



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005137499/28, 01.12.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.12.2005

(45) Опубликовано: 10.07.2007 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Г.С.Фомин. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: «Протектор», 2000, с.295-301, с.360-363. JP 58083246 A, 19.05.1983. SU 1735756 A1, 23.05.1992. RU 2102736 C1, 20.01.1998. SU 1206673 A, 23.01.1986. RU 2223482 C2, 10.02.2004. JP 61194347 A, 28.08.1986.

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),
Маслакова Виктория Евгеньевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА И МЫШЬЯКА В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии. Для проведения представительного фонового мониторинга водных экосистем, идентификации природных и антропогенных источников поступления в них мышьяка необходимо определять малые концентрации в интервале от 0,1 до 3 ПДК. Изобретение представляет электрохимический способ определения селена и мышьяка в природных объектах, в котором для восстановления всех форм элементов до их гидридов используется раствор, состоящий из воды, 1% гидроксида натрия и 3% борогидрида

натрия. Для извлечения селена и мышьяка в анализируемый раствор вводят микродобавки золота, сравнимые по содержанию с селеном и мышьяком. Накапливают аналит на поверхности графитового электрода при постоянном потенциале 0,0 В в течение 90 секунд, используя золото как коллектор селеноводорода и арсина. После стадии накопления регистрируют аналитический сигнал в виде пика катодного тока при потенциале от -0,5 до -0,6 В селена и от -0,8 до -0,9 В мышьяка в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии, линейно зависимые от концентрации селена и мышьяка в объеме аналитической пробы. 2 табл., 3 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005137499/28, 01.12.2005**(24) Effective date for property rights: **01.12.2005**(45) Date of publication: **10.07.2007 Bull. 19**

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),
Maslakova Viktorija Evgen'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **ELECTROCHEMICAL MODE OF DETERMINATION OF SELENIUM AND ARSENIC IN NATURAL OBJECTS**

(57) Abstract:

FIELD: the invention refers to analytical chemistry.

SUBSTANCE: for conducting impressive background monitoring of water ecosystems, identification of natural and antropogenic sources of ingressing in them of arsenic it is necessary to determinate small concentrations in an interval from 0,1 to 3 maximum permissible concentration. The invention proposes an electrochemical mode of determination of selenium and arsenic in natural objects in which for recovery of all forms of elements including hybrids it is necessary to use a solution consisting out of water, 1% of sodium hydroxide and 3% of sodium borohydride. For extraction of selenium and of arsenic microadditions of gold

comparable on content with selenium and arsenic are added into the solution. The analyst is accumulated on the surface of the graphite electrode at constant potential 0,0 V during 90 seconds using gold as a collector of hydrogen solenide and arsine.

EFFECT: after the stage of accumulation an analytical signal in the shape of a pick of the cathode current is registered at potential from -0,5 to -0,6 V of selenium and from -0,8 to 0,9 V of arsenic in the mode of differential-impulse current-voltage, linear dependent from the concentration of selenium and arsenic in the volume of the analytical probe.

2 tbl, 3 dwg

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 селена и мышьяка вольтамперометрическим методом. Для проведения представительного фонового мониторинга водных экосистем, идентификации природных и антропогенных источников поступления в них селена и мышьяка необходимо определять малые концентрации в интервале от 0,1 до 3 ПДКв.р. (ПДКв.р.=1 мкг/л для Se, ПДКв.р.=10 мкг/л для As). Верхний предел соответствует санитарно-токсикологическому контрольному показателю ПДКв. Причем максимально допустимый уровень воздействия на человека через воду для селена и мышьяка равен 50 мкг/л. Нормируемые показатели для минеральных вод, например, ниже в 5 раз и составляют 10 мкг/л по Se и 6-10 мкг/л по As. Таким образом, содержание элементов в большинстве природных объектов в отсутствии антропогенеза составляет от 1 до 30 мкг/л.

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/дм³. 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 золотографитового электрода (ЗГЭ). Неудобным в таком варианте является трудоемкая, многостадийная пробоподготовка, включающая стадию прокаливания 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 золотографитовый электрод давал воспроизводимый аналитический сигнал ограниченное число раз.

Известна методика количественного химического анализа проб питьевых, минеральных, природных и очищенных сточных вод на содержание селена методом вольтамперометрии [МУ 08-47/082, Томск, 1998. Разработчики: Э.А.Захарова, О.Г.Филичкина, Н.П.Пикула]. Так же как в случае с мышьяком, методика основана на электроконцентрировании селена на ЗГЭ с последующей регистрацией в постоянном токовом режиме анодного пика окисления селена на фоне хлорной кислоты.

