

УДК 543.253

В.М. Галимова<sup>1</sup>, И.В.Суровцев<sup>2</sup>, В.В.Манк<sup>3</sup>,  
В.И.Максин<sup>1</sup>, В.А.Копилевич<sup>1</sup>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА В ВОДЕ МЕТОДОМ ИНВЕРСИОННОЙ ХРОНОПОТЕНЦИОМЕТРИИ

<sup>1</sup>Национальный университет биоресурсов и природопользования Украины;

<sup>2</sup>Международный научно-учебный центр информационных  
технологий и систем НАН и МО Украины;

<sup>3</sup>Национальный университет пищевых технологий, г. Киев, Украина

*Разработана методика определения мышьяка в питьевых и природных водах ( $\geq 0,5$  мкг/дм<sup>3</sup>) на основе усовершенствованного метода инверсионной хронопотенциометрии с использованием анализатора М-ХА1000-5. Обсуждена целесообразность применения этого метода для мониторинга состояния окружающей среды.*

**Ключевые слова:** мышьяк, природные и питьевые воды, экологический мониторинг, электрохимический метод.

**Введение.** Среди многочисленных загрязняющих компонентов воды одним из самых опасных является мышьяк, его ПДК в питьевой воде составляет 1 – 50 мкг/дм<sup>3</sup> [1, 2]. Повышенные концентрации мышьяка обнаруживают в некоторых подземных водах, где он является природным компонентом горных пород. Соединения мышьяка входят в состав пестицидов, содержатся в сточных водах предприятий цветной металлургии, производств фармацевтической промышленности и веществ особой чистоты.

В природных водах мышьяк находится преимущественно в форме арсената и арсенита [3]. Соединения As (V) стабильны в окислительных условиях, а в слабовосстановительных средах преобладает As (III). При значениях рН, которые характерны для природных вод, окисление арсенита в арсенат происходит медленно. В водоемах, подвергающихся значительной антропогенной нагрузке, концентрация мышьяка колеблется в диапазоне 1 – 50 мкг/дм<sup>3</sup>, а в пресных незагрязненных водоемах его

содержание в основном не превышает 1 мкг/дм<sup>3</sup>. Для вод открытого океана характерно содержание мышьяка в количестве 2 – 3 мкг/дм<sup>3</sup> [4]. Токсичность As зависит от формы его существования: неорганические соединения более токсичны, чем органические [5], а As (III) более токсичен, чем As (V) [6].

Известно, что мышьяк является антиметаболитом фосфора, селена и йода. Он способен накапливаться в щитовидной железе, вызывая эндемический зоб. Попадая в организм человека, арсенаты конкурируют с аналогичными по строению фосфатами, что отрицательно влияет на реакцию образования аденозинтрифосфата и вызывает разрушение клеток организма [6]. Некоторые авторы относят As (V) к генотоксическим веществам, которые непосредственно влияют на ДНК-молекулу, а при содержании мышьяка в воде 4 мкг/дм<sup>3</sup> наблюдается стимулирующее его влияние на рост онкологической опухоли [7]. Смертельная доза мышьяка для человека составляет 0,1 – 0,3 г [8].

Следует также отметить, что действующие нормативные документы регламентируют только общее содержание мышьяка, в то время как токсичность элемента зависит от формы его нахождения в воде [9, 10]. Поэтому необходим контроль содержания мышьяка в питьевой воде на уровне 0,5 мкг/дм<sup>3</sup>, который декларируется документами Всемирной организации здравоохранения и отечественными нормативами [1, 2, 11].

Для определения следов мышьяка в водах и биологических объектах применяются многие методы, наиболее чувствительные из них перечислены в табл. 1.

Таблица 1. Методы определения мышьяка в растворах

Метод	Предел обнаружения, мкг/дм <sup>3</sup>	Лит. источник
Спектрофотометрия	4 – 30	[12]
Ионная хроматография в сочетании с индуктивно-связанной плазмой	0,3 – 0,4	[13 – 15]
Атомная абсорбция с ловушкой AsH <sub>3</sub>	0,05	
Атомная абсорбция с предварительной твердофазной экстракцией	0,05	
Индуктивно связанная плазма с генерированием гидридов мышьяка	0,02	
Газофазная хемиллюминесценция	0,05	
Инверсионная вольтамперометрия	1,0	[16]
Инверсионная хронопотенциометрия	0,5	

Основным ограничением широкого применения спектральных и комбинированных методов для экологического мониторинга является высокая стоимость самого оборудования и его обслуживания [6].

