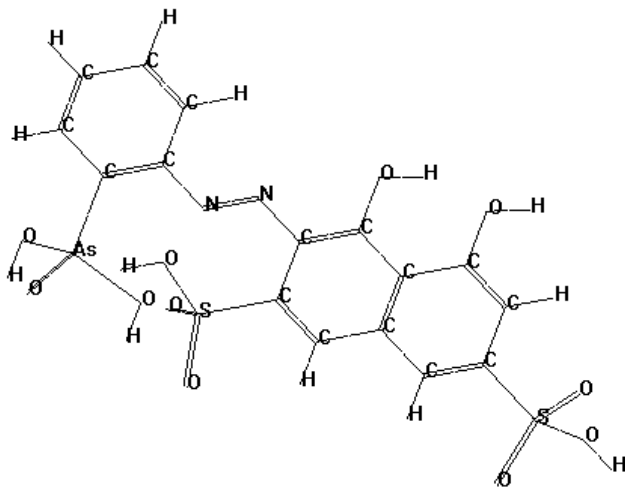


Рис. 2. Структурна формула $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$

Джерело: розроблено авторами

Виклад основного матеріалу. Визначення довжини хвилі, яка дає максимальні значення оптичної густини для розчину $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$,

а, отже, є рекомендованою для його фотометричного визначення було встановлено за допомогою спектрофотометра Nash DR 2800. Для цього було використано скляні кювети товщиною 2 см та розчин $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентрацією 8 мг/дм³. Визначали оптичні густини для довжин хвиль в діапазоні 340-750 нм. Результат наведено на рис. 3.

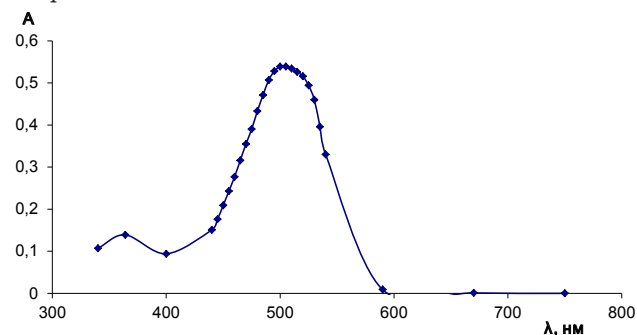


Рис. 3. Спектр поглинання водного розчину $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$

Джерело: розроблено авторами

Згідно рис. 3, пік поглинання припадає на 500-505 нм, де оптична густина (A) досягає значення 0.539. Світлофільтр з довжиною хвилі 500 нм є стандартним для більшості приладів, отже, рекомендованою довжиною хвилі для вимірювання концентрації $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ є 500 нм.

Буває, що з підвищенням концентрації залежність $A = f(C)$ перестає бути лінійною, а значить придатною для фотометричного визначення. Для перевірки лінійності залежності було виміряно відносно дистильованої води оптичні густини розчинів $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентраціями 0.2; 0.4; 0.8; 2.0; 4.0; 8.0; 12.0; 16.0; 20.0 та 24.0 мг/дм³ в скляній кюветі товщиною 2 см за довжини хвилі 500 нм. Калібрувальний графік наведено на рис. 4.

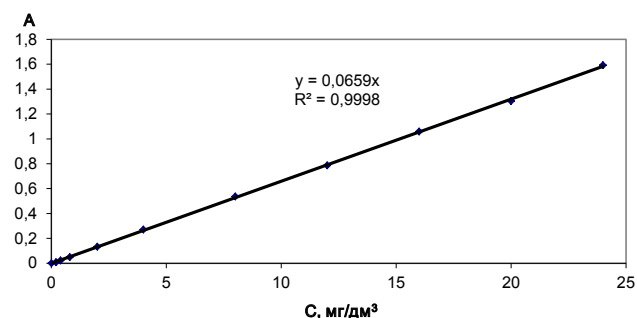


Рис. 4. Калібрувальний графік для водних розчинів $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$

Джерело: розроблено авторами

Згідно рис. 4, калібрувальний графік лінійний на всьому діапазоні 0.2-24.0 мг/дм³ з величиною достовірності апроксимації (R^2) 0.9998.

Також за методикою Вестгарда було розраховано достовірність вимірювань для мінімальної концентрації 0.2 мг/дм³ [12]. На спектрофотометрі Nash DR 2800 було здійснено 20 вимірювань оптичної густини розчину $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ з концентрацією 0.2 мг/дм³ ($l = 2$ см, $\lambda = 500$ нм). З них 13 вимірів показали оптичну густину 0.009, 5 вимірів – 0.010 і по одному разу 0.011 та 0.008.

Середнє значення:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} = 0.0093,$$

де x_i – значення індивідуального виміру, а n – число вимірів.

Стандартне відхилення:

$$s = \sqrt{\frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n(n-1)}} = 0.000657.$$

Стандартне відхилення пов'язане з розподілом контрольних результатів відносно очікуваного середнього значення. Середнє значення є показником центральної тенденції і тому показує точність або систематичну помилку. Тоді як стандартне відхилення є показником ширини розподілу і пов'язане з неточною або випадковою помилкою. Чим більшим є стандартне відхилення, тим ширший розподіл, більша випадкова помилка, і тим менша точність методу; чим менше стандартне відхилення, тим вузьчий і чіткіший розподіл, тим менша випадкова помилка, а, отже, вище точність методу [12].

