

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИМ РАСПЛАВОМ

Д.Г. Антропова, С.В. Темерев

Цель работы – исследовать особенности совместного определения мышьяка и селена в кислых хлоридных растворах.

Исследованы физико-химические свойства легкоплавких расплавов сульфосалицилата гексилдиантипирилметания, перспективного аналога ИЖ экстракционного извлечения ионов мышьяка и селена с фотометрическим, электрохимическим и атомно-абсорбционным окончанием процедуры анализа из хлоридных растворов. Эффективность извлечения мышьяка и селена из кислых водных растворов органической фазой легкоплавкого экстрагента соответствует количественному извлечению ($D= 519\pm 22$; $R=99\pm 1\%$) ацидокомплексов мышьяка и селена ($D= 196\pm 14$; $R=99\pm 1\%$).

Настоящее исследование представляет практический интерес для аналитического контроля микроколичеств мышьяка и селена в компонентах экосистем, в том числе в варианте микроэкстракционного концентрирования на модифицированном электроде.

Ключевые слова: экстракция, мышьяк, селен, расслаивающиеся системы.

Введение

Определение As, Sb, Sn, Bi, Se, Te и других летучих элементов в объектах окружающей среды в следовых количествах требует предварительного концентрирования. Элементы IV – VI групп отличает способность образовывать газообразные гидриды, использовать в практическом анализе для отделения газообразных гидридов ртутеподобных элементов от сложной матрицы анализируемого образца. Предлагаемый электрохимический способ определения мышьяка и селена заимствует технологию гидридного метода – использование в качестве восстановителя элементов щелочного раствора борогидрида натрия (3%-й раствор NaBH_4 в 1%-м растворе NaOH) в количестве 0,2 мл на 10 мл подкисленной 0,1 М раствором HCl пробы.

Экспериментальная часть

Методика электрохимического определения мышьяка была разработана ранее [1] на основе стандартной методики определения мышьяка [2]. Построены линейные зависимости для мышьяка и определено его содержание в воде и взвешенном веществе Новосибирского водохранилища, рек Оби и Барнаулки.

Такие же исследования логично было реализовать для другого элемента – для селена, который очень близок к мышьяку по химическим свойствам и может использоваться как коллектор.

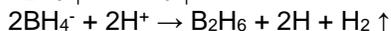
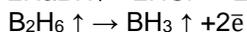
Аттестованная методика определения селена основана на инверсионно-вольтамперметрическом измерении анодного тока окисления селена, накопленного на поверхности рабочего золото-графитового электрода (ЗГЭ), с регистрацией сигнала в области + 0,9В относительно хлорсеребряного электрода. В качестве фонового электролита предлагается раствор хлорной кислоты [3].

Срок службы ЗГЭ ограничен, требуются особые условия его хранения, специальная программа формирования плёнки золота на поверхности графита. В экспериментах, проведённых ранее на стандартных растворах мышьяка, ЗГЭ давал воспроизводимый аналитический сигнал ограниченное число раз. Поэтому для улучшения воспроизводимости методики был выбран графитовый индикаторный электрод, в качестве фонового электролита применяли 0,1 М раствор хлороводородной кислоты.

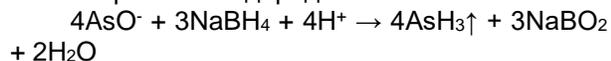
Подготовка образцов к анализу инструментальными методами – главнейшая стадия, определяющая на 40-60% успешный результат

анализа [4]. Особую значимость пробоподготовка приобретает в случае сложных по химическому составу аналитических образцов природных экосистем, биологических объектов и живых систем. На результат аналитической процедуры оказывают решающее влияние внутренние факторы: сложная матрица, органические и неорганические формы веществ, побочные реакции с лигандами.