Более приоритетным является применение электрохимических методов, особенно инверсионной хронопотенциометрии (ИХП) с калиброванным сопротивлением в цепи окисления. Теоретические основы этого варианта ИХП рассмотрены в [17]. Данный метод за счет наличия сопротивления в окислительной цепи имеет высокую защищенность от помех, практически не чувствителен к емкостным токам. Это позволяет использовать различные модификации индикаторных электродов из благородных металлов, например твердотельных золотых [16].

На основе метода ИХП разработан анализатор М-ХА1000-5, который был испытан в лабораториях санитарно-эпидемиологического контроля, системы водоканала, ветеринарной службы и др. [16, 18]. Однако его применение для определения низких концентраций токсикантов оказалось ограниченным вследствие недостаточной чувствительности ( $10 \text{ мг/дм}^3$ ) и отсутствием возможности использования положительной области потенциалов, что необходимо при определении As (III).

Для усовершенствования метода ИХП было изучено влияние состава и концентрации фоновых электролитов, типа индикаторных электродов, параметров и циклов инверсии на электрохимическое поведение As (III) при измерении его следовых количеств. Модернизирован прибор измерения концентраций тяжелых металлов с применением импульсных методов хронопотенциометрии и гистограммной цифровой фильтрации хронопотенциометрических данных [19, 20]. Расширен диапазон потенциалов инверсии в положительную область (от 0 до  $+0,35 \text{ мВ}$ ), в котором происходит инверсия As (III) с применением золотого твердотельного электрода. Продолжительность измерения содержания элемента зависит от его концентрации в растворе пробы и составляет не более 30 мин. Другие важные особенности метода описаны в [21].

**Методика эксперимента.** Исследования выполняли согласно разработанной методики [22]. Лабораторную посуду очищали хромовой смесью и азотной кислотой, промывали дистиллированной водой, а затем бидистиллятом и высушивали. Отбор и хранение проб воды выполняли согласно ДСТУ ISO 5667-3-2001, ДСТУ ISO 5667-19:2007. При этом их помещали в полиэтиленовые или стеклянные бутылки емкостью  $0,1 - 0,5 \text{ дм}^3$  и консервировали соляной кислотой ( $0,5 \text{ см}^3$  конц. HCl на  $0,1 \text{ дм}^3$  пробы), хранили при  $4 \text{ }^\circ\text{C}$  не более одного месяца.

Пробу воды ( $0,1 \text{ дм}^3$ ) переносили в коническую колбу объемом  $250 \text{ см}^3$ , добавляли  $1 - 3 \text{ см}^3$  конц.  $\text{HNO}_3$ ,  $1 - 3 \text{ см}^3$  33%  $\text{H}_2\text{O}_2$  и оставляли на один час. Колбу с раствором

закрепляли в штативе и помещали над водяной баней так, чтобы между водой и колбой было расстояние 2 – 3 см. Раствор нагревали при постепенном повышении температуры до 70 °С и выпаривали до 2 см<sup>3</sup>. После охлаждения к содержимому колбы прибавляли 5 см<sup>3</sup> бидистиллята и снова выпаривали над водяной баней до состояния влажных солей. Затем колбу снимали и охлаждали, остаток растворяли в 2М HCl и количественно переносили в мерную колбу на 25 см<sup>3</sup>.

Для приготовления других растворов использовали бидистиллят. Градировочные растворы с концентрацией As (III) 10,0; 1,0 и 0,1 мкг/см<sup>3</sup> готовили разбавлением его стандартного раствора (ГСО 022.49-96, МСО 0031:1998) при концентрации 100 мкг/см<sup>3</sup>. Фоновый раствор готовили непосредственно перед применением. К 9 см<sup>3</sup> 2М HCl добавляли 1 см<sup>3</sup> 0,1 М ЭДТА и 0,01 см<sup>3</sup> раствора соли меди с концентрацией 100 мкг/см<sup>3</sup>. К 9 см<sup>3</sup> раствора минерализата пробы добавляли 1 см<sup>3</sup> 0,1 М ЭДТА и 0,01 см<sup>3</sup> раствора ионов меди.

При проведении измерений концентрации As (III) в пробах воды на анализаторе М-ХА1000-5 использовали электрохимическую ячейку, которая состояла из штатива, золотого измерительного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, магнитной мешалки, электролизера (химический стакан вместимостью 10 – 25 см<sup>3</sup>) и перемешивающего элемента.

