Тематический раздел: Физико-химические исследования. **Полная исследовательская публикация**
Подраздел: Аналитическая химия. *Регистрационный код публикации:* 15-42-5-119
Статья публикуется по материалам доклада на Международном научном форуме "*Бутлеровское наследие-2015*". http://foundation.butlerov.com/bh-2015/
Поступила в редакцию 20 мая 2015 г. УДК 543.253:544.6.

Отделение ионов марганца(II), железа(III), меди(II) и никеля(II) на сильнокислотных катионитах для последующего определения в воде неорганических форм мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии

© Тё[1+] Анастасия Вадимовна, Скворцова[2]* Лидия Николаевна и Захарова[3]* Эльза Арминовна

[1] *Кафедра аналитической химии. Национальный исследовательский Томский государственный университет. Пр. Ленина, 36. г. Томск, 634050. Россия. Тел.: (952) 891-46-66. E-mail: injurious_girl@mail.ru*

[2] *Кафедра аналитической химии. Национальный исследовательский Томский государственный университет. Пр. Ленина, 36. г. Томск, 634050. Россия. Тел.: (913) 887-55-39.E-mail: lnskvorcova@inbox.ru*

[3] *Кафедра физической и аналитической химии. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Пр. Ленина, 30. г. Томск, 634050. Россия. Тел.: (3822) 56-37-22.E-mail: elaz38@mail.ru*

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: ионный обмен, мешающие ионы, формы мышьяка, метод инверсионной вольтамперометрии, питьевая вода.

Аннотация

Показана возможность применения метода ионного обмена для отделения ионов Mn (II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) от арсенит- и арсенат-ионов с использованием картриджа *IC-H Hypersep* (*Metrohm*, Швейцария) и сульфокатионитов *КУ-2-8* (Россия) и *Pirolite C100* (Великобритания). Подобраны условия для ионообменного удаления мешающих катионов воды при определении различных форм мышьяка(III, V) методом ИВ. Установлено, что для предложенного способа пробоподготовки воды могут быть использованы отечественные картриджи на основе катионита КУ-2-8. Разработанная методика анализа применена для раздельного определения неорганических форм мышьяка методом ИВ в питьевой воде. Правильность результатов анализа доказана методом «введено-найдено».

Введение

Мышьяк относится к иммунотоксичным элементам, хроническое воздействие мышьяка приводит к онкологическим заболеваниям кожи, лёгких, печени [1]. ПДК мышьяка в питьевой воде составляет 10 мкг/дм^3 [2]. Основными химическими формами элемента в почвах и природных водах являются неорганические соединения As(III) и As(V) [3]. Соединения As(III) подавляют клеточный обмен, ингибируют различные ферменты. Соединения As(V) менее токсичны, чем соединения As(III). Однако биохимические нарушения, вызываемые арсенатами более многочисленны. Арсенаты являются аналогами фосфатов и при соизмеримых количествах способны замещать фосфаты в гидроксиапатите костной ткани [4].

Поэтому в настоящее время является важной задача определения неорганических форм мышьяка в объектах водной экосистемы.

Большинство высокочувствительных методов анализа позволяют контролировать в различных водах только одну неорганическую форму или общий мышьяк, а вторую – находить по разности. Для раздельного определения арсенит- и арсенат-ионов чаще всего применяют метод ионной хроматографии (ИХ) в сочетании со спектральными методами [5]. Так, методом ИХ с масс-спектрометрией и индуктивно-связанной плазмой определяют As(III) и As(V) в питьевой и сточной водах с ПО 0.5-1 мкг/дм^3 [6]. Предварительное разделение форм мышьяка также проводят методом экстракции с использованием дитиокарбамата натрия или пирролидиндитиокарбамата аммония.

Метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ) успешно применяют для определения микроколичеств неорганических форм мышьяка в различных объектах [7-12]. Мышьяк(III) обычно определяют в кислых средах на фоне разбавленного раствора HCl. Недавно показана возможность прямого, раздельного определения As(III) и As(V) в их смеси на золотых микроэлектродах в нейтральных и слабокислых средах [13, 14]. Кроме этого, метод ИВ прост в использовании и имеет ценовую привлекательность оборудования.

