

УДК 543.3:[546.28:+543.422]

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВРЕМЕННЫХ СПОСОБОВ ПРОБОПОДГОТОВКИ

Бекбулатова Индира Абдумоминовна<sup>1</sup>,  
bekbulatova\_indira@mail.ru

Скворцова Лидия Николаевна<sup>1</sup>,  
lnskvorcova@inbox.ru

Щёголева Ирина Сергеевна<sup>2</sup>,  
irinamazurova@inbox.ru

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36.

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

**Актуальность работы** обусловлена созданием высокочувствительных современных экспрессных методик определения растворимого кремния в природных водах доступными физико-химическими методами анализа.

**Цель работы:** современные способы пробоподготовки природных вод с применением ультразвуковых и ультрафиолетовых полей, фотоактивных каталитических систем для разрушения поликремниевых кислот и комплексов кремния с гуминовыми веществами при определении общего содержания растворимых форм кремния спектрофотометрическим методом анализа.

**Методы исследования:** спектрофотометрия, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

**Результаты.** Для создания современных эффективных способов пробоподготовки природных вод при определении растворимого кремния спектрофотометрическим методом в виде жёлтого кремниймолибденового комплекса с применением референтной методики изучены возможности ультразвукового и ультрафиолетового излучений, фотокаталитической системы Фентона для разрушения поликремниевых кислот и комплексов кремния с гуминовыми веществами. Показано, что наиболее эффективным способом пробоподготовки является фотохимическая система Фентона. Разработанная методика пробоподготовки применена для анализа термальных и болотных вод на содержание растворимого кремния методом спектрофотометрии. Правильность методики доказана сопоставлением полученных результатов с результатами анализа вод методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (MS-ISP) с использованием норматива контроля. В условиях ультрафиолетового излучения происходит разрушение поликремниевых кислот, что можно использовать для количественной оценки различных форм кремниевых кислот методом спектрофотометрии. Установлено, что ультразвуковое излучение не позволяет контролировать методом спектрофотометрии все растворимые формы кремния.

### Ключевые слова:

Кремний, полимерные формы кремниевых кислот, коллоидные формы кремния, пробоподготовка, ультрафиолетовое излучение, ультразвуковые колебания, гуминовые вещества, болотные воды, метод молекулярной спектрофотометрии.

### Введение

Растворимые соединения кремния играют важную роль в процессах обмена веществ в живых системах. Физиологически значимые количества кремния для здоровья человека составляют не более 10 мг/дм<sup>3</sup> (ПДК). Недостаточное или избыточное поступление кремния в организм человека может служить причиной возникновения ряда заболеваний, в частности сердечно-сосудистых, мочекаменных. Поэтому содержание кремния, относящегося ко второму классу опасности, в питьевой воде стали регламентировать с 1996 г.

В природных водах кремний может находиться в растворенном или коллоидном состоянии [1–4]. Основными растворимыми формами кремния являются производные ортокремниевой (H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>) и метакремниевой (H<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) кислот. Известно, что кремневые кислоты склонны к полимеризации, поэтому в воде наряду с мономерами могут существовать димерные H<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и H<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>9</sub> и полимерные формы. При изучении форм нахождения

кремния в почвенных водах авторы [5] рассматривают равновесия между мономерными и поликремниевыми кислотами в водных системах через образование промежуточных и нестабильных низкомолекулярных олигомерных форм кремневой кислоты. [6]. Процессы полимеризации кремниевых кислот в значительной степени зависят от кислотности, концентрации кремния и солевого состава раствора.

В поверхностных водах кремний также может находиться в форме устойчивых растворимых кремнийорганических производных, прежде всего соединений кремниевых кислот с гуминовыми веществами (ГВ). По мнению авторов [7, 8], соединения кремниевых кислот с гуминовыми кислотами (ГК) образуются по донорно-акцепторному механизму, а с фульвокислотами (ФК) – посредством водородных связей. В работе [9] обнаружена высокая растворимость кремния в щелочной среде вследствие образования химически устойчивых соединений с гуминовыми кислотами с наличием

эфирной связи Si-O-C. Данные соединения могут разлагаться ферментативно до свободной монокремниевой кислоты и органических остатков гуминовых кислот. Образование кремнийорганических соединений при взаимодействии кремния с гуминовыми кислотами также обсуждается авторами работы [10].

Определение содержания кремния в водах различной природы чаще всего проводят методом Маллена и Райли (1979 г.) с молибдатом аммония в форме жёлтого кремниймолибденового комплекса (КМК). Концентрацию кремния с использованием данной реакции определяют спектрофотометрическим методом (СФ) по референтной методике, позволяющей контролировать мономерно-димерные формы кремния [11]. При изучении роли подвижных соединений кремния в растениях в работе [5] для повышения чувствительности метода предложено модифицировать методику последующим восстановлением сульфатом железа КМК жёлтого цвета в комплекс синего цвета. Определение высокомолекулярных поликремниевых кислот по данной методике проводят после перевода полимеров в мономеры посредством длительной щелочной обработки.

В работах В.В. Матыченкова [12] показано, что разрушение полимерных форм кремниевых кислот можно также достигать ультразвуковой обработкой растворов, а авторами исследования [13] предложено воздействием ультразвука переводить коллоидные формы кремниевых кислот в растворимое состояние для предотвращения образования трудноудаляемых отложений в технологических водах теплоэлектростанций.

