

ДОСЛІДЖЕННЯ КАТІОННОГО СКЛАДУ ВОД ПИТНИХ І ПРИРОДНИХ МЕТОДОМ КАПІЛЯРНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ

Г. П. Ривак, канд. с.-г. наук

Державний науково-дослідний контрольний інститут ветеринарних препаратів
та кормових добавок
вул. Донецька, 11, м. Львів, 79019, Україна

У статті проведено порівняльну оцінку різних методів досліджень катіонного складу води, подано результати впровадження методу капілярного електрофорезу для одночасного визначення вмісту іонів амонію, калію, натрію, магнію, літію, барію, стронцію та кальцію, а також встановлено калібрувальні характеристики для даного методу дослідження. Отримані результати свідчать, що метод капілярного електрофорезу для одночасного визначення іонів амонію, калію, натрію, магнію, літію, барію, стронцію та кальцію у воді, проведений за допомогою приладу «Капель-105М» є відтворюваним, достатньо точним та вірогідним. Калібрувальні характеристики задовольняють умови для цього методу досліджень, а саме: коефіцієнт кореляції більший 0,99, а значення відхилень у кожній точці не перевищує 10 %.

Ключові слова: ІОНИ, КАТІОНИ, КАЛІБРУВАННЯ, МЕТОД КАПІЛЯРНОГО ЕЛЕКТРОФОРЕЗУ, СТАНДАРТНІ ЗРАЗКИ.

Одним із основних критеріїв отримання якісної та безпечної продукції тваринництва є вода, яка входить до складу всіх органів і тканин організму та становить приблизно 75 % маси тіла тварин. Усі біохімічні реакції, що лежать в основі життя, відбуваються за її безпосередньої участі. Вода в крові й тканинній рідині бере участь у транспорті речовин між клітинами й органами, регулює осмотичний тиск, підтримує температурний гомеостаз, виводить продукти обміну з організму.

Хімічний склад води залежить від багатьох факторів: фізико-географічних (рельєф, клімат, вивітрювання, ґрунтовий покрив); геологічних (склад гірських порід, тектонічна будова, гідрогеологічні умови); фізико-хімічних (хімічні властивості елементів, кислотно-лужні і окиснювально-відновні умови, змішування вод і катіонний обмін); біологічних (діяльність рослин і живих організмів); антропогенних (всі фактори, пов'язані з діяльністю людини) [1, 2].

За академіком В. І. Вернадським [3], природні води належать до складних водних розчинів. До них входять макро- й мікроелементи, гази, органічні речовини, мікроорганізми. Зокрема, нині в підземних водах виділено 85 (зі 105) хімічних елементів таблиці Д. І. Менделєєва, які характеризують загальний хімічний стан води, її властивості та визначають наукове й практичне значення.

Крім того, вода, як універсальний біологічний розчинник, є джерелом надходження в організм тварин і птиці різних мінеральних речовин у вигляді катіонів (натрій, калій, кальцій, магній тощо) і аніонів (хлориди, йодиди, броміди, сульфати і ін.) [4]. Їх нестача або надлишок впливають на якість води, збагачуючи її макро- та мікроелементами, і необхідними для організму, і тими, які погіршують її якість та безпечність, тим самим призводять до виникнення цілого ряду захворювань, а це впливає на збереженість поголів'я та продуктивність сільськогосподарських тварин і птиці.

Тому контролювання води за її хімічним складом є необхідною складовою для забезпечення тваринництва якісною та безпечною водою для напування.

Сьогодні існують різноманітні методи досліджень іонного складу води. Наприклад, іони кальцію і магнію визначають титриметричним, потенціометричним та атомно-абсорбційним методами, іони натрію та калію – гравіметричним, полуменевофотометричним методами. Застосовують також експресні методи аналізу, наприклад, іонну хроматографію та кондуктометрію. Іонна хроматографія дозволяє одночасно визначати декілька катіонів: за допомогою кондуктометричного детектора та аналітичних колонок для визначення Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} катіонів, а час аналізу становить 20 хв.

Метод капілярного електрофорезу, впроваджений в лабораторії контролю кормових добавок і преміксів ДНДКІ ветпрепаратів та кормових добавок, дозволяє одночасно аналізувати іони Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} з високою ефективністю, оскільки розділення проходить в обмеженому просторі (капілярі) з участю рухомої рідкої фази (буферного розчину), а для реєстрації сигналів використовують подібні принципи детектування та програмної обробки даних, як у хроматографії.