Существование неорганических форм мышьяка зависит от кислотности раствора. В кислых средах под действием кислорода воздуха происходит переход мышьяка(III) в мышьяк(V). В анаэробных условиях в нейтральных и слабокислых средах возможно одновременное существование арсенат- и арсенит-ионов. Однако в нейтральной среде мышьяк(V) электронеактивен, что затрудняет его определение методом ИВ. Определение As(V) на золотых микроэлектродах в нейтральной и слабощелочной средах предложено проводить на фоне Na_2SO_3 в присутствии ионов Mn(II), которые играют роль медиатора в процессе восстановления As(V) [14, 15]. В присутствии ионов Mn(II) на электроде происходят реакции:

- электронакопление

$$Mn(II) + 2e \rightarrow Mn(0) \quad (1)$$

$$As(V) + Mn(0) \rightarrow As(III) + Mn(II) \quad (2)$$

$$As(III) + 3e \rightarrow As(0) \quad (3)$$

- анодное растворение мышьяка As(0)

$$As(0) - 3e \rightarrow As(III) \quad (4)$$

В предложенном методе раздельного определения форм сначала на фоне Na_2SO_3 получают и оценивают сигнал, пропорциональный конц As(III), а затем вводят ионы Mn(2)и по увеличению того же сигнала (ур.4) судят о присутствии As(V) и оценивают его стандартной добавкой As(V).

Однако при определении As(III) и As(V) методом ИВ на золотых микроэлектродах могут возникать проблемы, обусловленные мешающим влиянием, прежде всего ионов Mn(II), а также Fe(III), Cu(II), Ni(II) и другие, содержание которых в воде может превышать содержание мышьяка в 10 и 100 раз. Концентрация же мышьяка в питьевой воде чаще всего находится ниже его ПДК. Для достоверного количественного определения арсенит- и арсенат-ионов в исходной пробе необходимо удалять ионы Mn(II), а также другие мешающие ионы металлов, чтобы затем в аналитическую ячейку вводить определённое количество медиатора для получения максимального сигнала мышьяка. Без отделения ионов Mn в исходной пробе сигнал As(III) может быть неселективным, обусловленным как присутствием As(III), так As(V) Таким образом, при анализе вод на содержание мышьяка методом ИВ требуется пробоподготовка, обусловленная составом вод и поставленными задачами.

Для отделения катионов Mn(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) от анионных форм мышьяка(III, V) часто используют метод ионного обмена [16]. В кислой среде разделение проводят на сильнокислотных катионитах. При анализе высокочистого мышьяка методом АЭС предложено отделение микропримесей (Fe, Cu, Co, Ni, Al и другие) с целью их концентрирования на сульфокатионите КУ-2-8 при pH 1.4-1.6 [17]. В работе [18] проведено отделение Cu(II) на КУ-2-8 при pH 4-5 для определения мышьяка в воде методом ИВ. Для отделения катионов металлов на селективных комплексообразующих сорбентах требуется слабокислая или нейтральная среда, когда активные группы диссоциированы. Авторами показано [19], что полное отделение ионов Cu(II), Fe(III) и Hg(II) на карбоксильных катионитах КБ-2Э, КБС и КБ-2Т при определении мышьяка методом ИВ в природных объектах достигается в области pH 3-5. При ИВ-анализе вод на содержание мышьяка для удаления мешающих катионов переходных металлов предложено использовать хелатный ионообменник *Chelex 100*, содержащий иминодиацетатные активные группы, при pH>4 [20, 21]. Для повышения эффективности пробоподготовки авторы применяют картридж, заполненный ионообменником *Chelex 100*.

Цель работы – оценка возможности применения метода ионного обмена с использованием различных катионитов для удаления мешающих катионов металлов в пробах вод при определении неорганических форм мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии.

Экспериментальная часть

Материалы, реактивы и методы исследования. Для исследования были выбраны: ионообменный картридж *IC-H Hypersep* (Швейцария), сульфокатиониты – *КУ-2-8* (Россия) и *Purolite C100* (Великобритания). Полная обменная ёмкость катионита *КУ-2-8* – 5.4 ммоль/г, катионита *Purolite C100* – 6.0 ммоль/г. Катионит *Pirolite C100* отличается от отечественного катионита *КУ-2-8* большей ёмкостью и химической чистотой, что может иметь большое значение при использовании такого высокочувствительного метода анализа, как ИВ. Исследование возможности отделения ионов Mn(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) на сильнокислотных катионитах изучали в интервале pH 1-7. Для создания определённого pH раствора использовали HCl и pH-метр/милливольтметр *PP-15* (Германия).

Рабочую ёмкость (Ер) картриджа определяли по солям жёсткости. Для этого через картридж фильтровали водопроводную воду, фильтрат собирали отдельными порциями по 10 мл, в каждой порции определяли сумму солей Ca^{2+} и Mg^{2+} методом комплексонометрического титрования, строили выходную кривую в координатах с(Ca^{2+}, Mg^{2+}) от объёма пропущенной воды и «по проскоку» ($V_{пр.}$) этих катионов в раствор оценивали величину рабочей ёмкости (Ер= $V_{пр.}$·Ж, где Ж – жёсткость воды).