Срок службы ЗГ электрода ограничен, требуются особые условия его хранения, специальная программа формирования золота на поверхности графита. В данной методике для исключения мешающего влияния ионов на аналитический сигнал используют смену электролита.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ определения мышьяка (ISO 6595) и селена (ISO 9965) гидридным методом с атомно-абсорбционным окончанием аналитической процедуры (прототип), заключающейся в термическом разложении арсина (селеноводорода) на элементный мышьяк (селен) и водород в кварцевой кювете при 900 (800)°C [Г.С.Фомин. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной

безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. М.: «Протектор», 2000. С.295-301, С.360-363]. Общими для прототипа и заявляемого изобретения является применение щелочного раствора борогидрида натрия, который добавляют к подкисленной до pH менее 2 пробе для образования гидридов мышьяка и селена, которые образуются после восстановления всех форм металлоидов в растворе.

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 (800)°С, что является источником повышенной опасности.

Предлагаемый способ определения селена и мышьяка, заключающийся в химическом восстановлении всех форм элементов до их гидридов щелочным раствором борогидрида натрия с последующим извлечением селена и мышьяка из анализируемого раствора путем электросорбции на поверхности графитового электрода и добавки золота как коллектора селеноводорода и арсина с последующей регистрацией аналитического сигнала в виде пиков катодного тока при потенциале от -0,5 до -0,6 В селена и от -0,8 до -0,9 В мышьяка в режиме дифференциально-импульсной вольтамперометрии, устраняет полностью перечисленные недостатки, обеспечивая требуемые для представительного мониторинга объектов окружающей среды интервалы концентраций от 0,1 до 30 мкг мышьяка (селена) на литр аналитической пробы, то есть от 0,01 до 3 ПДКв.р. (Предельно-допустимая концентрация вредного вещества для водоемов рыбохозяйственного назначения). Для селена - от 0,1 до 30 ПДКв.р. При этом 10-ти кратные избытки селена не мешают определению 1 мкг мышьяка в литре пробы, а 10 мкг мышьяка, введенные в стандартный раствор селена с концентрацией 1 мкг Se/л, позволяет количественно определить его концентрацию.

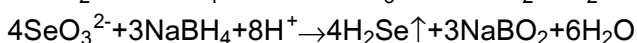
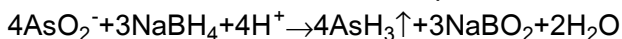
Предлагаемый способ отличается от прототипа тем, что удешевляет процедуру анализа из-за применения значительно более простого и дешевого оборудования, не имеющего источников повышенной опасности для аналитика, исключает стадии

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 двух элементов в одной и той же пробе в одном вольтамперометрическом цикле.

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, технологией гидридного метода восстановления щелочным (1%-ный гидроксид натрия) раствором борогидрида натрия (3%). При этом все формы водорастворимого селена и мышьяка восстанавливаются на 99,9% до его гидрида. В отличие от известного ИВ-способа определения мышьяка, в котором используется многостадийная предварительная подготовка проб, такое нагревание, несмотря на меры предосторожности (добавки соли магния), приводит к потерям мышьяка.

В случае селена недостатками ИВ-методики являются специальная подготовка ЗГЭ и стадия смены электролита на раствор (0,10-0,15 моль/л) хлорной кислоты (дорогой и опасный реактив). Для исключения потерь аналита в предлагаемом способе используется добавка 0,2 мл щелочного 3%-ного 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 стандартных растворов мышьяка (III) и селена (IV) происходило химическое восстановление металлоидов до арсина и селеноводорода:

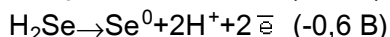
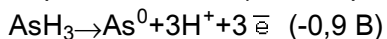


Протекающая параллельно с образованием (арсина) селеноводорода реакция

нейтрализации приводит к образованию хлорида натрия и воды в количествах, эквивалентных количеству гидроксида 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 объемной концентрацией мышьяка и селена. 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.

Для расширения определяемых концентраций элементов вводили микродобавку золота в количествах, сравнимых с объемными концентрациями мышьяка и селена.

Адсорбционное накопление мышьяка и селена проводили при 0 В соответственно относительно хлорсеребряного электрода в течение 90 секунд. Электросорбция элементов графитовым электродом происходила в виде арсина и селеноводорода, которые затем катодно восстанавливались при потенциалах -0,9 и -0,6 В в катодном цикле развертки электродного потенциала. При этом протекали следующие реакции:



Выделяющиеся в результате электроны принимали катионы золота (+3), которые, разряжаясь на поверхности рабочего электрода, играют роль коллектора. Регистрацию вольтамперограмм катодного электровосстановления адсорбированного концентрата проводили в дифференциально-импульсном режиме, поляризуя рабочий электрод от 0,0 до -1,2 В со скоростью 120 мВ/с. На вольтамперограмме регистрировали два катодных пика, отличающихся приблизительно на 200 мВ (фиг.1). Эти сигналы соответствуют восстановлению селена и мышьяка, что подтверждается литературными данными.