Кроме того, давно и успешно применяют [14, 15] фотохимические способы пробоподготовки природных объектов для устранения мешающего влияния органической матрицы и разрушения комплексов тяжёлых металлов, прежде всего с гуминовыми веществами, для их определения методом ИВ. Наиболее эффективной окислительной системой в условиях гомогенного катализа является система Фентона, которая заключается в инициировании гидроксил-радикалов путем добавления в раствор, содержащий пероксид водорода, катализаторов (катионы переходных металлов, таких как  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ ). Скорость реакции Фентона значительно увеличивается под действием УФ излучения, такие системы получили название фото-Фентона. Так, авторам работы [16] удалось добиться снижения содержания 32 органических загрязнителей (лекарственные препараты, ингибиторы коррозии, пестициды) на 97–98 % на очистных сооружениях в г. Лозанна (Швейцария) в процессе фото-Фентона, проводимом при облучении ультрафиолетом (254 нм) практически в нейтральной среде. При этом ввиду содержания в сточных водах железа оказалось возможным исключить использование этого реагента.

В этой связи представляло интерес разработать эффективные способы пробоподготовки природ-

ных вод с применением УЗ- и УФ-полей для определения общего содержания растворимого кремния методом СФ с молибдатом аммония.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали модельный раствор кремниевой кислоты, приготовленный растворением метасиликата натрия ( $Na_2SiO_3 \cdot 1,5H_2O$ ) в дистиллированной воде. Концентрацию кремния в исходном растворе определяли методами СФ (Spekol 21 UV/VIS Spectrophotometer, Analytik Jena, Germany) в виде жёлтого КМК [17] и MS-ISP (NexION 300D, США). Для построения градуировочной характеристики использовали МСО раствора с массовой концентрацией кремния ( $1,00 \pm 0,05$ ) мг/дм<sup>3</sup> (СКТБ с ОП ФХИ НАНУ, Украина).

Гумусовые вещества получали посредством щелочной вытяжки из торфов Томской области по методике И.В. Тюрина в модификации В.В. Пономаревой и Т.А. Плотниковой [18]. Концентрацию ГВ в модельных растворах и природных водах устанавливали титриметрическим методом [19].

Для исследования взаимодействия кремниевой кислоты с ГВ готовили серию модельных растворов с различными значениями pH, которые варьировали в интервале 3–8 с помощью растворов 0,1 М HCl и 0,1 М NaOH по pH-метру (pH-метр/милливольтметр РР-15, Германия). Концентрацию кремния в модельных растворах варьировали в интервале 10–20 мг/дм<sup>3</sup>, а концентрацию ГК поддерживали постоянной и равной 20 мг/дм<sup>3</sup> или 10 мг/дм<sup>3</sup> соответственно. Кислотно-основной показатель (pH), концентрации кремния и ГВ в модельных растворах соответствовали усреднённому содержанию этих компонентов в природных водах Западной Сибири.

Концентрацию кремния в виде жёлтого комплекса определяли по методике: к раствору, содержащему 0,5–15 мг/л кремния, добавляли 1 мл 5 М раствора HCl, затем 2,0 мл 5 %-го раствора молибдата аммония  $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ , через 10 мин вносили 2,0 мл 10 %-го раствора  $H_2C_2O_4$  для устранения мешающего влияния фосфора. Оптическую плотность раствора измеряли при длине волны 410 нм.

В качестве источника УФ излучения использовали ртутную лампу типа ДРЛ-250 с диапазоном 240–1100 нм и наиболее интенсивной линией при 254 нм. Ультрафиолетовое облучение исследуемых растворов, помещённых в кварцевый стакан ёмкостью 50 мл, осуществляли при их перемешивании на магнитной мешалке. Для фотохимического разрушения органических веществ и их комплексов с кремниевыми кислотами в растворе использовали систему фото-Фентона  $Fe/UV/H_2O_2$ , генерирующую супер-окислитель – гидроксил-радикалы [20]. Для этого в модельные растворы добавляли соли Fe (II) и  $H_2O_2$ , а в природные воды – только  $H_2O_2$ . Ультразвуковое воздействие осуществляли в условиях УЗ ванны Сапфир 6580 объёмом 2,8 л с мощностью генератора 100 Вт и рабочей частотой 35 кГц.

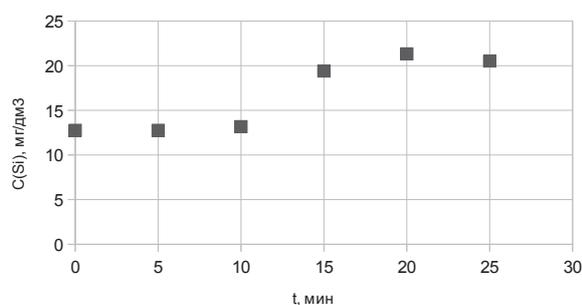
ИК-спектры ГВ и модельных растворов ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) после упаривания растворителя под красной лампой регистрировали на ИК Фурье спектрометре Nicolet 6700 (США).

Разработанные способы пробоподготовки были протестированы при анализе болотных и термальных вод Томской области, характеризующихся большим содержанием растворимых органических веществ (РОВ).

### Обсуждение результатов

Ранее нами было показано [21], что полимеризация кремниевых кислот сильно возрастает в кислой среде (рН 1–4), поскольку, согласно [22], процесс полимеризации катализируют ионы водорода. Поэтому исследования по влиянию УЗ- и УФ-полей на разрушение поликремниевых кислот проводили на модельном растворе  $H_2SiO_3$  с рН 3.