Перевагами методу капілярного електрофорезу є: висока ефективність розділення зразка; відсутність колонки, сорбенту; невеликий об'єм аналізованої проби і буферів, при цьому практично непотрібне застосування високочистих, дорогих органічних розчинників, а також невеликий час аналізу – 6 хв.

Матеріали і методи. Метод капілярного електрофорезу базується на фільтруванні, за необхідності розведенні проби бідистильованою водою, подальшому поділі, ідентифікації і визначенні масової концентрації іонів Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Детектування проводять за власного поглинання за довжини хвилі 200 нм.

Масову частку іонів цим методом визначають у пробах питних (в тому числі розфасованих по ємностях), природних і водах для напування тварин і птиці з використанням системи капілярного електрофорезу «Капель-105М» [5].

Діапазон визначення катіонів такий: для NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} від 0,5 мг/дм³ до 5000 мг/дм³; для Li^+ від 0,015 мг/дм³ до 2,0 мг/дм³; для Ba^{2+} від 0,1 мг/дм³ до 10 мг/дм³; Mg^{2+} від 0,25 мг/дм³ до 2500 мг/дм³; для Sr^{2+} від 0,25 мг/дм³ до 25 мг/дм³.

Для проведення досліджень було здійснено такі процедури: підготовка капіляра до роботи, приготування буферних, калібрувальних і контрольних розчинів, калібрування системи капілярного електрофорезу «Капель-105М» і підготовка проб [6].

Калібрування системи проводили за допомогою калібрувальних і контрольного розчинів з використанням стандартних зразків катіонів Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} (з концентрацією 1 мг/см³) виробництва СКТБ ДВ ФХІ НАН України.

Для забезпечення чистоти досліду, бідистильовану воду, з якої готувалися розчини, аналізували за вмістом даних катіонів. Аналізування зразків води: природної зі свердловини, з криниці, з озера, води питної, а також води для напування сільськогосподарської птиці, проводили за відповідних параметрів приладу (табл. 1).

Таблиця 1

Умови проведення аналізу приладом «Капель-105М»

Схема аналізу	Умови досліджень
Визначені катіони в порядку виходу піків	NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+}
Довжина хвилі	200 нм
Температура, °С	20
Введення проби	30 мбар, 20 с
Напруга, кВ	+20
Час виходу компонентів, хв.	6

Результати й обговорення. На електрофореграмі бідистильованої води, взятої для досліджень, не виявлено піків, які відповідають часу міграції досліджуваних катіонів.

Для калібрування системи капілярного електрофорезу було побудовано калібрувальний графік, реєструючи по дві електрофореграми для кожного розчину в умовах, відповідних аналізу. Перевірено його стабільність за допомогою контрольного розчину, встановлено ширину вікна ідентифікації 5 % і на отриманих електрофореграмах перевірено автоматичну ідентифікацію компонентів.

Електрофореграму калібрувальних розчинів (у пакеті) наведено на рисунку 1.