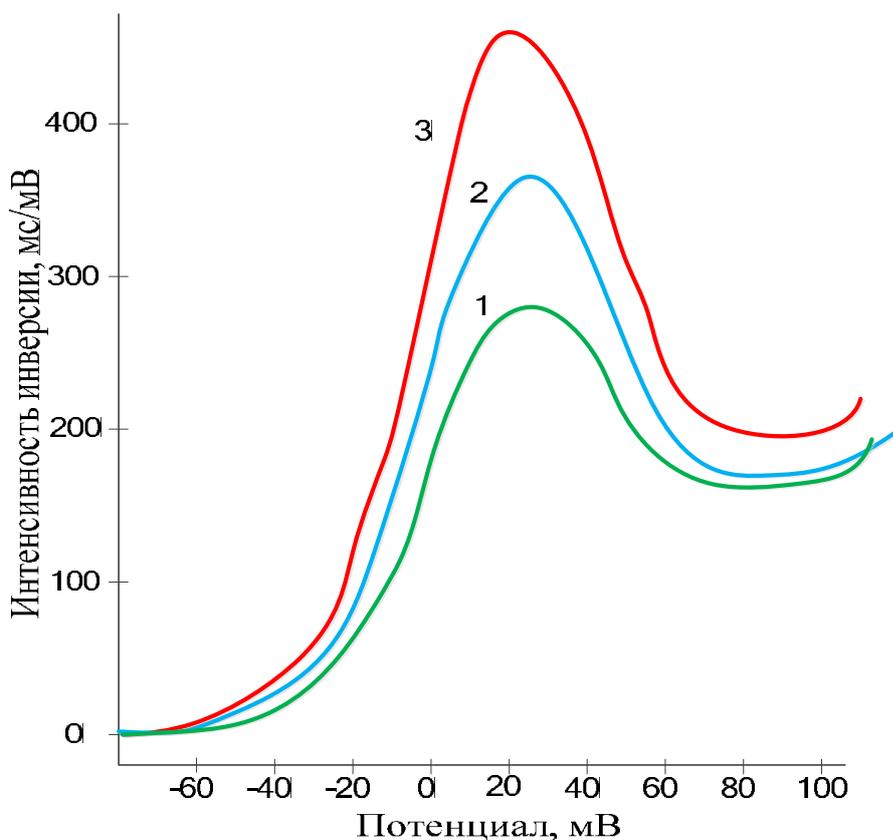
Концентрацию As (III) в воде находили методом стандартных добавок. Предварительно, перед проведением электролиза, в фоновый раствор и раствор пробы (минерализат) вносили 10 мкг Cu (II), используя стандартный раствор МСО 0523:2003. Определяли интенсивность инверсии фона, пробы воды и той же пробы с добавкой заданного количества мышьяка. По этим данным с помощью разработанной компьютерной программы рассчитывали концентрацию As (III) в пробе.

Определение As (V) в воде не проводили.

**Результаты и их обсуждение.** Изучено влияние материала электродов, состава фоновых электролитов, потенциалов концентрирования и регенерации на электрохимическое поведение As (III) при его измерении. Применена гистограммная цифровая фильтрация исходных хронопотенциометрических данных; модернизировано устройство измерения концентрации токсикантов путем использования импульсных методов хронопотенциометрии; выбраны электрохимические параметры электролиза для определения анионов As (III), которые находятся в положительном диапазоне потенциалов (от 0 до +0,35 В).

Изучено также влияние добавок ряда элементов на анодный ток мышьяка. Установлено, что при совместном разряде мышьяка с ионами Cu (II) повышается

чувствительность определения мышьяка в 10 раз, и это является достаточным для надежного определения As (III) в природных водах. На рисунке показан пример измерений аналитического сигнала мышьяка при концентрации Cu (II) в пробе 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.



Типичные хронопотенциограммы мышьяка : 1 – фоновый электролит; 2 – проба с мышьяком; 3 – пробы с добавкой мышьяка в количестве 0,01 мг/дм<sup>3</sup>.

Разработанная методика апробирована при определении добавок мышьяка в водах различных категорий (табл. 2).

Таблица 2. – Результаты измерений внесенных добавок мышьяка в водах ( $P=0,95$ ;  $n=4$ )

Вода	As		
	Введено As (III)	Найдено As (III)	Погрешность
	мкг/дм <sup>3</sup>		
Дистиллированная	5,0	4,91 ± 0,98	– 0,09
Водопроводная	1,0	1,13 ± 0,23	0,13
Бюветная	0,9	0,88 ± 0,18	0,02

**Выводы.** Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной точности и воспроизводимости результатов определения мышьяка в предложенных условиях. Нижний предел определения мышьяка по разработанной методике составляет  $\geq 0,5$  мкг/дм<sup>3</sup>.