На рис. 1 представлено влияние времени УФ излучения на концентрацию кремния в модельном растворе, установленную по референтной методике до и после воздействия УФ светом.



**Рис. 1.** Влияние времени УФ излучения на концентрацию кремния, находящегося в мономерной форме в модельном растворе  $H_2SiO_3$ :  $c(Si)=22$  мг/дм³; рН 3

**Fig. 1.** Effect of UV exposure time on concentration of monomeric silicon in  $H_2SiO_3$  simulated solution;  $c(Si)=22$  mg/dm³; рН 3

Видно, что УФ излучение влияет на формы существования кремния в растворе кремниевой кислоты. Так, в исходном растворе  $H_2SiO_3$  в виде жёлтого КМК регистрируется около 60 % кремния, а при УФ воздействии в течение 20 минут найденная концентрация кремния практически совпадает с

введённой. Это указывает на разрушение полимерных форм, не детектируемых методом СФ.

Влияние времени и мощности УЗ-воздействия на формы существования кремния в модельном растворе кремниевой кислоты представлено на рис. 2.

Из рис. 2, а видно, что наибольшая концентрация кремния детектируется после УЗ воздействия в течение 10 мин при максимальной мощности (100 Вт). Изменение времени действия УЗ в интервале 2–20 мин при постоянной мощности УЗ ванны (100 Вт) показало (рис. 2, б), что оптимальным является 10 мин, поскольку увеличение времени УЗ действия до 20 мин не приводит к заметному изменению результатов. Таким образом, дальнейшие исследования влияния УЗ проводили при максимальной мощности УЗ ванны в течение 10 мин.

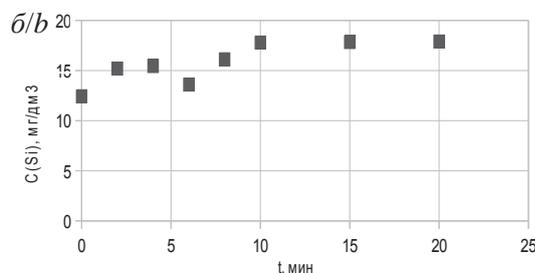
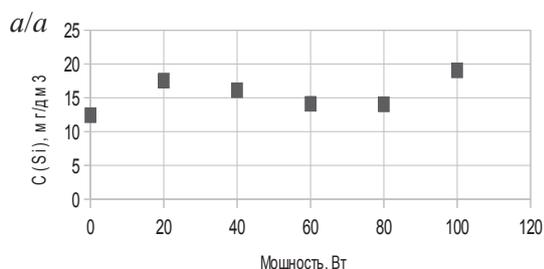
**Таблица 1.** Результаты определения концентрации кремния в модельных растворах кремниевой кислоты при различных значениях рН методом СФ в виде жёлтого КМК без пробоподготовки и после УФ- и УЗ-воздействия ( $c_0(Si)=22$  мг/дм³;  $n=3$ ;  $P=0,95$ )

**Table 1.** Results of determination of silicon concentration in silicic acid simulated solutions at different pH values by spectrophotometry in the form of SMYC without sample preparation and after UV and ultrasonic treatment ( $c_0(Si)=22$  mg/dm³;  $n=3$ ;  $P=0,95$ )

| рН | c (Si) / mg/dm³   |   |   | $(c_2 - c_1) / c_0$<br>(100 %) | $(c_3 - c) / c_0$<br>(100 %) | %,<br>PSA*<br>[15] |
|----|---|---|---|--------------------------------|------------------------------|--------------------|
|    | $c_1$ , без пробоподготовки<br>$c_1$ , without sample preparation | $c_2$ , после УФ, 20 мин<br>$c_2$ , after 20 min UV irradiation | $c_3$ , после УЗ, 10 мин<br>$c_3$ , after 10 min ultrasonic treatment |                                |                              |                    |
| 3  | 12,8  | 21,3  | 16,4  | 38,6                           | 16,4                         | 37                 |
| 5  | 12,4  | 19,6  | 16,0  | 32,7                           | 16,4                         | 23                 |
| 7  | 11,2  | 16,5  | 14,1  | 24,1                           | 13,2                         | 22                 |

\*PSA – polysilicic acid (поликремниевая кислота).

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния УФ- и УЗ-полей на формы существования кремния в модельном растворе кремниевой кислоты в зависимости от рН раствора. Концентрацию кремния в модельных растворах контролировали методом СФ в виде жёлтого КМК.



**Рис. 2.** Влияние мощности (а) и времени (б) воздействия ультразвуковых колебаний на концентрацию кремния, находящегося в мономерной форме в модельном растворе  $H_2SiO_3$ :  $c(Si) = 22$  мг/дм³; рН 3;  $t_{вз} = 10$  мин (а); 100 Вт (б)

**Fig. 2.** Effect of (a) power and (b) exposure time of ultrasound on concentration of monomeric silicon in  $H_2SiO_3$  simulated solution;  $c(Si)=22$  mg/dm³; рН 3;  $t_{вз} = 10$  min (а); 100 W (б)

Видно (табл. 1), что без пробоподготовки модельного раствора  $H_2SiO_3$  во всём интервале pH методом СФ с молибдатом аммония не детектируется почти половина всего растворимого кремния. Относительное увеличение детектируемого кремния (в %) методом СФ после 20-минутного облучения раствора УФ-светом в целом коррелирует с влиянием pH на долю полимерных форм кремниевой кислоты, представленным нами в работе [23]. Из этого следует, что в условиях УФ излучения возможно разрушение поликремниевых кислот. Воздействие на растворы ультразвуковых колебаний в течение 10 минут, по-видимому, недостаточно для разрушения всех полимерных форм кремниевых кислот.