Для отделения мешающих катионов исследуемый раствор с помощью шприца прокачивали через картридж, либо пропускали через ионообменную колонку, заполненную сульфокатионитом, со скоростью 1 мл/мин. Использовали стеклянную колонку 4х120 мм, в которую помещали 2-3 г ионообменника в H^+-форме. Через колонку фильтровали исследуемый раствор, затем колонку промывали небольшим количеством (2-3 мл) бидистиллированной воды, фильтрат и промывную воду собирали в мерную колбу (10 или 25 мл), устанавливали требуемое значение pH (1-3 раствором HCl, 8-9 аммиачным буферным раствором), доводили до метки бидистиллированной водой, перемешивали и подвергали анализу методом ИВ. После каждой пробы картридж и колонку регенерировали 2М раствором HCl. Исследования проводили на модельных растворах, в которых концентрацию мышьяка задавали на уровне и ниже ПДК (0.004-0.01 мг/л), а концентрация мешающих ионов отвечала уровню их нахождения в природных и питьевых водах.

Контроль содержания форм мышьяка проводили на ВА-анализаторе *ТА-4* (Томск, *ООО Томьаналит*), который имеет в составе три электрохимических ячейки и позволяет одновременно анализировать три пробы. Анализатор *ТА-4* относится к наиболее современным модификациям вольтамперометрических анализаторов. С его помощью проводят определение элементов на уровне 1/10 ПДК и ниже. Получение сигналов и их обработку осуществляли с помощью программного обеспечения *VALabTx*. Удаление кислорода проводили химическим способом – на фоне сульфита натрия. Перемешивание растворов достигается вибрацией рабочих электродов.

Применяли электрод сравнения и вспомогательный хлорид-серебряный электрод в растворе 1М KCl. Рабочий электрод – модифицированный золотом углеродный композитный электрод (УКЭ). Получение электрода описано в работе [24].

Использовали реагенты марки ос.ч или х.ч – HCl, HNO_3, NH_3, дважды перегнанную воду. Стандартные растворы Mn(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) готовили из ГСО 1000 мг/л, раствор As(III) – из ГСО 100 мг/л на 0.2М H_2SO_4 разбавлением бидистиллированной водой. Более разбавленные растворы As(III) 10 и 1 мг/л готовили последовательным разбавлением бидистиллированной водой без подкисления и хранили в темном месте. Раствор As(V) готовили двумя путями – из соли $Na_2HAsO4·7H2O$ (концентрацию устанавливали йодометрическим титрованием) или из стандарта As(III) 10 мг/л путем озонирования в течение 10 мин каждые 2 недели. Концентрации 1мг/л готовили ежедневно разбавлением водой.

Фоновый раствор Na_2SO_3 готовили из насыщенного раствора (избыток соли всыпали в воду, доведенную до кипения и отставляли, хранили закрытым в темноте). Методом потенциометрического титрования раствором 0.1 М HCl устанавливали его концентрацию – она составила 2.25 моль/л. В анализируемых смесях концентрацию Na_2SO_3 создавали 0.1 моль/л.

Результаты и их обсуждение

1. Определение концентрации форм мышьяка(III, V) методом инверсионной вольтамперометрии.

Для измерения аналитических сигналов мышьяка(III, V) методом ИВ с использованием УКЭ руководствовались условиями (табл. 1), установленными в работе [24].

Как видно из уравнения 4, вид сигнала мышьяка в форме пика при –0.2 - –0.25 В (рис. 1, 2) одинаков для обеих форм. Но высота е2го зависит от участия или не участия мышьяка (V) в электродном процессе. На фоне сульфита (без ионов Mn(II)) активен только As(III) и высота сигнала пропорциональна его концентрации в диапазоне линейности градуировочного графика, если токи не превышают 150-200 нА (например, в диапазоне концентраций 0.002-

0.015 мг/л для времени электролиза 40 с). В присутствии марганца(II) на фоне сульфита обе формы мышьяка вносят вклад в сигнал (при -0.2 В), и для раздельного измерения создают специальные условия (внесения или маскировки ионов марганца(II)), разработанные в работе [24].

Табл. 1. Условия измерения аналитических сигналов мышьяка

Параметр	Сигнал As(III)	Сигнал As(V)
Фоновый электролит	Na_2SO_3 , (Na_2SO_3 +ЭДТА)*	Na_2SO_3+Mn^{2+}
Растворение с электрода	E=0.200 В, t=10 с, вибр	E=0.200 В, t=10 с, вибр
Накопление на электроде	E=-1.400 В, t=20 с, вибр	E=-1.400 В, t=40 с, вибр
Успокоение	E=-1.200 В, t=5 с	E=-0.500 В, t=5 с
Развертка потенциала	E=[-0.800-+0.200] В	E=[-1.200-+0.200] В
Скорость развертки	120 [мВ/с]	120 [мВ/с]

* ЭДТА вносят в принятой схеме анализа для маскировки ионов марганца.