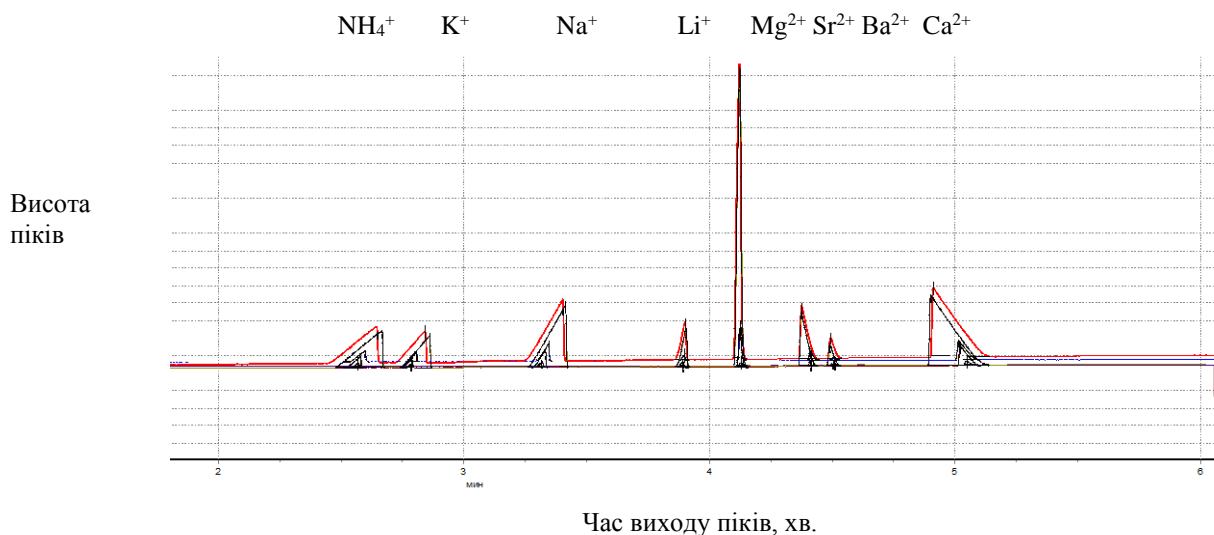


Рис. 1. Електрофореграма калібрувальних розчинів для визначення катіонів (зліва на право): 1 – іон амонію з концентраціями від 0,5 до 50,0 мг/дм³; 2 – іон калію – від 0,5 до 50,0 мг/дм³; 3 – іон натрію – від 0,5 до 50,0 мг/дм³; 4 – іон літію – від 0,02 до 2,0 мг/дм³; 5 – іон магнію – від 0,25 до 25,0 мг/дм³; 6 – іон стронцію – від 0,25 до 25,0 мг/дм³; 7 – іон барію – від 0,1 до 10,0 мг/дм³; 8 – іон кальцію – від 0,5 до 50,0 мг/дм³

На електрофореграмі калібрувальних розчинів наведено піки іонів Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ різних концентрацій, передбачених для калібрування системи капілярного електрофорезу. Показники, які характеризують отримані електрофореграми, наведено в таблиці 2.

У відповідних умовах було проведено аналіз взятих для досліджень зразків води і отримано результати у вигляді електрофореграм, одну з яких подано на рисунку 2.

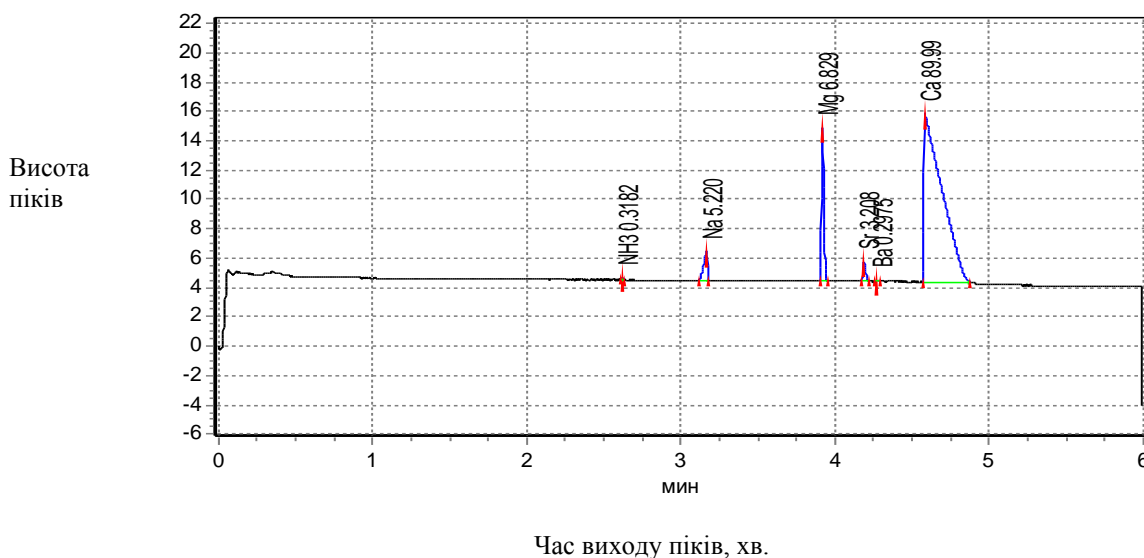


Рис. 2. Електрофореграма результатів дослідження зразка води природної зі свердловини