Природные воды, особенно болотного происхождения, содержат большое количество органических веществ (гуминовые и фульвокислоты), которые связывают кремний в комплексы и препятствуют его детектированию спектрофотометрическим методом. Поэтому для разрушения органических соединений кремния с ГВ исследовали наряду с воздействием УФ- и УЗ-полей активную фотохимическую систему Фентона ( $Fe/UФ/H_2O_2$ ), генерирующую гидроксил-радикалы. Исследования проводили на модельных растворах ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) в интервале pH 3–8.

Взаимодействие ГВ с кремнием исследовали методом ИК-спектроскопии (рис. 3). В области плоскостных деформационных колебаний C–H групп бензольных колец ГВ ( $995–1083\text{ см}^{-1}$ ) в ИК-спектрах модельных растворов ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) наблюдается некоторое смещение полосы до  $1101\text{ см}^{-1}$  и увеличение её интенсивности, что может быть следствием образования связи Si–O–C. Причём после фотохимического воздействия в условиях системы фотоФентона её интенсивность заметно уменьшается. Также обнаружено увеличение полос поглощения кетонов  $CH_3-CO$  ( $1370\text{ см}^{-1}$ ), сопряжённых полиеновых альдегидов и кетонов ( $1660\text{ см}^{-1}$ ), устойчивых ароматических C=C связей и деформационных колебаний  $CH_2$  и  $CH_3$  групп ( $1400–1600\text{ см}^{-1}$ ).

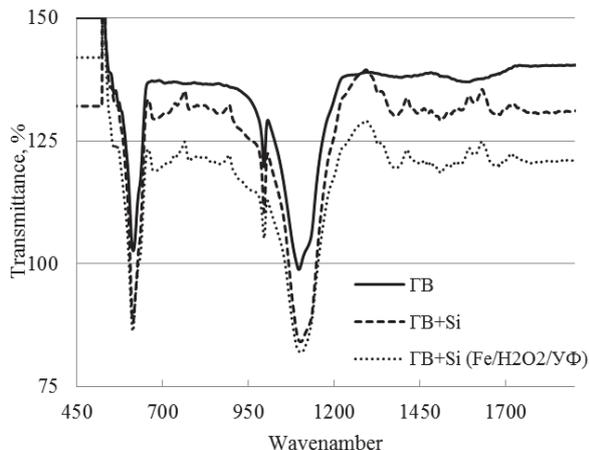


Рис. 3. ИК-спектры ГВ и модельных растворов ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) до и после фотохимического воздействия

Fig. 3. IR spectra of HS and model solutions ( $H_2SiO_3+HS$ ) before and after photochemical exposure

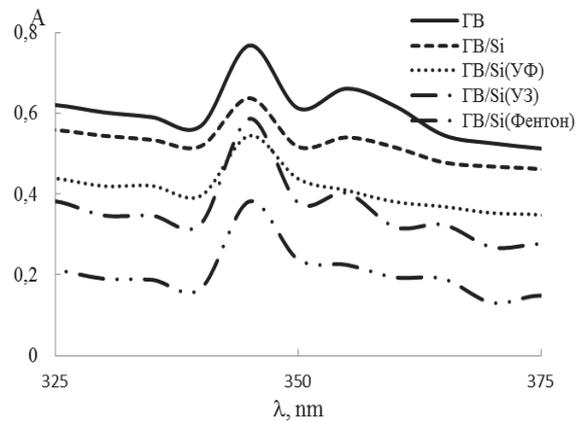


Рис. 4. Электронные спектры поглощения растворов ГВ и модельных растворов ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) до и после различных воздействий в УФ области

Fig. 4. Electronic absorption spectra of HS solutions and model solutions ( $H_2SiO_3+HS$ ) before and after UV treatments

Сравнение электронных спектров поглощения (рис. 4) ГВ и модельных растворов ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) до и после различных воздействий в области ближнего УФ излучения (345, 355 нм) позволило обнаружить некоторые различия. Наблюдаемые полосы поглощения ГВ в данной области УФ спектра авторы [24] связывают с проявлением полисопряженных фрагментов и периферических частей структуры ГВ. Видно, что в условиях УФ излучения и системы Фентона происходит частичное разрушение структуры ГВ.

Таблица 2. Результаты определения концентрации кремния в модельных растворах ( $H_2SiO_3+ГВ$ ) при различных значениях pH методом СФ без пробоподготовки и после воздействия различными полями:  $c(Si)=10\text{ мг/дм}^3$ ;  $c(ГВ)=10\text{ мг/дм}^3$ ;  $\tau_{\text{возд.}} - 20\text{ мин}$  для УФ и 10 мин для УЗ