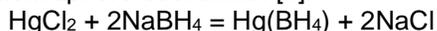
Неустойчивость гидридов элементов используется как метод подготовки образцов к анализу содержания мышьяка, ртути, сурьмы, селена, олова, висмута и других гидридообразующих ртутеподобных элементов. В качестве восстановителя применяют щелочной раствор борогидрида натрия, который при взаимодействии гидролизует с образованием атомарного водорода, борана BH_3 и диборана B_2H_6 :



На примере мышьяка можно представить схему образования арсина с последующей атомизацией при $900^\circ C$ восстановленной формы мышьяка до атомного пара элементарного и газообразного водорода:



$2AsH_3 \uparrow \rightarrow 2As^0 + 3H_2$ ($900^\circ C$). Температура атомизации гидроксида определяется прочностью связи элемента с водородом, ртуть (II) из хлоридных растворов восстанавливается до элементарного состояния [5]:



Применение борогидрида натрия в качестве восстановителя позволяет на порядок улучшить предел обнаружения ртути (II) в сравнении с $SnCl_2$. Наиболее сильным восстановителем служит диборан, образующийся из дозируемого в реакционный сосуд из тефлона щелочного раствора восстановителя. При этом $NaBH_4$, взаимодействуя с фоновым раствором HCl , выступает источником диборана, борана и атомарного водорода, которые количественно восстанавливают все формы мышьяка в растворе до гидроксида AsH_3 . Из представленной схемы следует весьма сложный и неоднозначный процесс восстановления окисленных форм элементов [6].

Изучение физико-химических свойств гексилдиантипирилметана и сульфосалициловой кислоты

В термостойкие бюксы вносили сухие порошкообразные вещества – химические реагенты: гексилдиантипирилметан и сульфосалициловую кислоту, контролируя общую массу в пределах $0,45 \pm 0,05$ г. Температура плавления расплава зависела от мольного соотношения реагентов в исходном расплаве (табл. 1) (рис. 1). Формировалась вязкая масса светложелтого цвета.

Таблица 1 – Температура плавления различных мольных соотношений реагентов ГДАМ и ССК

ГДАМ:ССК	Температура плавления, °C
2:1	66 ± 1
1:1	63 ± 1
1:2	56 ± 1
1:0	111
0:1	115

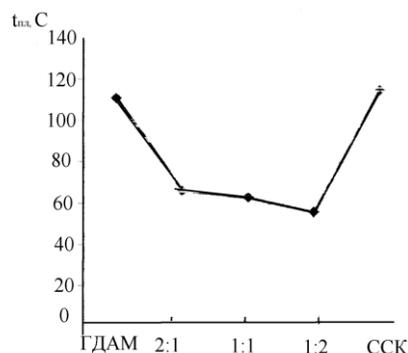


Рисунок 1 – Диаграмма плавкости двухкомпонентного расплава ГДАМ: ССК ($T_{пл адитивная} = 113^\circ C$)

Из молекулярного строения ГДАМ следует, что представляет собой двухкислотное основание, т.к. содержит в своем составе две ке-

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИМ РАСПЛАВОМ

тогруппы в каждом из гетероциклов. Целью приготовления легкоплавкого экстрагента являлось достижение минимальных температур плавления продуктов взаимодействия с ССК. Экспериментально приготовили различные по составу смеси ГДАМ и ССК с различным соотношением молей. Все смеси после нагревания до температуры кипения воды исследовали на физико-химические показатели: температуру плавления, плотность, растворимость в воде и 0,1М хлороводородной кислоте, электропроводность и показатель преломления. Так как расплав предназначен для осаждения из водных растворов, то дополнительно исследовали модельные смеси с одинаковым соотношением объемов расплава и контактируемой воды.

На основании всех изученных свойств был сделан вывод о наиболее подходящем соотношении реагентов для проведения дальнейшего исследования распределения мышьяка и селена в системе гексилдиантипирилметан – сульфосалициловая кислота – вода. Выбранное стехиометрическое соотношение – 1:2.