Як правило, для процедури вимірювання очікується нормальний або гаусовий розподіл контрольних результатів. У випадку гаусового розподілу, очікується, що 68,2% спостережуваних результатів буде в межах середнє значення $\pm 1s$; 95,5% в діапазоні середнє значення $\pm 2s$ та 99,7% в межах середнє значення $\pm 3s$ [12].

Рис. 5 демонструє розподіл вимірів для концентрації 0.2 мг/дм³.

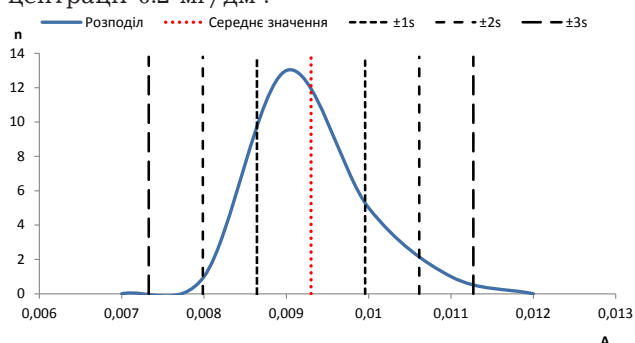


Рис. 5. Розподіл оптичних густин для концентрації 0.2 мг/дм³

Джерело: розроблено авторами

На рис. 5 представлено параметри розподілу, які близькі до гаусівського, тобто 65% в межах середнє значення $\pm 1s$, 95% в діапазоні середнє значення $\pm 2s$ та 100% в межах середнє значення $\pm 3s$.

Коефіцієнт варіації показує стандартне відхилення в відсотках від середнього значення.

Коефіцієнт варіації:

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 = 7.06\%.$$

Список літератури:

1. Litynska M., Astrelin I. & Tolstopalova N. (2017). Ways of Arsenic Compounds Getting into Natural Waters. Modern Environmental Science and Engineering, 3(01), 50-60. [http://doi.org/10.15341/mese \(2333-2581\)/01.03.2017/007](http://doi.org/10.15341/mese (2333-2581)/01.03.2017/007)
2. U.S. Food and Drug Administration (1 Oct 2013). «FDA response to citizen petition on arsenic-based animal drugs» <https://www.fda.gov/AnimalVeterinary/SafetyHealth/ProductSafetyInformation/ucm370568.htm>
3. Joshi T. P., Zhang G., Jefferson W. A., Perfilev A. V., Liu R., Liu H. & Qu J. (2017). Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism. Chemical Engineering Journal, 309 (October), 577-587. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.084>

Стандартне відхилення методу часто змінюється з концентрацією, тобто, чим більша концентрація, тим більшим є стандартне відхилення. Тому для зручності оцінки використовується коефіцієнт варіації [12].

Висновки та пропозиції. Присутні в водах арсено-ароматичні сполуки можуть мати як природне (метаболіти неорганічних арсенатів та арсенітів), так і антропогенне походження (арсеновмісні харчові добавки і медикаменти та їх метаболіти).

Більшість органо-арсенових харчових добавок та медикаментів виділяється з продуктами життєдіяльності в практично незміненому стані. А, отже, можуть забруднювати ґрунти та природні води. Тому знаходження ефективних методів видалення арсенових сполук з водного середовища є актуальною та доцільною. Але для цього необхідна розробка такого складу модельної води, щоб, по-перше, структура забрудника була схожа на вищевказані добавки, по-друге, концентрація забрудника легко визначалась після експериментів по очищенню.

Зазвичай в моделюванні арсеновмісних вод використовують п-арсанілову кислоту, феніларсонову кислоту та роксарсон. Згідно літературних даних основними методами визначення вмісту цих сполук в водному середовищі є: атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно-зв'язаною плазмою, високоефективна рідинна хроматографія, мас-спектрометрія з індуктивно-зв'язаною плазмою, УФ-спектроскопія.

Визначення концентрації арсено-органічних сполук за допомогою індуктивно-зв'язаної плазми є дуже дорогим та потребує складного в обслуговуванні високовартісного обладнання. З цими ж проблемами стикається і використання рідинної хроматографії. Серед наведених методів найдешевшим є УФ-спектроскопія. Оскільки, вищевказані сполуки є ароматичними, то вони всі мають піки в УФ-області. Але далеко не кожна українська лабораторія має серед обладнання спектрометр, що може вимірювати в УФ-діапазоні. Тобто, для значної частини вітчизняних лабораторій визначення концентрації арсенових сполук представляє труднощі.