Table 2. Results of determination of silicon concentration in  $H_2SiO_3+HS$  simulated solutions at different pH values by spectrophotometry without sample preparation and after exposure to UV radiation and ultrasound;  $c(Si)=10\text{ mg/dm}^3$ ;  $c(HS)=10\text{ mg/dm}^3$ ; exposure time was 20 min for UV irradiation and 10 min for ultrasonic treatment

| pH | $c(Si) / \text{mg/dm}^3$                          |                  |               |                                  |
|----|---|------------------|---------------|----------------------------------|
|    | Без пробоподготовки<br>Without sample preparation | УЗ<br>Ultrasound | УФ<br>UV      | $Fe/UФ/H_2O_2$<br>$Fe/UV/H_2O_2$ |
| 3  | $7,87 \pm 0,22$                                   | $8,2 \pm 0,6$    | $8,3 \pm 0,7$ | $10,4 \pm 0,3$                   |
| 4  | $9,24 \pm 0,16$                                   | $9,8 \pm 0,8$    | $9,8 \pm 0,5$ | $11,3 \pm 1,5$                   |
| 5  | $9,55 \pm 0,20$                                   | $9,7 \pm 0,9$    | $8,9 \pm 0,8$ | $10,8 \pm 1,1$                   |
| 6  | $4,60 \pm 0,14$                                   | $5,4 \pm 0,4$    | $5,8 \pm 0,2$ | $9,2 \pm 0,6$                    |
| 7  | $8,2 \pm 0,4$                                     | $7,9 \pm 0,4$    | $7,0 \pm 0,9$ | $10,0 \pm 0,8$                   |
| 8  | $6,26 \pm 0,14$                                   | $8,6 \pm 0,8$    | $8,7 \pm 0,6$ | $9,8 \pm 0,9$                    |

Из полученных данных видно (табл. 2), что только фотохимическая пробоподготовка приводит к определению всего кремния, содержащегося в модельных растворах практически во всём интервале кислотности. Полученные результаты в пределах погрешности согласуются с его введенным количеством. При этом результаты определе-

ния кремния в модельных растворах после воздействия УЗ и УФ-излучения практически совпадают с результатами анализа в отсутствии полей. По-видимому, эффективность фотохимической системы Фентона связана с высокой окислительной способностью гидроксил-радикалов, приводящей к деградации ГВ, что согласуется с литературными данными [25, 26] по применению системы Фентона для разрушения комплексов тяжёлых металлов с ГВ.

Исследуемые варианты пробоподготовки были применены к анализу природных вод различного происхождения: термальные воды (ТВ) с pH 7,6 и 7,8 и болотные воды (БВ) с pH 6,7 и 4,6, 4,7. Для создания системы Фентона вносили только пероксид водорода, поскольку железо входит в химический состав природных вод. Результаты представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Результаты определения концентрации кремния в природных водах различного происхождения после воздействия различных полей и системы Фентона: термальные воды – ТВ; болотные воды – БВ

**Table 3.** Results of determination of silicon concentration in natural waters of different origin after exposure to UV radiation, ultrasound and Fenton system; TW – thermal waters; BW – bog waters

| Объект анализа<br>Sample | pH  | c (Si) / mg/dm <sup>3</sup>                       |                  |          |  |
|--------------------------|-----|---|------------------|----------|--|
|                          |     | Без пробоподготовки<br>Without sample preparation | УЗ<br>Ultrasound | УФ<br>UV | Fe/УФ/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub><br>Fe/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |
| БВ № 1                   | 6,7 | 2,6±0,7   | 3,0±0,3          | 2,8±0,4  | 4,0±0,4  |
| БВ № 2                   | 4,6 | 8,5±0,3   | 8,2±0,5          | 8,4±0,8  | 8,6±0,4  |
| БВ № 3                   | 4,7 | 2,4±0,1   | 2,4±0,5          | 2,5±0,4  | 3,2±0,4  |
| ТВ № 1                   | 7,6 | 8,4±1,1   | 8,9±0,8          | 9,5±0,5  | 12,4±1,8   |
| ТВ № 2                   | 7,8 | 8,9±0,4   | 9,8±0,8          | 9,6±1,2  | 12,3±1,6   |

Результаты анализа термальных и болотных природных вод (табл. 3) подтверждают, что наиболее эффективным способом предварительной подготовки проб к анализу является система Фентона. Для сравнительной оценки полученных результатов исследуемые воды анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, позволяющим определять весь растворимый кремний. Сопоставление результатов анализа вод спектрофотометрическим методом в виде жёлтого КМК после фотохимической пробоподготовки с результатами определения кремния методом MS-ISP проводили с использованием норматива контроля (К) [27]. Норматив контроля рассчитывали по формуле:

$$K = (\Delta_1^2 + \Delta_2^2)^{1/2},$$

где  $\Delta_1, \Delta_2$  – доверительные интервалы «средних».

Далее рассчитывали результат контрольной процедуры ( $K_k$ ), который является разницей двух «средних» и сравнивали с К. Результаты сравнения «средних» двух методов и проверки правильности предлагаемого способа пробоподготовки приведены в табл. 4.

**Таблица 4.** Сравнение результатов определения кремния (с (Si), мг/дм<sup>3</sup>) в природных водах методом СФ после фотохимической пробоподготовки и методом MS-ISP

**Table 4.** Comparison of results for determination of silicon (c (Si) in mg/dm<sup>3</sup> units) in natural waters obtained by spectrophotometry after photochemical sample preparation and by ICP-MS

| Объект анализа<br>Sample | Fe/UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ,<br>spectrophotometry | ICP-MS   | K <sub>k</sub> | K   |
|--------------------------|--|----------|----------------|-----|
| БВ № 1                   | 4,0±0,4  | 3,4±0,5  | 0,6            | 0,6 |
| БВ № 2                   | 8,6±0,4  | 7,5±1,1  | 1,1            | 1,2 |
| БВ № 3                   | 3,2±0,4  | 2,7±0,4  | 0,5            | 0,6 |
| ТВ № 1                   | 12,4±1,8   | 14,3±2,1 | 1,9            | 2,8 |
| ТВ № 2                   | 12,3±1,6   | 13,9±2,1 | 1,6            | 2,6 |
| ТВ № 3                   | 32,6±1,9   | 36±5     | 3,4            | 5,7 |
| ТВ № 4                   | 37,5±3,4   | 42±6     | 4,5            | 7,2 |

Из полученных данных видно, что результат контрольной процедуры не превышает норматива контроля. Это позволяет сделать вывод о том, что «средние» двух независимых методов различаются незначительно, то есть результаты анализа методом СФ с предварительной фотохимической пробоподготовкой правильны.

