



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2004129393/04, 05.10.2004**(24) Дата начала действия патента: **05.10.2004**(45) Опубликовано: **10.02.2006 Бюл. № 4**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **ФОМИН Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: "Протектор", 1995, с.231-233. RU 2105297 C1, 20.02.1998. RU 2102736 C1, 20.01.1998. SU 1257503 A1, 15.09.1986. SU 1187065 A1, 23.10.1985. SU 1735756 A1, 23.05.1992. SU 1728774 A1, 23.04.1992. SU 1746287 A1, 07.07.1992.**

Адрес для переписки:

**656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,  
Алтайский государственный университет, отдел  
информации, Н.А. Богатыревой**

(72) Автор(ы):

**Темерев Сергей Васильевич (RU)**

(73) Патентообладатель(ли):

**Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
Алтайский государственный университет (RU)**

## (54) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЫШЬЯКА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

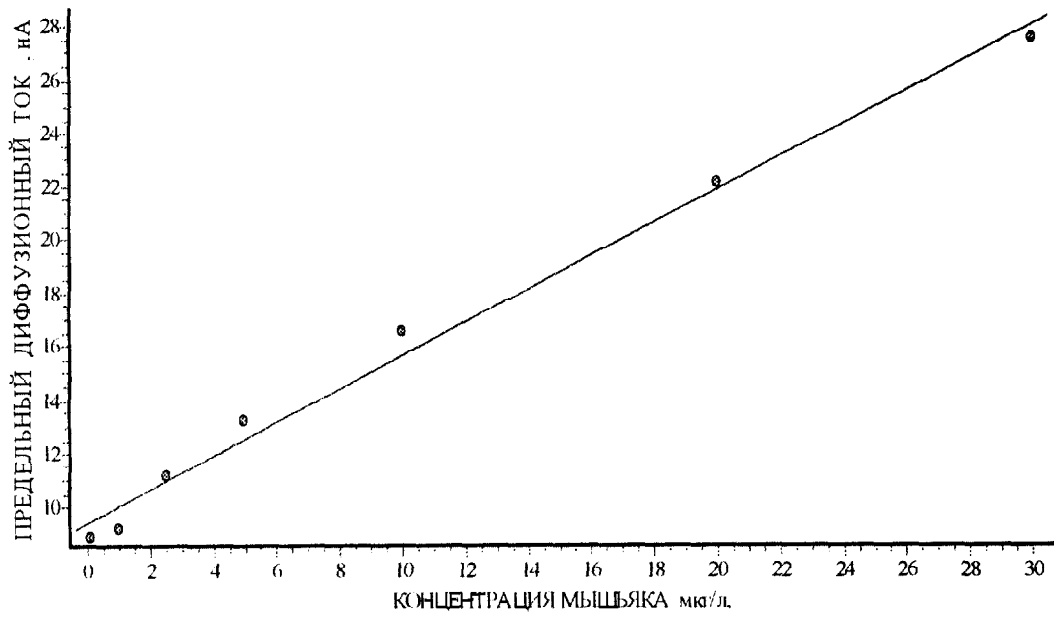
(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды (природных вод, взвешенного вещества рек и озер, почвы, донных осадков и других твердых образцов) для количественного определения мышьяка вольтамперометрическим методом.

Электрохимический способ определения мышьяка в природных объектах заключается в том, что для восстановления всех форм мышьяка до гидроксида мышьяка используют раствор, состоящий из воды, 3% гидроксида натрия и 1,5% борогидрида натрия, который добавляют в количестве 0,2 мл к 10 мл жидкой аналитической пробы, предварительно подкисленной соляной кислотой до pH менее 2, а для извлечения мышьяка в анализируемый раствор вводят микродобавки золота, сравнимые по