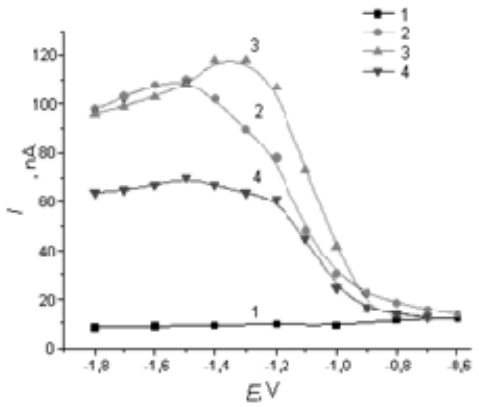


Рис. 1. Зависимость тока от потенциала As(III) 1) 0.1 М Na_2SO_3; 2) 0.005 мг/л As(III); 3) As(III) + 0.10 мг/л Mn(II); 4) As(III) + Mn(II) + 10^{-2} М $HPO4^{2-}$. Время накопления 15 с [24].

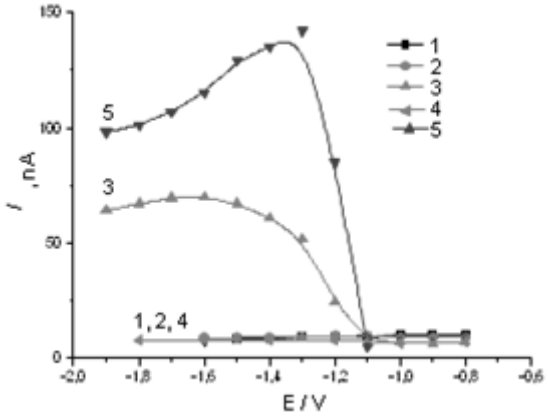


Рис. 2. Зависимость тока от потенциала As(V) и Mn(II): 1) 0,1 М Na_2SO_3; 2) фон+0,01 мг/л As(V); 3) 0,1 мг/л Mn(II). 4) фон+10^{-2} М $HPO4^{2-}$ 5) пик Mn от E, фон+0,1 мг/л Mn(II). Время накопления 20 с [24].

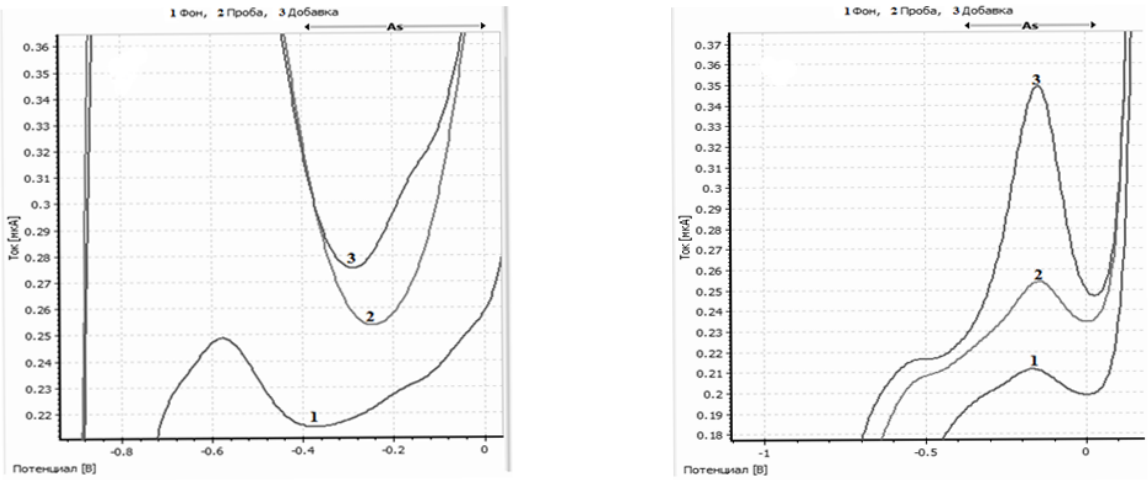
Методика прямого раздельного ИВ-определения As(III) и As(V) в модельных растворах и питьевой воде: в три ячейки добавляют по 7 мл. бидистилированной воды и 0.5 мл насыщенного раствора Na_2SO_3. Снимают вольтамперную (ВА) кривую фона в таких условиях, чтобы сигнал As не превышал 100-150 нА. Далее добавляют 1-3 мл. подготовленной пробы и снимают ВА кривую в тех же условиях. Сигнал на ВА кривой в области -0.2 В указывает на присутствие As(III) (оценку его делают позже, а эта ВА кривая служит фоном при оценке As(V)). Далее в растворы добавляют ионы Mn(II) (0.1мг/л) и снимают ВА кривую. Увеличение сигнала указывает на присутствие As(V). Делают добавку стандартного раствора As(V), снимают ВА кривую в тех же условиях и оценивают содержание As(V). Далее в этих же пробах оценивают содержание As(III). В растворы добавляют ЭДТА ($1\cdot10^{-5}$ М), при этом Mn(II) связывается, образуя с ним комплекс, и As(V) маскируется. Снимают ВА кривую, на которой наблюдают сигнал, обусловленный формой As(III). Методом стандартной добавки As(III) оценивают его содержание. Все расчеты проводятся автоматически с учетом ВА кривой фона.