Таким образом, система Фентона может успешно применяться для подготовки природных вод к анализу на содержание кремния методом СФ по референтной методике.

#### Выводы

1. Предложен современный способ пробоподготовки природных вод на содержание растворимого кремния методом СФ в виде жёлтого КМК по референтной методике, который заключается в фотохимическом разрушении соединений кремния с гуминовыми веществами и поликремниевых кислот в условиях системы Фентона.
2. Правильность разработанного способа пробоподготовки доказана сравнением результатов анализа природных вод различного происхождения двумя независимыми методами (СФ и MS-ISP) с использованием норматива контроля (К).
3. Показано, что в условиях УФ излучения происходит разрушение поликремниевых кислот. Это может быть использовано для количественной оценки различных форм кремниевых кислот методом СФ в виде жёлтого КМК.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters / K. Robards, I.D. McKelvie, R.L. Benson, P.J. Worsfold, N.J. Blundell, H. Casey // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – V. 287. – P. 147–190.
2. Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – V. 84. – № 2. – P. 379–402.
3. Ma I.F., Takahashi E. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice // *Plant Soil*. – 1990. – V. 126. – № 1. – P. 115–119.
4. Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis // *Russian Chemical Reviews*. – 2001. – 70. – № 11. – P. 971–990.
5. Подвижные кремниевые соединения в системе почва – растение и методы их определения / И.В. Матыченков и др. // *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*. – 2016. – № 3. – С. 39–48.
6. Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2000. – V. 64. – № 19. – P. 275–281.
7. Dupius T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de l'action des acides fulviques sur les gels silies-magnésies et les silicates magnésiens. // *Bull. Assoc. Fr. Etude sol.* – 1982. – V. 4. – P. 241–252.
8. Pokrovski G.S., Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1998. – V. 62. – № 22. – P. 3413–3428.
9. Кремний и гуминовые кислоты: моделирование взаимодействий в почве / Е.Н. Офицеров, Г.К. Рябов, Ю.А. Убаськина, А.Б. Климовский, Е.Г. Фетухина // *Известия Самарского Научного Центра Российской Академии Наук*. – 2011. – Т. 13. – № 4. – С. 550–557.
10. Фотиев В.А. К природе водного гумуса // *Доклады Академии Наук СССР*. – 1971. – Т. 199. – № 1–2. – С. 198–201.
11. ПНД Ф 14.1:2.4.215–06. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. – М.: Федеральный Центр анализа и Оценки техногенного воздействия, 2011. – 22 с.
12. Матыченков В.В., Амосова Я.М., Бочарникова Е.А. Метод определения доступного для растений кремния в почвах. *Агрохимия*. – 1997. – № 1. – С. 76–84.
13. Ультразвуковые методы воздействия на технологические процессы / под ред. Н.Н. Хавского. – М.: Металлургия, 1981. – 141 с.
14. Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии / Л.А. Хустенко, Э.А. Захарова, Е.Е. Фоминцева, Ю.А. Иванов // *Заводская лаборатория*. – 1991. – Т. 57. – № 8. – С. 1–4.
15. Zhelovickaja A.V., Dresvjannikov A.V., Chudakova O.G. Use of perspective oxidative processes for purification of sewage that contain pharmaceutical compounds (review) // *Vestnik Kazanskogo tehnol. un-ta – Herald of Kazan Technological University*. – 2015. – V. 18. – № 20. – P. 73–79.
16. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge / N. De la Cruz, J. Gimenez, S. Esplugas, D. Grandjean, L.F. de Alencastro, C. Pulgarin // *Water Research*. – 2012. – № 46. – P. 1947–1957.
17. Strickland J.D.H. The preparation and properties of silicomolybdenic acid // *Journal of the American Chemical Society*. – 1952. – V. 74. – № 4. – P. 868–871.
18. Пономарева В.В., Плотникова Т.А. Гумус и почвообразование (методы и результаты изучения). – Л.: Найка, 1980. – 221 с.
19. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Анализ природных вод. – М.: Недра, 1970. – 487 с.
20. Protocatechuic Acid Promoted Alachlor Degradation in Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton System / Y. Qin, F. Song, Z. Ai, P. Zhang, L. Zhang // *Environ. Sci. Technol.* – 2015. – V. 49. – № 13. – P. 7948–7956.
21. Исследование форм нахождения кремния в природных водах с высоким содержанием растворенных органических веществ / М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева, А.А. Бакибаев // *Известия Томского политехнического университета*. – 2014. – Т. 325. – № 3. – С. 64–70.
22. Chan Sh. A review on solubility and polymerization of silica // *Geothermics*. – 1989. – V. 18. – № 1–2. – P. 49–56.
23. К вопросу о методах определения растворимых соединений кремния в воде и методах ее обескремнивания / М.Г. Камбалина, Л.Н. Скворцова, И.С. Мазурова, Н.В. Гусева // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 323. – № 3. – С. 18–22.
24. Изменение свойств гуминовых веществ под воздействием УФ-света / И.А. Савченко, И.Н. Корнеева, Г.В. Плаксин, Е.А. Лукша, Д.С. Гончаров // *Фундаментальные исследования*. – 2013. – № 10. – Ч. 12. – С. 2705–2709.
25. Вода техногенная: проблемы, технологии, ресурсная ценность / З.М. Шулина, В.В. Багров, А.В. Десятов, А.А. Зубков и др. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2015. – 401 с.
26. Harlamova T.A., Alaferdov A.F., Maslova O.V. Influence of electrochemical impact on destruction of organic compounds // *Chemical problems*. – 2016. – № 3 (14). – P. 244–270.
27. RMG 76–2014. State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. Official Edition. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (ISC). – М.: Standartinform, 2015. – 116 p.