содержанию с мышьяком, и накапливают аналит на поверхности графитового электрода при постоянном катодном потенциале -0,4 В в течение 30 секунд, используя золото как коллектор арсина, а после стадии накопления регистрируют аналитический сигнал в виде пика катодного тока при потенциале -0,41 В в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии, линейнозависимый от концентрации мышьяка в объеме аналитической пробы. Предлагаемая в способе электрохимическая аналитическая технология обеспечивает необходимые для реализации мониторинговых исследований пределы определения концентрации мышьяка и отличается от существующих аналогов простотой и безопасностью. 1 табл., 1 ил.

$$y=9,42+0,62x$$
$$r=0,9957$$



**График зависимости предельного диффузионного тока от концентрации стандартного раствора мышьяка (III).  
Добавка 0,5 мл раствора золота с концентрацией 10 мкг/л.**

RU 2 2 6 9 7 7 1 С 1

RU 2 2 6 9 7 7 1 С 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2004129393/04, 05.10.2004**(24) Effective date for property rights: **05.10.2004**(45) Date of publication: **10.02.2006 Bull. 4**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,  
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel  
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija  
Altajskij gosudarstvennyj universitet (RU)**

(54) **ELECTROCHEMICAL METHOD FOR DETERMINING ARSENIC IN NATURAL OBJECTS**

(57) Abstract:

FIELD: analytical methods.

SUBSTANCE: invention relates to analytical chemistry focused on environmental objects, such as natural waters, suspended materials of rivers and lacks, soil, bottom sediments, and other solid objects, to measure, in particular, levels of arsenic using voltammetric technique. The latter consists in reduction of all forms of arsenic to arsenic hydride using solution composed of water, 3% sodium hydroxide, and 1.5% sodium borohydride, which solution is added in amount 0.2 ml to 10 ml of liquid analytical sample preliminarily acidified with hydrochloric acid to pH below 2, whereupon, in order to extract arsenic, minor amounts of gold quantitatively comparable with arsenic are added to solution and resulting anolyte is accumulated on the surface of graphite electrode at constant cathode potential -0.4 V for 30 sec using gold as arsine collector. Finally, analytical signal in the form of cathode peak is registered at potential -0.41 V under square-wave voltammetry

conditions, which signal is linearly dependent on arsenic concentration in the sample.

EFFECT: enabled monitoring of arsenic concentrations within specified limits and simplified analytical procedure.

1 dwg, 1 tbl

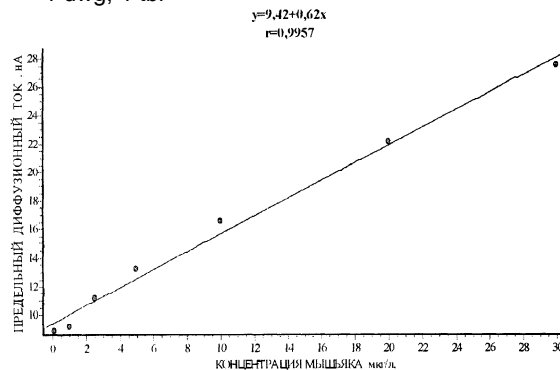


График зависимости предельного диффузионного тока от концентрации стандартного раствора мышьяка (III).

Добавка 0,5 мл раствора золота с концентрацией 10 мкг/л.

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды (природных вод, взвешенного вещества рек и озер, почвы, донных осадков и других твердых образцов) для количественного определения мышьяка вольтамперометрическим методом. Для проведения представительного фоновый мониторинга водных экосистем, идентификации природных и антропогенных источников поступления в них мышьяка необходимо определять малые концентрации в интервале от 0,1 до 3 ПДКв.р., то есть от 1 до 30 мкг/л (ppb, part per billion). Верхний предел соответствует санитарно-токсикологическому контрольному показателю ПДКв.