Готовили расщепляющую систему в 5 мерных градуированных пробирках. Для этого в каждую пробирку вносили $\approx 0,05$ г расплава гексилдиантипирилметана сульфосалициловой кислоты. Далее в каждую пробирку вносили соответственно As (III) из рабочего раствора с различными концентрациями, и добавляли воды так, чтобы общий объем был 10 мл. Сначала готовили растворы для мышьяка, затем для селена. Для растворения твердой фазы добавляли 1,00 мл этилового спирта и нагревали на водяной бане. После полного расслоения анализируемого раствора на две фазы: водную и органическую фазы разделяли друг от друга соответственно.

Вольтамперограммы снимали на фоне 0,1 М HCl, индикаторный электрод – графитовый, электрод сравнения – серебряный. Накопление проводили при 0,0 В.

Сначала получали градуировочную зависимость для мышьяка, затем для селена (рисунки 2, 3).

Перед каждым определением элементов поверхность графитового электрода обновляли промыванием в горячей воде и полировкой фильтровальной бумагой.

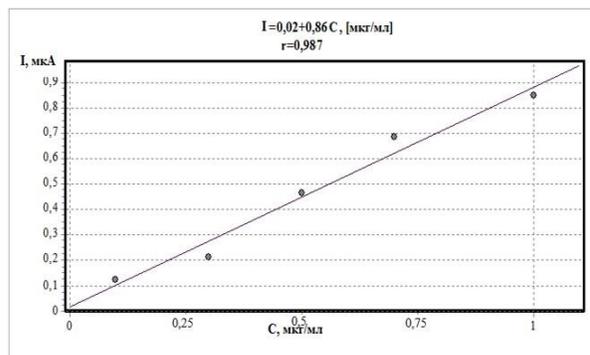


Рисунок 2 - График зависимости предельного тока восстановления AsH_3 от концентрации стандартного раствора мышьяка (III)

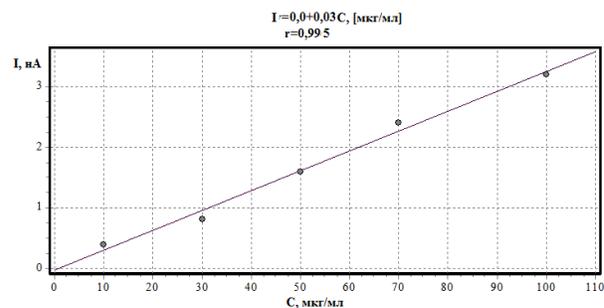


Рисунок 3 – График зависимости предельного тока восстановления H_2Se от концентрации стандартного раствора селена (IV)

Дополнительно в тех же условиях исследовали модельные смеси рабочих растворов элементов, приготовленных из ГСО мышьяка (III) и селена (IV) стандартов последовательным разбавлением фоновым 0,1М раствором HCl.

Типичная вольтамперограмма модельной смеси мышьяка (III) и селена (IV) представлены области потенциалов появления различных форм элементов в рисунке 4. На основании полученных вольтамперограмм построен градуировочный график (рисунки 2 и 3).

Методика была апробирована на экстракционной системе вода – гексилдиантипирилметан – сульфосалициловая кислота. Полученные данные представлены в таблице 2.

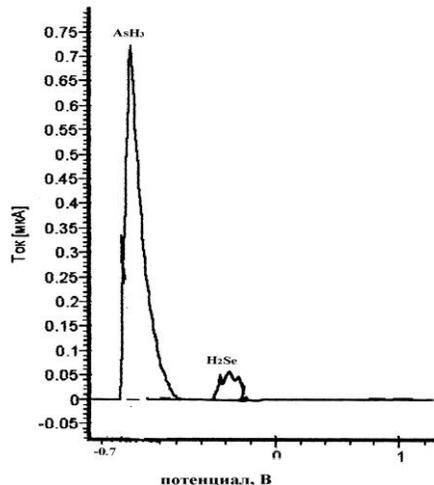


Рисунок 4 - Обобщенная вольтамперограмма смеси мышьяка (III) и селена (IV)

После при тех же условиях была получена вольтамперограмма смеси стандартов ГСО As и Se. Принадлежность сигналов именно этим формам доказана методом добавок и соответствующими данными из литературы на УПЭ [7, 8].