2. Оценка возможности ионообменного отделения мешающих катионов металлов из раствора для определения неорганических форм мышьяка(III, V) методом ИВ

Исследована возможность отделения ионов Mn(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) от анионов As(III, V) с использованием картриджа IC-H Hypersep и наполнительных колонок с сульфокатионитами *КУ-2-8* и *Pirolite C100* на модельных растворах по методике, описанной в экспериментальной части.

На рис. 3а,б приведены вольтамперограммы As(V) до и после ионообменного отделения Fe(III). Видно, что в присутствии Fe(III) (Fe:As = 100:1) сигнал As(V) при -0.2 В маскируется.

Аналогичное влияние оказывают избытки солей Cu(II) и Ni(II). В присутствии избытка ионов марганца пики As(V) и As(III) не маскируются (лишь немного снижаются), но определение становится некорректным из-за одновременного участия обеих форм мышьяка(III, V) в электродном процессе.



а) б)

Рис. 3. Вольтамперограммы: а) As(V)+Fe(III); б) As(V) после ионообменного отделения Fe(III)

Оптимизацию условий (pH) ионообменного разделения на сильнокислотных катионитах проводили в области pH 1-3 с целью предотвращения гидролиза Fe(III) и более полного удаления мешающих ионов. Для этого построена диаграмма состояния мышьяковой кислоты H_3AsO_4 (рис. 4) и рассчитаны мольные доли гидроксокомплексов Fe(III), Cu(II) и Ni(II) в исследуемом интервале pH (0.1-0.001M HCl) (табл. 2).

Табл. 2. Доля ионов Cu(II), Fe(III), Ni(II) и их гидроксокомплексов в растворах HCl

c_{HCl}, M	$[OH^-]$, M	Cu^{2+}		Fe^{3+}			Ni^{2+}	
		Cu^{2+}	$Cu(OH)^+$	Fe^{3+}	$Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OH)_2^+$	Ni^{2+}	$Ni(OH)^+$
10^{-1}	10^{-13}	0.9900	$1\cdot10^{-7}$	0.941	0.059	$2\cdot10^{-4}$	0.9899	$1\cdot10^{-9}$
10^{-2}	10^{-12}	0.9899	$1\cdot10^{-6}$	0.605	0.382	0.013	0.9899	$1\cdot10^{-8}$
10^{-3}	10^{-11}	0.9899	$1\cdot10^{-5}$	0.106	0.667	0.227	0.9899	$1\cdot10^{-7}$

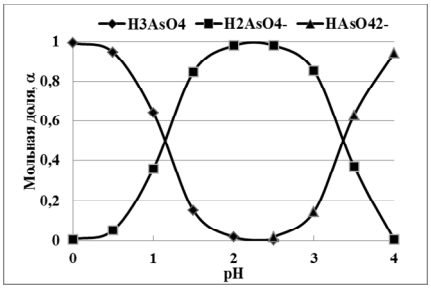


Рис. 4. Фрагмент диаграммы состояния H_3AsO_4 в зависимости от pH

Результаты табл. 2 свидетельствуют о том, что все мешающие элементы в исследуемом интервале концентраций HCl находятся в растворе преимущественно в катионных формах и могут быть отделены на сильнокислотном катионите.

Из рис. 4 видно, что в исследуемом интервале pH мышьяковая кислота существует преимущественно в виде однозарядного аниона. Поскольку избирательность ионного обмена повышается с увеличением заряда ионов и в целях исключения неионообменной сорбции H_3AsO_4, для разделения оптимальна кислотность раствора в интервале pH 1.5-2, когда катионы Fe(III) находятся в растворе с наибольшим зарядовым числом, а кислота – в виде аниона.

В табл. 3 приведены результаты определения мышьяка(III) в модельных растворах, содержащих определяемый и мешающий ионы, после отделения мешающего иона с помощью ионообменного картриджа *IC-H Hypersep* (Швейцария) и катионита КУ-2-8. Видно, что найденная концентрация As(III) в пределах погрешности согласуется с заданной концентрацией, что указывает на полноту его прохождения в фильтрат.