Известен способ электрохимического определения мышьяка в количественном химическом анализе пищевых продуктов [Количественный химический анализ проб пищевых продуктов. Методика выполнения измерений массовых концентраций мышьяка и железа методом ИВ (МУ 08-47/078). Томск, ТПУ. 1997. 35 с.] в интервале массовых концентраций мышьяка от 0,01 до 1,0 мг/дм<sup>3</sup>. Методика основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений с линейной разверткой потенциала в постоянно-токовом режиме регистрации анодного тока в виде пика с максимумом в пределах -0,05...+0,05 В относительно хлорсеребряного электрода. Подготовка аналитической пробы предлагается многостадийной, в качестве комплексона - трилон-Б с концентрацией 0,1 моль/л, в качестве восстановителя мышьяка (V) - сернокислый гидразин. Восстановление пятивалентного мышьяка до трехвалентного необходимо для получения аналитического сигнала анодного окисления мышьяка, накопленного на поверхности рабочего золото-графитового электрода (ЗГ). Срок службы ЗГ электрода ограничен, требуются особые условия хранения, специальная программа формирования золота на поверхности графита. Но самым неудобным в таком варианте является трудоемкая, многостадийная пробоподготовка, включающая стадию прокаливанию в течение 5-10 минут при температуре 550°C. Несмотря на добавки солей магния, образующего с арсенатом малорастворимое соединение [Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С.76.], потери аналита в предлагаемом методе неизбежны и термодинамически обусловлены из-за высокого давления собственных паров мышьяка [Chemical analysis / A series of monographs on analytical chemistry // Selected methods of trace metal analysis: Biological and Environmental Samples / Jon C. Van Loon. 1985 / NY / Toronto / Vol.80. - 351 pp.]. В предварительных экспериментах на стандартных растворах нам не удалось построить калибровочный график в области 10 мкг/л стандартного раствора трехвалентного мышьяка, и золото-графитовый электрод давал воспроизводимый аналитический сигнал ограниченное число раз.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ определения мышьяка гидридным методом с атомно-абсорбционным окончанием аналитической процедуры (прототип), заключающейся в термическом разложении арсина на элементный мышьяк и водород в кварцевой кювете при 900°C [ISO 11969 / Г.С.Фомин. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: Протектор, 1995. С.231-233]. Общим для прототипа и заявляемого изобретения является применение щелочного раствора, состоящего из воды, 3%-ного гидроксида натрия, 1,5% борогидрида натрия, который добавляют к подкисленной до pH менее 2 пробе для образования гидрида мышьяка.

К недостаткам прототипа следует отнести:

- использование дорогостоящего атомно-абсорбционного спектрометра с дейтериевым корректором фона и автоматической гидридной приставки, соединенной с кварцевой печью, одновременно служащей и оптической кюветой;

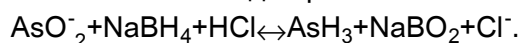
- наличие в одном приборе водорода и печи, нагретой до 900°C, что является источником повышенной опасности.

Предлагаемый способ определения мышьяка устраняет полностью перечисленные недостатки, обеспечивая требуемые для представительного мониторинга объектов окружающей среды интервалы концентраций от 0,1 до 30 мкг мышьяка на литр

аналитической пробы воды, то есть от 0,1 ПДКв.р. до 3 ПДКв.р. (Предельно-допустимая концентрация вредного вещества для водоемов рыбохозяйственного назначения).

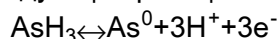
Предлагаемый электрохимический способ определения мышьяка в природных объектах заключается в том, что для восстановления всех форм мышьяка до гидрида мышьяка  
5 используют раствор, состоящий из воды, 3% гидроксида натрия и 1,5% борогидрида натрия, который добавляют в количестве 0,2 мл к 10 мл жидкой аналитической пробы, предварительно подкисленной соляной кислотой до pH менее 2, и отличающийся тем, что для извлечения мышьяка в анализируемый раствор вводят микродобавки золота, сравнимые по содержанию с мышьяком, и накапливают аналит на поверхности  
10 графитового электрода при постоянном катодном потенциале -0,4 В в течение 30 секунд, используя золото как коллектор арсина, а после стадии накопления регистрируют аналитический сигнал в виде пика катодного тока при потенциале -0,41 В в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии, линейнозависимый от концентрации мышьяка в объеме аналитической пробы.