В таблице 3 приведены результаты количественного определения мышьяка и селена при совместном присутствии в различных соотношениях.

Таблица 2 – Результаты количественного определения мышьяка и селена методом ИВА

Определяемый элемент	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл		R, %	D
		ОФ	ВФ		
As(III)	1,00	0,99	<0,01	>99	99
	3,00	2,99	<0,01	>99	299
	5,00	4,99	<0,01	>99	499
	7,00	6,99	<0,01	>99	699
	10,00	9,99	<0,01	>99	999
Среднее				99±1	519±22
Se(IV)	10,00	9,72	0,28	97	35
	30,00	29,75	0,25	99	119
	50,00	49,72	0,28	99	176
	70,00	69,74	0,26	99	268
	100,00	99,74	0,26	99	384
Среднее				99±1	196±14

Определение мышьяка и селена методом ААС

Атомно-абсорбционный спектрофотометр AA-7000 фирмы «Shimadzu» (Япония) – это спектрофотометр нового поколения с автоматической сменой пламенного и электротермического атомизатора, позволяющий проводить высокочувствительные анализы. Спектральный диапазон прибора находится в области от 185

до 900 нм; спектральная щель составляет 0,2; 0,7; 1,3; 2,0 нм (имеет 4 ступени автоматического переключения). Функция автоматической оптимизации условий определения любого элемента в специфичных матрицах для пламени и печи обеспечивает высокую чувствительность и надежность результатов в области сверхнизких концентраций [9].

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА И СЕЛЕНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЛЕГКОПЛАВКИМ РАСПЛАВОМ**

Таблица 3 – Результаты количественного определения мышьяка и селена при совместном присутствии методом ИВА

Определяемый элемент	Введено, мкг/мл		Найдено в ОФ, мкг/мл		R, %		D	
	As	Se	As	Se	As	Se	As	Se
Se(IV) + As(III)								
1:1	5,00	5,00	4,53	4,68	91	95	11	19
1:2	10,0	20,0	9,76	18,95	98	96	54	22
1:3		30,0	9,62	29,17	97	97	31	38
1:5		50,0	9,83	49,35	98	99	66	85
1:10		100,0	9,78	98,24	98	98	54	142
Среднее					96±2	97±2	43±27	71±54

Используемая графитовая кювета в качестве атомизатора существенно повышает чувствительность атомно-абсорбционного определения As. При анализе растворов их количественно с помощью микродозатора вводят в кювету, которую подвергают импульсному нагреву в инертной атмосфере аргона, и измеряют атомное поглощение образовавшихся при этом атомов мышьяка. Применение графито-

вой кюветы в качестве атомизатора требует корректировки неселективного поглощения, возникающего некоторого рассеяния света дымом и извергающимися из материала частицами, что достигается за счет применения дейтериевого корректора фона.

Таблица 4 – Результаты количественного определения мышьяка и селена методом ААС

Определяемый элемент	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл		R, %	D
		в ОФ	в ВФ		
As(III)	1,00	0,97	0,02	98	62
	3,00	2,97	0,01	99	235
	5,00	4,96	0,02	99	233
	7,00	6,98	0,02	99	418
	10,00	9,97	0,02	99	425
Среднее				99±1	169±17
Se(IV)	10,00	9,96	0,02	97	426
	30,00	29,95	0,03	99	921
	50,00	49,96	0,02	99	2193
	70,00	69,98	0,01	99	5629
	100,00	99,97	0,02	99	4737
Среднее				99±1	1211±61

Определение содержания As в растворе проводили с электротермической атомизацией элемента, используя графитовую печь с пиропокрытием и платформой и систему коррекции неселективного поглощения по дейтериевой (D₂) линии. Фотометрирование мышьяка проводили при линии 193,76 нм с шириной спектральной щели в 0,7 нм. Последовательно с помощью автодозатора вводили в электротермический анализатор подготовленного к работе спектрометра по 10 мкл анализируемого раствора и матричного модификатора. Затем растворы высушивают, озоляют и атомизируют в соответствии с условиями, заложенными в программе. Проводили по два параллельных определения растворов холостой и анализируемых проб. При этом регистрировали атомное поглощение и массовую концентрацию элемента в анализируемом растворе для каждого из двух параллельных определений и их среднее значение. Значение массовой концентрации мышьяка в анализируемом растворе автоматически вычисляли по градуировочной характеристике с учетом атомного поглощения, регистрируемого для холостой пробы. Результаты определений представлены в таблице 4.