Для раздельного определения арсенит- и арсенат-ионов в смеси представляло интерес исследовать возможности ионообменного отделения Mn(II) и др. мешающих ионов в области

pH 6-7, приближенной к естественной кислотности природных вод. В табл. 4 сопоставлены результаты раздельного определения форм мышьяка(III, V) в модельном растворе, содержащем ионы Mn(II), Fe(III), Cu(II) и стандартные растворы As(III) и As(V), после отделения мешающих ионов с использованием картриджа и катионитов КУ-2-8 и Pirolite C100. Концентрацию мышьяка задавали на уровне ПДК, а содержание мешающих ионов имитировало их содержание в природных водах.

Табл. 3. Результаты определения мышьяка(III) в модельных растворах (Me-As) после отделения мешающего иона с помощью картриджа *IC-H Hypersep* и на колонке с КУ-2-8 при pH 1.5

Мешающий элемент	Соотношение Me:As	Введено As(III), мг/л	Найдено As(III), мг/л	
			Картридж IC-H	КУ-2-8,H^+-ф.
Fe(III)	20:1	0.005	0.0044±0.0006	0.0046±0.0005
Cu(II)	50:1	0.005	0.00484±0.00018	0.0045±0.0005
Mn(II)	20:1	0.005/0.01	0.00490±0.00015	0.0090±0.0016
Ni(II)	10:1	0.010	0.00982±0.00019	0.0095±0.0013

Видно, что результаты определения As(III) и As(V) в фильтрате после ионного обмена в пределах погрешности согласуются с их исходной концентрацией, а катиониты КУ-2-8 и *Pirolite C100* можно применять для целей пробоподготовки. Таким образом, арсенит- и арсенат-ионы не теряются в процессе ионного обмена, то есть все ионообменные системы позволяют успешно отделять мешающие элементы и определять обе формы мышьяка методом ИВ.

Табл. 4. Результаты определения As(III) и As(V) в модельном растворе после отделения мешающих ионов методом ионного обмена при pH 6.5 ($c_{As(III)}$=0.004 мг/л; $c_{As(V)}$=0.01 мг/л; n=3; P=0.95)

Ион	Соотношения		Найдено As, мг/л					
			картридж IC-H		КУ-2-8		Purolite C100	
	Me: As(III)	Me: As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Fe	500:1	200:1	0.0040±0.00012	0.0098±0.00023	0.0039±0.00018	0.0091±0.0016	0.0039±0.00022	0.0103±0.00028
Mn	25:1	10:1						
Cu	25:1	10:1						

3. Определение форм мышьяка (III, V) в питьевой воде после отделения мешающих ионов металлов методом ионного обмена

Методика пробоподготовки с использованием картриджа IC-H Hypersep и катионита КУ-2-8 была опробована для анализа питьевой воды на содержание As(III) и As(V). Так как в природной и питьевой водах преобладающими катионными формами являются соли жёсткости (Ca^{2+}, Mg^{2+}), ионы Na^+ и K^+, которые могут поглощаться катионитом и препятствовать отделению мешающих ионов, для использования картриджа была определена его рабочая ёмкость по солям жёсткости. Она составила 0.22 ммоль-экв, что говорит о достаточно высокой эффективности картриджа, поскольку аликвотная часть водопроводной воды может составлять до 40 мл.

В методе ИВ аналитический сигнал мышьяка измеряется от высоты до величины остаточного тока в пике. Большую роль в количественном анализе играет разметка, которая проводится методом экстраполяции (рис. 5). На рис. 5 показаны различные типы разметки аналитического сигнала мышьяка(V) на вольтамперограмме: автоматическая разметка, которую предлагает сама программа, и принудительная, которую проводят вручную.

Представляло интерес оценить влияние типа разметки на точность раздельного определения форм мышьяка(III, V) на примере анализа водопроводной воды, в которую были введены добавки As(III) и As(V).

Результаты анализа воды методом ИВ на содержание мышьяка(III, V) после ионообменного отделения мешающих ионов с использованием картриджа *IC-H Hypersep* и катионита КУ-2-8 приведены в табл. 5.

Видно, что для получения достоверных результатов анализа следует измерять аналитический сигнал (остаточный ток) принудительно (вручную) по кривой линии с учетом фона: результаты в пределах погрешности согласуются с введённым количеством мышьяка. В

других случаях результаты определения оказались немного завышенными. Также показано, что для отделения мешающих ионов при анализе водопроводной воды наряду с картриджем *IC-H Hypersep* (Швейцария) может быть успешно использован отечественный сульфокатионит КУ-2-8.