Калібрувальні характеристики стандартних калібрувальних розчинів катіонів у воді

№ п/п калібрувального розчину	Час виходу піків, хв.	Назва досліджуваного катіону	Висота	Площа	Концентрація, мг/дм ³
1	2.648	NH ₄ ⁺	4.117	244.6	50.00
	2.843	K ⁺	3.644	134.0	50.00
	3.405	Na ⁺	6.989	319.7	50.00
	3.902	Li ⁺	4.365	57.52	2.000
	4.125	Mg ²⁺	33.640	385.0	25.00
	4.377	Sr ²⁺	6.049	112.7	25.00
	4.493	Ba ²⁺	2.342	31.90	10.00
	4.912	Ca ²⁺	7.955	508.1	50.00
2	2.615	NH ₄ ⁺	1.275	24.44	4.992
	2.823	K ⁺	1.025	13.38	4.998
	3.367	Na ⁺	1.998	32.09	5.024
	3.925	Li ⁺	0.621	5.713	0.1984
	4.158	Mg ²⁺	4.093	36.42	2.464
	4.348	Sr ²⁺	1.097	10.82	2.400
	4.495	Ba ²⁺	0.320	3.104	0.9731
	4.957	Ca ²⁺	2.243	51.86	5.102
3	2.652	NH ₄ ⁺	0.255	2.441	0.4986
	2.770	K ⁺	0.213	1.401	0.5230
	3.200	Na ⁺	0.457	4.126	0.5460
	3.775	Li ⁺	0.096	0.7930	0.02154
	4.013	Mg ²⁺	0.429	3.538	0.2497
	4.298	Sr ²⁺	0.126	1.125	0.2495
	4.487	Ba ²⁺	0.121	0.5290	0.1059
	4.932	Ca ²⁺	0.472	5.779	0.5286

Аналізуючи час виходу піків калібрувальних розчинів, можна зробити висновок, що він співпадає для досліджуваних катіонів, не залежно від їх концентрації. Висота і площа піків знижується прямопропорційно до заданої концентрації калібрувальних розчинів, що свідчить про прийнятність калібрувальних характеристик. При цьому значення відхилень у кожній точці калібрувальної характеристики не перевищують 10 %, а коефіцієнт кореляції більший 0,99.

Використавши програмне забезпечення, на отриманих електрофореграмах зразків ідентифіковано піки досліджуваних катіонів, які співпадають за часом міграції з ідентичними в контрольному зразку. Показники, які характеризують отримані електрофореграми, наведено в таблиці 3.

Проаналізувавши отримані результати, можна зробити висновок, що час міграції катіонів у дослідних зразках співпадає з аналогічним у калібрувальних і контрольному розчинах, їх концентрація, висота їх піків та площа знаходились у межах діапазону вимірювання за даним методом.

На стадії відпрацювання методу та ідентифікації катіонів у дослідних зразках, було застосовано метод добавок. Для цього в досліджувані зразки було внесено суміш стандартних зразків розчинів досліджуваних катіонів відповідної концентрації.

За повторного аналізування зразків ідентифіковано піки Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ за відповідного часу міграції та в межах діапазону лінійності калібрувальної характеристики.

Отже, отримані нами результати досліджень задовольняють вимоги атестованої методики і є прийнятними при дотриманні рекомендованих значень об'ємів розчинів і розведень проб, залежно від їх виду та вмісту досліджуваних катіонів.

Результати досліджень дослідних зразків води питної і природної

Назва зразка	Час виходу піків, хв.	Назва досліджуваного катіону	Висота	Площа	Концентрація, мг/дм ³
Вода питна (фасована)	3.253	Na ⁺	1.946	37.10	5.808
	4.987	Ca ²⁺	0.173	2.813	0.2768
Вода з криниці	2.760	K ⁺	1.916	51.08	19.07
	3.307	Na ⁺	3.201	92.16	14.43
	4.150	Mg ²⁺	5.709	69.36	4.503
	4.491	Ba ²⁺	0.225	2.546	0.7982
	5.017	Ca ²⁺	13.470	1634	160.8
Вода озерна	2.753	K ⁺	0.736	9.381	3.503
	3.257	Na ⁺	5.583	206.1	32.28
	4.132	Mg ²⁺	23.548	208.5	13.54
	4.297	Sr ²⁺	1.422	13.34	2.959
	4.923	Ca ²⁺	10.388	771.8	75.94
Вода зі свердловини	2.620	NH ₄ ⁺	0.174	1.558	0.3182
	3.265	Na ⁺	1.890	33.34	5.220
	3.920	Mg ²⁺	10.503	105.2	6.829
	4.290	Sr ²⁺	1.253	14.46	3.208
	4.475	Ba ²⁺	0.095	0.9490	0.2975
	4.987	Ca ²⁺	11.370	914.5	89.99
Вода для напування сільськогосподарської птиці	2.772	K ⁺	1.143	18.75	7.001
	3.228	Na ⁺	1.811	30.84	4.829
	4.120	Mg ²⁺	16.561	202.4	13.14
	4.490	Ba ²⁺	1.662	23.32	7.311
	5.082	Ca ²⁺	10.984	1135	111.6

ВИСНОВКИ

1. Отримані результати досліджень свідчать, що метод капілярного електрофорезу, проведений на приладі “Капель-105/105М” є відтворюваним, достатньо точним та вірогідним у випадку досліджень води питної, природної та води для напування тварин і птиці. Калібрувальні характеристики визначення іонів Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ задовільняють умови для даного методу досліджень, а саме: коефіцієнт кореляції більший 0,99, а значення відхилень у кожній точці не перевищує 10 %.