Поступила 04.05.2017 г.

## Информация об авторах

**Бекбулатова И.А.**, студентка магистратуры Химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

**Скворцова Л.Н.**, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии Химического факультета Национального исследовательского Томского государственного университета.

**Щёголева И.С.**, инженер ПНИЛ гидрогеохимии НОЦ «Вода» кафедры гидрогеологии, инженерной геологии и гидрогеоэкологии Института природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета.

UDC 543.3:[546.28:+543.422]

## DETERMINATION OF SILICON IN NATURAL WATERS BY SPECTROPHOTOMETRY USING MODERN METHODS OF SAMPLE PREPARATION

**Indira A. Bekbulatova**<sup>1</sup>,  
bekbulatova\_indira@mail.ru

**Lidia N. Skvortsova**<sup>1</sup>,  
lnskvorcova@inbox.ru

**Irina S. Shchegoleva**<sup>2</sup>,  
irinamazurova@inbox.ru

<sup>1</sup> National Research Tomsk State University,  
36, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

<sup>2</sup> National Research Tomsk Polytechnic University,  
30, Lenin Avenue, Tomsk, 634050, Russia.

**The main aim** of the study is to develop modern methods of preparing natural water samples using ultrasound, ultraviolet radiation and photocatalytic systems for destruction of polysilicic acids and silicon complexes with humic substances to determine soluble silicon by spectrophotometric method.

**The methods used in the study:** spectrophotometry, IR spectroscopy, inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

**The results.** The use of ultrasound, ultraviolet radiation and Fenton photocatalytic systems the authors have studied destruction of polysilicic acids and silicon complexes with humic substances to develop modern and effective methods of preparing natural water samples in spectrophotometric determination of soluble silicon in the form of silicon molybdenum yellow complex by reference procedure. It was shown that the photochemical Fenton system is the most effective for sample preparation. The developed procedure of sample preparation was applied for analysis of thermal and bog waters on dissolved silicon by spectrophotometry. The correctness of the method was confirmed by comparison of the results obtained by spectrophotometry and ICP-MS using the inspection standard. Under ultraviolet radiation, polysilicic acids are destroyed that can be used for quantification of different forms of silicic acids by spectrophotometric method. It was found that ultrasonic pre-treatment is not suitable for spectrophotometric control of soluble forms of silicon.

### Key words:

Silicon, polymeric silicic acids, colloidal silicon, sample preparation, UV radiation, ultrasound, humic substances, bog waters, molecular absorption spectrophotometric method.

### REFERENCES

- Robards K., McKelvie I.D., Benson R.L., Worsfold P.J., Blundell N.J., Casey H. Determination of carbon, phosphorus, nitrogen and silicon species in waters. *Analytica Chimica Acta*, 1994, vol. 287, pp. 147–190.
- Weres O., Yee A., Tsao L. Kinetics of silica polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1981, vol. 84, no. 2, pp. 379–402.
- Ma I.F., Takahashi E. Effect of silicon on growth and phosphorus uptake of rice. *Plant Soil*, 1990, vol. 126, no. 1, pp. 115–119.
- Banerjee A.K., Laya Mimo M.S., Vera Vegas W.J. Silica gel in organic synthesis. *Russian Chemical Reviews*, 2001, vol. 70, no. 11, pp. 971–990.
- Matychenkov I.V., Khomiakov D.M., Pakhnenko E.P., Bocharnikova E.A., Matychenkov V.V. Podvizhnye kremnievye soedineniya v sisteme pochva–rastenie i metody ikh opredeleniya [Mobile Si-rich compounds in the soil-plant system and methods for their determination]. *Moscow University Soil Science Bulletin*, 2016, vol. 71, no. 3, pp. 120–128.
- Dietzel M. Dissolution of silicates and the stability of polysilicic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, vol. 64, no. 19, pp. 275–281.
- Dupius T., Tamby P., Dupuis J. Etude experimental de l'action des acides fulviques sur les gels silices-magnésies et les silicates magnésiens. *Bulletin Assoc. Fr. Etude sol*, 1982, vol. 4, pp. 241–252.
- Pokrovski G.S., Schott J. Experimental study of the complexation of silicon and germanium with aqueous organic species: implications for germanium and silicon transport and Ge/Si ratio in natural waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, vol. 62, no. 22, pp. 3413–3428.
- Ofitserov E.N., Ryabov G.K., Ubaskina Yu.A., Klimovsky A.B., Fetyukhina E.G. Kremniy i guminovye kisloty: modelirovanie vzaimodeystviya v pochve [Silicon and humic acids: modelling of interactions in soil]. *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*, 2011, vol. 13, no. 4, pp. 550–557.
- Potiev V.A. K prirode vodnogo gumusa [On the issue of the nature of humus aqueous solution]. *Proceedings of the USSR Academy of Sciences*, 1971, vol. 199, no. 1–2, pp. 198–201.
- PND F 14.1:2:4.215–06 (2011). *Kolichestvenny khimichesky analiz/metodika izmereny massovoy kontsentratsii kremnekisloty (v pereschete na kremny) v pityevykh, poverkhnostnykh i stochnykh vodakh fotometricheskim metodom v vide zheltoy kremnilebdenovoy heteropolikisloty* [Federal Environmental Regulatory Document PND F 14.1:2:4.215–06 (2011) Quantitative chemical analysis of water. Procedure for measuring the weight concentration of silicic acid (expressed as silicon) in drinking, surface and waste waters by photometric method in the form of silicon molybdenum yellow heteropolyacid]. Moscow, Federal analysis center of valuation of human impact, 2011, 22 p.
- Matychenkov V.V., Ammosova Ya.M., Bocharnikova E.A. Metod opredeleniya dostupnogo dlya rastenii kremniya v pochvakh [The method for determining silica available for plant in soil]. *Agrokhi-miya*, 1997, no. 1, pp. 76–84.