**Резюме.** Розроблено методику визначення миш'яку у питних та природних водах ( $\geq 0,5$  мкг/дм<sup>3</sup>) на основі удосконаленого методу інверсійної хронопотенціометрії на аналізаторі М-ХА1000-5. Розглянуто доцільність застосування цього методу для моніторингу стану забруднення навколишнього середовища.

V.M. Galimova, I.V. Surovchev, V.V. Mank, V.I. Maksin, V.A. Kopilevich

## DETERMINATION OF ARSENIC IN THE WATER USING METHOD OF INVERSION CHRONOPOTENTIOMETRY

### *Summary*

The method of analysis for determination of arsenic in drinking and natural water ( $0.5 \mu\text{g}/\text{dm}^3$ ) based on method inversion chronopotentiometry using analyzer M-ХА1000-5 was developed. Discussed the feasibility of using this method to monitoring the state of the environment.

### Список использованной литературы

- [1] *ДСТУ 4808:2007.* Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. – К.: Держспожив-стандарт України, 2007. – 36 с.
- [2] *Рекомендації ВОЗ для питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality).* Vol. 1. Recommendations. – Geneva: World Health Organization, 1993. – 188 p.
- [3] *Мур Дж., Рамамурти С.* Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния // Пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 288 с.
- [4] *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавкая Н.М.* Вода. Индикаторные системы. / Под ред. Ю.М. Арского. – М.: ВИНТИ РАН, ЭКОНИКС, 2002. – 265 с.
- [5] *Caroli S.* // Microchim. J. – 1995. – 51. – P. 64 – 72.

- [6] *Линник С.Л., Запорожець О.А.* // Методы и объекты хим. анализа – 2008. – №1. – С. 22 – 49.
- [7] *Вредные вещества в промышленности: Справ. для химиков, инженеров и врачей.* / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной: В 3-х т. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. – С. 214 – 224.
- [8] *Tamaki S., Frankenberger W.T.* // *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* / Ed. by G.W. Ware. – New York: Springer, 1992. – P. 79 – 110.
- [9] *Вредные химические вещества. Неорганические соединения V – VIII групп* // Справочник / Под ред. В.А. Филова, А.Л. Бандман, А.А. Потехина – Л.: Химия, 1989. – С. 82 – 102.
- [10] *Вредные вещества в промышленности* // Справочник для химиков, инженеров и врачей / Под ред. Н.В. Лазарева, И.Д. Гадаскиной: В 3-х т. – Л.: Химия, 1977. – Т.3 – С. 224 – 227.
- [11] *ДСанПІН 2.2.4-171-10.* Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. – Наказ МОЗ України від 12.05.2010 № 400.
- [12] *Зуй О.В.* // *Химия и технология воды.* – 2007. – **29**, № 2. – С. 160 –170.
- [13] *Hung D.O., Nekrassova O., Compton R.G.* // *Talanta.* – 2004. – **64**. – P. 269 – 277.
- [14] *Eaton A., Wang H.C, Northington J.* *Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water.* – Denver: AWWA Res. Found. 1998. – 148 p.
- [15] *Chemiluminescence* / Eds. A.M. Garcia - Campana, W.R.G. Baeyens. – NewYork; Basel: Marcel Dekker, 2001. – 621 p.
- [16] *Карнаухов О.І., Галімова В.М.* // *Наук. вісн. Нац. аграр. ун-ту.* –1999. – Вип. 13. – С. 61–72.
- [17] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Галімов К.Р.*//Там же. –2000. –Вип. 32. – С. 204–209.
- [18] *Карнаухов О.І., Повхан М.Ф., Галімова В.М.* // Там же. – 1997. – Вип. 2. – С. 212 – 219.
- [19] *Пат. № 96375 UA.* Пристрій для вимірювання концентрації важких металів / Суровцев І. В., Мартинів І.А., Галімова В.М., Бабак О.В. – Опубл. 25.10.2011, Бюл.№ 20.
- [20] *Пат. № 96367 UA.* Спосіб гістограмної цифрової фільтрації хронопотенціометричних даних / Суровцев І.В., Галімова В.М., Бабак О.В. – Опубл. 25.10.2011, Бюл. № 20/2011.
- [21] *Суровцев І.В., Галімова В.М., Манк В.В., Копилевич В.А.* // *Химия и технология воды.* – 2009. – **31**, № 6. – С. 677–687.
- [22] *Карнаухов О.І., Галімова В.М., Гончар С.О.* // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності.* – 2005. – № 6. – С. 33–39.