2. Застосований метод добавок для ідентифікації досліджуваних катіонів дозволив краще ідентифікувати дані компоненти з відповідними висотою, площею і концентрацією, а також часом міграції піків.

3. Отже, метод капілярного електрофорезу може застосовуватися для контролювання вмісту катіонів Li⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ у воді питній і природній.

Перспективи досліджень. Подальші дослідження будуть спрямовані на впровадження та відпрацювання методу капілярного електрофорезу для визначенні вмісту аніонів (хлоридів, фосфатів, фторидів, нітритів тощо) у воді питній і природній.

STUDY OF CATIONIC DRINKING AND NATURAL WATER BY CAPILLARY ELECTROPHORESIS

G. P. Ryvak

State Scientific-Research Control Institute of Veterinary Medicinal Products and Feed Additives
11, Donetska str., Lviv, 79019, Ukraine

S U M M A R Y

In the article the comparative assessment of different methods of research cationic water presents outcomes of capillary electrophoresis method for simultaneous determination of ammonium ions, potassium, sodium, magnesium, lithium, barium, strontium and calcium, as well as set the calibration characteristics for this method of investigation. The results show that capillary electrophoresis method for simultaneous determination of ammonium ions, potassium, sodium, magnesium, lithium, barium, strontium and calcium in water, carried out using the instrument «Capel-105M» is reproducible, accurate and quite likely. Gauge characteristics meet the conditions for this method of research, namely the correlation coefficient greater than 0,99 and the value deviations at each point does not exceed 10 %.

Keywords: IONS, CATIONS, CALIBRATION, CAPILLARY ELECTROPHORESIS, STANDARD SAMPLES.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННОГО СОСТАВА ВОД ПИТЬЕВЫХ И ПРИРОДНЫХ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Г. П. Рывак

Государственный научно-исследовательский институт ветеринарных препаратов
и кормовых добавок
ул. Донецкая, 11, г. Львов, 79019, Украина

А Н Н О Т А Ц И Я

В статье проведена сравнительная оценка различных методов исследований катионного состава воды, представлены результаты внедрения метода капиллярного электрофореза для одновременного определения содержания ионов аммония, калия, натрия, магния, лития, бария, стронция и кальция, а также установлены калибровочные характеристики для данного метода исследования. Полученные результаты свидетельствуют, что метод капиллярного электрофореза для одновременного определения ионов аммония, калия, натрия, магния, лития, бария, стронция и кальция в воде, проведенный с помощью прибора «Капель-105М» является воспроизводимым, достаточно точным и достоверным. Калибровочные характеристики соответствуют условиям для данного метода исследований, а именно: коэффициент корреляции больше 0,99, а значение отклонений в каждой точке не превышает 10 %.

Ключевые слова: ИОНЫ, КАТИОНЫ, КАЛИБРОВКА, МЕТОД КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА, СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ.

Л І Т Е Р А Т У Р А

1. *Бойко А. І.* Загальна характеристика та особливості умов формування підземних вод на території Полтавської області як основного джерела питного водопостачання / А. І. Бойко // Вісник Полтавської державної аграрної академії. – Полтава, 2011. – № 2. – С. 169–173.
2. *Копилевич В. А.* К вопросу нормирования количества воды для разных видов водопотребления / В. А. Копилевич, Л. В. Войтенко // Вода і водоочисні технології. – 2010. – № 5–6. – С. 17–19.

3. Рудько Г. І. Гідрогеохімія: Підручник / Г. І. Рудько. – К.: Вид.-полігр. центр «Київський університет», 2007. – 255 с.

4. Fiquerpon J. Land use impact on water quality: Valuny forest services in terms of the water supply sector / J. Fiquerpon, S. Garcia, A. Stenger // *Jornal of Environmental Management*. – Vol. 126, 15 September, 2013. – P. 113–121.

5. Комарова Н. В., Каменцев Я. С. Практическое руководство по использованию системы капиллярного электрофореза «Капель». Санкт-Петербург, 2008. – 208 с.

6. М 01-45-2009 «Методика измерений массовой концентрации бромид- и йодид-ионов в пробах природных, питьевых и минеральных вод методом капиллярного электрофореза с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель-105М», Санкт-Петербург, 2014. (Свидетельство № 01.04.114/01.00035-2011/2014 от 02.10.2014).

Рецензент – В. О. Величко, д. вет. н., ДНДКІ ветпрепаратів та кормових добавок.