13. *Ultrazvukovye metody vozdeistviya na tekhnologicheskie protsessy* [Ultrasonic methods of affecting the technological processes]. Ed. by N.N. Khavsky. Moscow, Metallurgiya Publ., 1981. 141 p.
14. Khustenko L.A., Zakharova E.A., Fomintseva E.E., Ivanov Yu.A. Fotokhimicheskaya destruktivnaya PAV pri opredelenii tyazhelykh metallov metodom inversionnoy voltamperometrii [Photochemical destruction of surfactants for determining heavy metals in water by stripping voltammetry]. *Industrial laboratory. Materials diagnostics*, 1991, vol. 57, no. 8, pp. 1–4.
15. Zhelovickaja A.V., Dresvjannikov A.V., Chudakova O.G. Use of perspective oxidative processes for purification of sewage that contain pharmaceutical compounds (review). *Herald of Kazan Technological University*, 2015, vol. 18, no. 20, pp. 73–79.
16. De la Cruz N., Gimenez J., Esplugas S., Grandjean D., De Alencastro L.F., Pulgarin C. Degradation of 32 emergent contaminants by UV and neutral photo-Fenton in domestic wastewater effluent previously treated by activated sludge. *Water Research*, 2012, no. 46, pp. 1947–1957.
17. Strickland J.D.H. The preparation and properties of silicomolybdenic acid. *Journal of the American Chemical Society*, 1952, vol. 74, no. 4, pp. 868–871.
18. Ponomareva V.V., Plotnikova T.A. *Gumus i pochvoobrazovanie (metody i rezultaty izucheniya)* [Humus and soil formation (methods and results)]. Leningrad, Nauka Publ., 1980. 221 p.
19. Reznikov A.A., Mulikovskaya E.P., Sokolov I.Yu. *Metody analiza prirodnykh vod* [Natural water analysis]. Moscow, Nedra Publ., 1970. 487 p.
20. Qin Y., Song F., Ai Z., Zhang P., Zhang L. Protocatechuic Acid Promoted Alachlor Degradation in Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Fenton System. *Environ. Sci. Technol.*, 2015, vol. 49, no. 13, pp. 7948–7956.
21. Kambalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V., Bakibaev A.A. Research of the silicon aqueous forms in organic-rich natural water. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2014, vol. 325, no. 3. pp. 64–70. In Rus.
22. Chan Sh. A review on solubility and polymerization of silica. *Geothermics*, 1989, vol. 18, no. 1–2, pp. 49–56.
23. Kambalina M.G., Skvortsova L.N., Mazurova I.S., Guseva N.V. On the issue of methods for determining silicon soluble compounds in water and the techniques of its desilicisation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University*, 2012, vol. 323, no. 3, pp. 18–22. In Rus.
24. Savchenko I.A., Korneeva I.N., Plaksin G.V., Luksha E.A., Goncharov D.S. Izmenenie svoystv guminovykh veshchestv pod vozdeystviem UF-sveta [Change in the properties of humic substances under the influence of UV light]. *Fundamentalnye issledovaniya*, 2013, no. 10, Ch. 12, pp. 2705–2709.
25. Shulenina V.V., Bagrov V.V., Desyatov A.V. *Voda tekhnogennaya: problemy, tekhnologii, resursnaya tsennost* [Technogenic water: problems, technologies and value]. Moscow, Bauman Moscow State Technical University Publ., 2015. 401 p.
26. Harlamova T.A., Alaferdov A.F., Maslova O.V. Influence of electrochemical impact on destruction of organic compounds. *Chemical problems*, 2016, no. 3 (14), pp. 244–270.
27. *RMG 76–2014. State system for ensuring the uniformity of measurements. Internal control of quantitative chemical analysis result's accuracy. Official Edition. Interstate Council for Standardization, Metrology and Certification (ISC)*. Moscow, Standartinform Publ., 2015. 116 p.

Received: 4 May 2017.

#### Information about the authors

**Indira A. Bekbulatova**, student, National Research Tomsk State University.

**Lidia N. Skvortsova**, Cand. Sc., associate professor, National Research Tomsk State University.

**Irina S. Shchegoleva**, engineer, National Research Tomsk Polytechnic University.