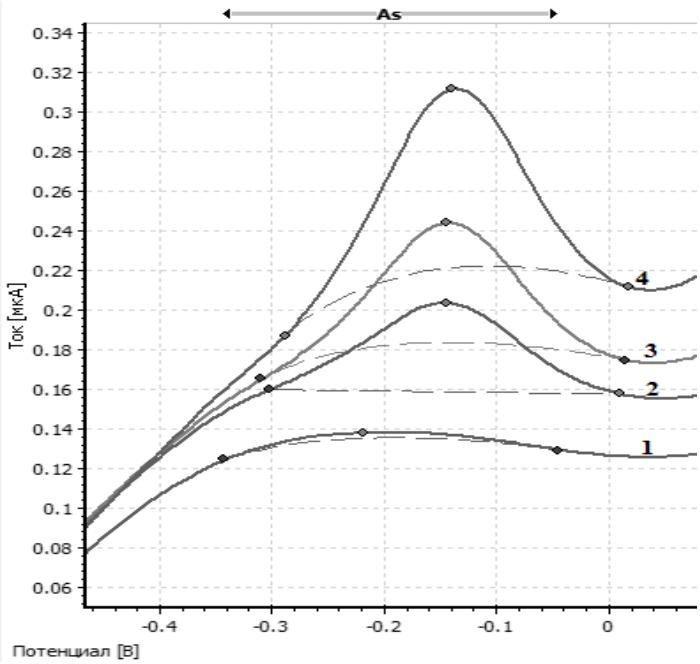


Рис. 5. Различные типы разметки аналитического сигнала As(V): 1 – фоновая кривая; 2 – по прямой принудительно; 3 – по кривой принудительно; 4 – по кривой автоматически.

Табл. 5. Результаты определения As(III) и As(V) в водопроводной воде методом ИВ при различном способе обработки аналитического сигнала (введено: As(III) – 0.002 мг/л, As(V) – 0.005 мг/л)

Способ обработки аналитического сигнала	Найдено, мг/л			
	Картридж IC-H		КУ-2-8	
	As(III)	As(V)	As(III)	As(V)
Разметка принудительно по кривой линии с учетом фона	0.00200±0.00008	0.00526±0.00016	0.00197±0.00004	0.00500±0.00011
Разметка принудительно по прямой линии с учетом фона	0.00240±0.00014	0.00460±0.00029	0.00223±0.00009	0.0056±0.0003
Разметка принудительно по кривой линии без учета фона	0.00300±0.00016	0.00640±0.00030	0.00310± 0.00017	0.00650±0.00029
Разметка принудительно по прямой линии без учета фона	0.00290±0.00069	0.00690±0.00060	0.00300±0.00058	0.00790±0.00270
Разметка принудительно по кривой линии (все отдельно)	0.00160±0.00030	0.00370±0.00110	0.00160± 0.00024	0.00350±0.00120

Заключение

Предложен эффективный способ пробоподготовки воды с применением ионного обмена для удаления Mn(II) и других мешающих ионов при определении форм мышьяка(III, V) методом ИВ. Суть заключается в поглощении и отделении катионов Mn(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II) на сильнокислотных катионитах в области pH 1-7 от арсенит- и арсенат-ионов. Причём, для определения As(III) или общего содержания неорганического мышьяка в форме As(III) разделение можно проводить в кислой среде при pH 1.5-2 на фоне HCl, когда As(V) не активен. Для раздельного определения форм мышьяка в их смеси желательна естественная кислотность воды (pH 6-7) для сохранения форм мышьяка. Показана возможность использования картриджа IC-H Hypersep (Швейцария) и сульфокатионитов КУ-2-8 и *Purolite C100*, которые можно рекомендовать для создания отечественных картриджей. Методика прямого ИВ определения форм мышьяка(III, V) с разработанной процедурой пробоподготовки опробована для анализа питьевой воды. Правильность результатов анализа доказана методом «введено-найдено».

Выводы

1. Показана возможность применения ионного обмена на сильнокислотных катионитах для отделения катионов Mn(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II), присутствующих в природных водах, от арсенит- и арсенат-ионов в интервале pH 1-7, которые определяли методом инверсионной вольтамперометрии.

2. Установлено, что для проведения процесса пробоподготовки воды подходят все исследуемые ионообменные системы: картридж *IC-H Hypersep* (Швейцария) и наполнительные колонки с сульфокатионитами *КУ-2-8* (Россия) и *Purolite C100* (Великобритания). Катиониты *КУ-2-8* и *Purolite C100* рекомендованы для изготовления отечественных картриджей.

3. Методика пробоподготовки (картридж IC-H, КУ-2-8, pH 6.5) опробована при анализе питьевой воды для раздельного определения неорганических форм мышьяка(III, V) методом ИВ. Выбран способ измерения аналитического сигнала (учета остаточного тока) для получения достоверных результатов анализа. Правильность методики доказана методом «введено-найдено».

Благодарности

Авторы выражают благодарность руководству лаборатории ООО *«НПП «Томьаналит»* за предоставленную возможность использовать аппаратуру для ИВ определения неорганических форм мышьяка(III, V).