Предлагаемый способ отличается от прототипа тем, что удешевляет процедуру анализа из-за применения значительно более простого и дешевого оборудования, не имеющего источников повышенной опасности для аналитика, исключает стадии  
15 высокотемпературного разложения аналита с целью его атомизации. Электрохимические анализаторы легче автоматизируются, значительно меньше по размерам и массе, а электрохимические методы позволяют контролировать объект на содержание нескольких  
20 элементов. Вольтамперометрические анализаторы в полевом варианте позволяют контролировать вредные вещества непосредственно на месте отбора проб воды. Предлагаемый способ определения мышьяка отличается от известного ИВ определения способом подготовки жидких проб, заимствуя технологию гидридного метода и используя щелочной (3%-ный гидроксида натрия) раствор борогидрида натрия (1,5%). При этом все  
25 формы водорастворимого мышьяка восстанавливаются на 99,9% до его гидрида. В отличие от известного ИВ способа определения мышьяка, в котором используется многостадийная предварительная подготовка проб с использованием высоких температур, такое нагревание, несмотря на меры предосторожности (добавки соли магния), приводит к  
30 потерям мышьяка. Для исключения потерь аналита в предлагаемом способе используется добавка 0,2 мл щелочного раствора борогидрида натрия к 10 мл пробы воды, предварительно подкисленной до pH менее 2, причем оптимальная кислотность аналитической пробы соответствует 0,1 М раствору хлористоводородной кислоты. В случае  
35 стандартного раствора мышьяка(III), прежде всего происходило химическое восстановление его до арсина



Протекающая параллельно с образованием арсина реакция нейтрализации приводит к образованию хлорида натрия и воды в количествах, эквивалентных количеству гидроксида  
40 натрия. Образующийся при реакции нейтрализации электролит - хлорид натрия - дополнительно является комплексующим агентом для вспомогательного элемента - золота, который вводится в раствор аналитической пробы в количествах, сравнимых с  
45 объемной концентрацией мышьяка. В проверочных экспериментах золото вводили в анализируемую пробу объемом 10 мл в виде золотохлористоводородной кислоты в количестве 0,5 мл раствора золота с концентрацией 10 мкг/л. Калибровочный график зависимости аналитического сигнала от концентрации стандартного раствора ГСО мышьяка(III) представлен на чертеже.

В качестве вольтамперометрического анализатора использовали ТА-2 (НПП "Техноаналит", Томск, ТУ 4215-000-36304081-95). Адсорбционное накопление мышьяка проводили в виде арсина, который катодно восстанавливается при потенциале -0,40 В  
50 относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 30 сек. При этом протекает следующая реакция:



(-0,60 В относительно водородного электрода сравнения [Лурье Ю.Ю. Справочник по

аналитической химии. М.: Химия, 1989. С.279]). Выделяющиеся в результате электроны принимают катионы золота (+3), которые разряжаясь на поверхности графитового электрода, играют роль коллектора, собирая гидрид мышьяка из приэлектродной области.

После соосаждения золота и гидрида мышьяка устанавливали скорость развертки 180 мВ/с и проводили регистрацию катодного тока пика с максимумом при -0,41 В с использованием режима квадратно-волновой регистрации вольтамперных характеристик. В качестве аналитического сигнала регистрировался пик катодного диффузионного тока подвода гидрида мышьяка к поверхности рабочего графитового электрода.

Микродобавка золотохлороводородной кислоты расширяет диапазон определяемых концентраций от 0,1 до 30 мкг/л по сравнению с атомно-абсорбционным прототипом и упрощает подготовку аналитических проб в сравнении с электрохимическим прототипом, исключая высокотемпературные стадии, приводящие к необратимым потерям мышьяка.