Заміна в моделюванні води безбарвних арсонілових сполук на $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-гідрокси-3-[[2-гідрокси(оксидо)арсорил]феніл]гідразині-ліден]-4-оксонафтален-2,7-дисульфат) може значно спростити дослідження, оскільки, ця сполука має схожі функціональні групи та поглинає в видимому діапазоні, а, отже, її концентрацію можна вимірювати за допомогою звичайного фотометра. Експериментально встановлено, що фотометричне визначення концентрацій (довжина хвилі 500 нм) в діапазоні 0.2-24.0 мг/дм³ дає точні результати, а, отже, використання $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ є доцільним.

4. Joshi T. P., Zhang G., Cheng H., Liu R., Liu H. & Qu J. (2017). Transformation of para arsanilic acid by manganese oxide: Adsorption, oxidation, and influencing factors. *Water Research*, 116 (March), 126-134. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2017.03.028>
5. Sarker M., Song J. Y. & Jhung S. H. (2017). Adsorption of organic arsenic acids from water over functionalized metal-organic frameworks. *Journal of hazardous materials*, 335, 162-169. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.044>
6. Hu J., Tong Z., Hu Z., Chen G. & Chen T. (2012). Adsorption of roxarsone from aqueous solution by multi-walled carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 377(1), 355-361. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.03.064>
7. Joshi et al. (2016). Adsorption of aromatic organoarsenic compounds by ferric and manganese binary oxide and description of the associated mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 309, 577-587. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.10.084>
8. Czaplicka et al. (2014). Photo-oxidation of p-arsanilic acid in acidic solutions: Kinetics and the identification of by-products and reaction pathways. *Chemical Engineering Journal*, 243, 364-371. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.01.016>
9. Xie X., Hu Y. & Cheng H. (2016). Rapid degradation of p-arsanilic acid with simultaneous arsenic removal from aqueous solution using Fenton process. *Water Research*, 89 (November), 59-67. <http://doi.org/10.1016/j.watres.2015.11.037>
10. Lin J. B., Yuan S., Wang W., Hu Z. H. & Yu H. Q. (2016). Precipitation of organic arsenic compounds and their degradation products during struvite formation. *Journal of Hazardous Materials*, 317 (October), 90-96. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.05.057>
11. Arroyo-Abad U., Mattusch J., Moeder M., Elizalde-Gonzalez M. P., Wennrich R. & Matysik F.-M. (2011). Identification of roxarsone metabolites produced in the system: Soil-chlorinated water-light by using HPLC-ICP-MS/ESI-MS, HPLC-ESI-MS/MS and High Resolution Mass Spectrometry (ESI-TOF-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26(1), 171-177. <http://doi.org/10.1039/c0ja00105h>
12. Westgard J. O. (2010). Basic QC Practices. Training in Statistical Quality Control for Medical Laboratories. (P. L. Barry & J. Carr, Eds.) (3th ed.). Madison: Westgard QC, Inc.

Литинская М.И., Антонюк Р.И., Толстопалова Н.М., Астрелин И.М.

Национальный технический университет Украины
«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЫШЬЯКО-АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В МОДЕЛИРОВАНИИ МЫШЬЯКОСОДЕРЖАЩИХ ВОД

Аннотация

Присутствующие в водоемах мышьяко-ароматические соединения могут иметь как естественное, так и антропогенное происхождение. Согласно литературным данным основными методами определения содержания этих веществ в водной среде являются: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, высокоэффективная жидкостная хроматография, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и т.д. Но эти методы являются очень дорогими и требуют сложного в обслуживании дорогостоящего оборудования. Замена в моделировании воды бесцветных арсоновых соединений на $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-гидроксид-3-[[2-[гидроксид(оксидо)арсорил]фенил]гидра-зинилиден]-4-оксонафталин-2,7-дисульфат) может значительно упростить исследования. Экспериментально установлено, что фотометрическое определение концентраций (длина волны 500 нм) в диапазоне 0.2-24.0 мг/дм³ дает точные результаты, а, следовательно, использование $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ является целесообразным.

Ключевые слова: мышьяко-органические соединения, арсонил, арсорил, арсон, арсаниловая кислота, фотометрия.

Litynska M.I., Antoniuk R.I., Tolstopalova N.M., Astrelin I.M.

National Technical University of Ukraine
«Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

APPLICATION OF ARSENIC AROMATIC COMPOUNDS IN MODELING OF ARSENIC-CONTAINING WATERS

Summary

Arsenic aromatic compounds, which are present in reservoirs, can have both natural and anthropogenic origin. According to the literature data, atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma, high performance liquid chromatography, mass spectrometry with inductively coupled plasma are the main methods of determining for these substances in the aquatic phase. But these methods are very expensive and require complicated maintenance of high-priced equipment. Replacing of colorless arsonyl compounds on $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ (5-hydroxy-3-[[2-[hydroxy(oxido)arsoryl]phenyl]hydrazinylidene]-4-oxonaphthalene-2,7-disulfonate) can significantly simplify the research. It has been established experimentally that the photometric determination of concentrations (wavelength of 500 nm) in the range of 0.2-24.0 mg/l gives precise results, and, consequently, the application of $C_{16}H_{13}N_2O_{11}S_2As$ is appropriate.

Keywords: arsenic organic compounds, arsonil, arsoryl, arsone, arsanilic acid, photometry.