Литература

[1] T.T. Ngu, M.J. Stillman. Arsenic Binding to Human Metallotionein. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**. Vol.128. P.12473-12483.

[2] Санитарные правила и нормы. «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества» СанПиН 2.1.4.559-96. *М.: Госкомэпиднадзор России.* **1996**. 111с.

[3] A. Heinandez-Zavala. Speciation analysis of arsenic in biological matrices by automated hydride generation-cryotrapping-atomic absorption spectrometry with multiple microflame quartz tube atomizer (multiatomizer). *J. Anal. At, Spectrom.* **2008**. Vol.23. P.342-351.

[4] Токсикологическая химия. Под ред. Т.В. Плетенёвой. *М.: Издательская группа «ГЕОТАР-Медиа».* **2008**. 512с.

[5] Пирогов А.В., Смоленков А.Д., Шпигун О.А. Анализ сверхчистых вод методом ионной хроматографии. *Рос. хим. журн.* **2005**. Т.49. №2. С.31-40.

[6] M. Pantsar-Kallio, P.K.G. Manninen. Simultaneous determination of toxic arsenic and chromium species in water samples by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry. Original Research Article. *Chromatography.* **1997**. Vol.779. P.139-146.

[7] Пат. 2102736 (РФ), МПК G01N 27/48. Способ инверсионно- вольтамперометрического определения разновалентных форм мышьяка в водных растворах. Монастырская В.И., Боровков Г.А., Вагин В.С. **1996**.

[8] K.Z. Brainina, N.A. Malakhova, N.Y. Stojko. Stripping voltammetry in environmental and food analysis: a review. *Fresenius J. Anal Chem.* **2000**. Vol.368. P.307-325.

[9] A.R. Feeney, S.P. Kounaves. Voltammetric Measurement of Arsenic in Natural Waters. *Talanta.* **2002**. Vol.58. P.23-31.

[10] X. Dai, R.G. Compton. Determination of copper in the presence of various amounts of arsenic with L-cysteine modified gold electrodes. *Electroanalysis.* **2005**. Vol.17. P.1835-1840.

[11] A.O. Simm, C.E. Banks, R.G. Compton. Sonically assisted electroanalytical detection of ultratrace arsenic. *Anal. Chem.* **2004**. Vol.76. P.5051-5055.

[12] A.R. Feeney, S.P. Kounaves. Rapid On-Site Analysis of Arsenic in Groundwater using a Microfabricated Gold Ultramicroelectrode. *Anal. Chem.* **2000**. Vol.72. P.2222-2228.

[13] K. Gibbon-Walsh, P. Salaun, C.M.G. van den Berg Determination of arsenic and antimony in seawater by voltammetric and chronopotentiometric stripping using a vibrated gold microwire electrode. *Anal. Chim. Acta.* **2012**. Vol.746. P.53-62.

[14] E.A. Zakharova, G.N. Noskova, S.G. Antonova, A.S. Kabakaev. Speciation of arsenic(III) and arsenic(V) by manganese-mediated stripping voltammetry at gold microelectrode ensemble in neutral and basic medium. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **2014**. Vol.94. P.1478-1498.
[15] E.A. Zakharova, G.N. Noskova, M.L. Moskaleva, E.E. Elesova and G.G. Wildgoose. Investigations into the Speciation of Inorganic Arsenic in Weakly Alkaline Medium by Voltammetry. *Electroanalysis.* **2015**. Vol.27. P.1-13.
[16] Мархол М. Ионообменники в аналитической химии: В 2-х частях. Ч. 2. Пер. с англ. *М.: Мир.* **1985**. 262с.
[17] Чащина О.В. Ионообменное концентрирование в анализе микропримесей. *Томск: Изд-во ТГУ.* **1980**. 155с.
[18] Захарова Э.А., Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Чучунова Н.Н. Определение мышьяка в водах методом инверсионной вольтамперометрии при разных способах пробоподготовки. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов.* **2005**. Т.72. №1. С.3-7.
[19] Августинович О.В., Наумова Л.Б., Хустенко Л.А. , Шелковников В.В. Использование ионообменного разделения при определении мышьяка в природных объектах методом ИВА. *Тез. докл. VII Всерос. конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск.* **2004**.
[20] Yang Song, Greg M. Swain Total inorganic arsenic detection in real water samples using anodic stripping voltammetry and a gold-coated diamond thin-film electrode. *Analytica Chimica Acta.* **2007**. Vol.593. P.7-12.
[21] Adrian W. Bott, Ph. D. Voltammetric Determination of Trace Concentrations of Metals in the Environment. *Current Separations.* **1995**. Vol.14. No.1. P.24-30.