Аналитический сигнал регистрируют в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии, смещая потенциал от +0,13 (потенциал нулевого заряда) в катодную область со скоростью развертки 180 мВ/с до -1,0 В. На вольтамперограмме регистрируют пик тока при потенциале -0,41 В, линейнозависимый от концентрации мышьяка в объеме аналитической пробы. Диапазон линейности в пределах 0,1 до 30 мкг/л мышьяка более широкий, чем у гидридного метода с атомно-абсорбционным окончанием аналитической процедуры. Предел обнаружения может быть сдвинут в область еще меньших концентраций, если использовать отгонку арсина аргоном в 0,1 М раствор соляной кислоты и увеличить время накопления. Верхний предел концентраций мышьяка ограничен растворимостью арсина в солянокислом фоне и составляет около 70 мкг в 10 мл воды [Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С.163.].

В случае реальных объектов потери мышьяка в виде органических форм в предлагаемом способе устраняются с помощью "мокрого" озоления твердых проб (взвешенного вещества, донного осадка), например 0,100 грамма в смеси минеральных кислот: серной + азотной + хлороводородной = 1 мл + 2 мл + 1 мл. Навеска твердой пробы помещается в термостойкую колбу на 100 мл со шлифом, снабженную обратным холодильником, в которую последовательно добавляют кислоты и осторожно нагревают до прекращения выделения оксидов азота. Озоленные мокрым способом образцы количественно смывают бидистиллированной водой в мерную колбу на 25 мл и доводят объем до метки. Для анализа берут аликвоту от 1 до 5 мл, разбавляя до 10 мл фоновым раствором 0,1 моль/л соляной кислоты, не содержащей мышьяка. Результаты анализа образцов воды и речной взвеси представлены в таблице. В этой таблице представлены результаты анализа одних и тех же образцов природных объектов предлагаемым способом и атомно-абсорбционным методом. Результаты сходятся в пределах случайных ошибок. Однако предлагаемый способ несравнимо дешевле и безопаснее атомно-абсорбционного прототипа.

Результаты количественного определения мышьяка в реке Барнаулка						
Наименование контрольного створа	ИВ*			ААС*		
	As в воде, мкг/л	As во взвеси		As в воде, мкг/л	As во взвеси	
		мкг/г	мкг/л		мкг/г	мкг/л
Выше пляжа "Лесной пруд", автомобильный мост	0,2±0,1	0,4±0,2	0,34±0,08	0,2±0,1	0,30±0,10	0,25±0,17
Ниже плотины "Лесной пруд"	0,4±0,1	0,60±0,20	0,44±0,15	0,3±0,1	0,80±0,20	0,58±0,15
Устье р. Пивоварка (левый приток)	0,3±0,1	0,70±0,30	0,59±0,17	0,3±0,1	0,9±0,2	0,76±0,25
Ниже устья р. Пивоварка, пешеходный мост	0,5±0,1	0,5±0,1	0,38±0,08	0,6±0,2	0,7±0,3	0,53±0,23

Примечание: \*средние по створу (левый, правый берега, середина реки) ± доверительный интервал.

#### Формула изобретения

Электрохимический способ определения мышьяка в природных объектах, заключающийся в том, что для восстановления всех форм мышьяка до гидрида мышьяка используют раствор, состоящий из воды, 3% гидроксида натрия и 1,5% борогидрида натрия, который добавляют в количестве 0,2 мл к 10 мл жидкой аналитической пробы,

предварительно подкисленной соляной кислотой до pH менее 2, отличающийся тем, что для извлечения мышьяка в анализируемый раствор вводят микродобавки золота, сравнимые по содержанию с мышьяком, и накапливают аналит на поверхности графитового электрода при постоянном катодном потенциале -0,4 В в течение 30 с, используя золото как коллектор арсина, а после стадии накопления регистрируют аналитический сигнал в виде пика катодного тока при потенциале -0,41 В в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии, линейно зависимый от концентрации мышьяка в объеме аналитической пробы.

10

15

20

25

30

35

40

45

50