Выводы

1. В результате протолитического взаимодействия гексилдиантипирилметана с сульфосалициловой кислотой получены расплавы с температурами плавления 66, 63 и 56 °С при мольных соотношениях реагентов 2:1, 1:1, 1:2 соответственно.

2. Исследованы физико-химические свойства легкоплавкого расплава дисульфосалицилата гексилдиантипирилметана – перспективного аналога ИЖ; экстракционного извлечения из хлоридных растворов ионов мышьяка (III) и селена (IV) с фотометрическим, электрохимическим и атомно-абсорбционным окончанием процедуры анализа.

3. Максимальная депрессия температуры плавления от аддитивной величины плавления компонентов соответствует стехиометрическому ионному ассоциату $[ГДАМ \cdot 2H^+] \cdot 2[ССК]^-$. Методом «введено-найденно» показана эффективность извлечения мышьяка (III) и селена (IV) дисульфосалицилатом гексилдиантипирилметана из кислых водных растворов, которая соответствует количественному извлечению

ацидокомплексов мышьяка ($D = 519 \pm 22$; $R = 99 \pm 1\%$) и селена ($D = 196 \pm 14$; $R = 99 \pm 1\%$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Темерев С. В. Применение вольтамперометрии для количественного определения мышьяка в поверхностных водах бассейна реки Обь / С. В. Темерев, И. Ю. Кондакова // «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий»: Материалы III Всероссийской конф. – Томск, 2004. – С. 231–232.
2. Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка и железа методом инверсионной вольтамперометрии (МУ 08-47/078) / ООО «НПП Техноаналит». – Томск: ТПУ, 1997. – С. 35.
3. Методика количественного химического анализа проб питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод на содержание селена методом инверсионной вольтамперометрии (МУ 08-47/082) / ООО «НПП Техноналит». – Томск: ТПУ, 1998. – 36 с.
4. Другов Ю.С., Родин А.А. (2002) Пробоподготовка в экологическом анализе. СПб: Анатолия. 755 с.
5. Карпов Ю.А., Орлова Н.М. Современные методы автоклавной пробоподготовки в химическом анализе веществ и материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. №1. С. 1-4.
6. Темерев С.В. Пробоподготовка биологических и экологических объектов для определения экотоксикантов инструментальными методами // Экологический мониторинг окружающей среды: материалы Междунар. Школы молодых ученых / отв. ред.: Л. В. Осадчук, В. Л. Петухов. – Новосибирск: ИЦ НГАУ «Золотой колос», 2016. Вып. 1. - С. 169-177.
7. Захарчук Н. Ф. Фазовый анализ окисления слоёв арсенида индия. Электрохимическое поведение As и InAs на графитово-пастовом электроде / Н. Ф. Захарчук // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – Вып. 3, № 8. – С. 85–92.
8. Брайнина Х. З. Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. – М.: Химия, 1988. – 240 с.
9. Шумилова М. А. Методы определения мышьяка в природных объектах / М. А. Шумилова // Вестник Удмуртского университета. Сер. Физика, химия. – 2012. – Вып. 4. – С. 69–74.

Темерев Сергей Васильевич – д.х.н., заведующий кафедрой техносферной безопасности и аналитической химии химического факультета Алтайского государственного университета, 656049, г. Барнаул, пр. Ленина 61. temerev@mail.ru

Антропова Дарья Григорьевна – магистр кафедры техносферной безопасности и аналитической химии химического факультета Алтайского государственного университета, antropova.dasha@list.ru