Для регистрации вольтамперограмм использовали вольтамперометрический анализатор ТА-2 (НПП «Техноаналит», Томск, ТУ 4215-000-36304081-95) в дифференциально-импульсном режиме развертки потенциала. Были получены следующие градуировочные зависимости максимума катодного тока от концентрации стандарта:

$$I_{[нА]} = -0,10 - 0,05C_{\text{As}} \quad (r=0,982) \quad \text{фиг.2}$$

$$I_{[нА]} = 0,29 - 0,19C_{\text{Se}} \quad (r=0,990) \quad \text{фиг.3}$$

Параллельно стандарты анализировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии с гидридной атомизацией. Результаты определения содержания селена в снегу, речной воде, поровой воде донных осадков, кислотной вытяжке из почв представлены в таблице 1.

Верхний предел определяемых концентраций металлоидов ограничен растворимостью их гидридов в солянокислом фоне и составляет около 70 мкг (AsH_3) и 40 мг (H_2Se) 10 мл воды [Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С.163, 191]. В случае реальных объектов потери мышьяка в виде органических форм в предлагаемом способе устраняли 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 помещалась в термостойкую колбу на 100 мл со шлифом, снабженную обратным холодильником, в которую последовательно добавляли кислоты и осторожно нагревали до прекращения выделения оксидов азота. Озоленные мокрым способом образцы количественно смывали бидистиллированной водой в мерную колбу на 25 мл и доводили объем до метки. Для анализа брали аликвоту от 1 до 5 мл, разбавляя до 10 мл фоновым раствором 0,1 моль/л соляной кислоты, не содержащей мышьяка (селена). Результаты анализа образцов частиц снега, речной взвеси, донных отложений представлены в таблице 1. 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. Таблица 2 иллюстрирует распределение мышьяка в тех же объектах. Предлагаемый способ несравнимо дешевле и безопаснее атомно-абсорбционного прототипа. Ниже в таблицах 1 и 2 приняты следующие сокращения:

ААС - атомно-абсорбционная спектроскопия;

ИВА - инверсионная вольтамперометрия;

ЧС - твердые частицы снежной массы;

ВВ - взвешенное вещество;

ПВ - поровая вода (донных осадков);

5 ДО - донные отложения;

ВВП - водная вытяжка почв;

КВП - кислотная вытяжка почв;

Результаты ИВА, представленные в таблицах 1 и 2, получены в оптимальных условиях (формула изобретения): потенциал накопления 0 В, время накопления 90 сек, регистрация
10 катодных сигналов селена - (0,5...0,6 В) и мышьяка - (0,8...0,9 В) в дифференциально-импульсном режиме при скорости катодной развертки потенциала 120 мВ/с в пределах от 0 В до -1,2 В. Потенциалы появления катодных пиков селена и мышьяка определяются представленными выше потенциалопределяющими реакциями восстановления гидридов до элементов в нулевой степени окисления. Предлагаемая в способе электрохимическая
15 аналитическая технология обеспечивает необходимые для реализации мониторинговых исследований пределы определения концентрации селена и мышьяка, отличается от существующих аналогов простотой и безопасностью.

20

25

30

35

40

45

50

Результаты количественного определения селена

Объект	Номер раствора	ИВА		ААС		Статистическое сравнение двух методов
		мкг/г	Мкг/л	мкг/г	мкг/л	
ЧС	1÷7	<0,12	<0,05	<0,06	<0,05	
ВВ	1	5,8±1,2	0,3±0,1	3,7±0,7	0,2±0,1	1,7<19
	2	1,9±1,0	0,10±0,05	1,3±0,4	0,07±0,03	2,5<19
	3	5,0±0,8	0,27±0,09	4,3±0,8	0,2±0,1	1,0<19
	6	6,7±1,6	0,5±0,1	7,3±1,7	0,5±0,2	0,9<19
	5	1,5±0,8	0,11±0,06	1,23±0,5	0,09±0,03	1,6<19
	7	1,0±0,2	0,07±0,03	1,5±0,4	0,10±0,05	0,5<19
	ПВ	1	<0,004	<0,05		
2		0,07±0,04	0,05±0,03			
3		<0,04	<0,05			
4		<0,04	<0,05	-	-	
5		0,09±0,04	0,06±0,03			
7		<0,04	<0,05			
ДО		1	0,07±0,03		0,06±0,02	
	2	0,07±0,01		0,13±0,06		
	3	<0,01		<0,04		
	4	0,12±0,09	-	0,18±0,08	-	
	5	0,08±0,03		0,10±0,03		
	7	0,05±0,02		0,10±0,07		
	КВП	1	0,13±0,09		0,18±0,09	
2		<0,01		0,15±0,05		
3		<0,01		0,06±0,02		
4		<0,01	-	0,07±0,03	-	
5		0,05±0,02		0,09±0,03		
6		0,06±0,02		0,09±0,03		
7		<0,01		<0,02		
Фон (вода) 0,2 мкг/л						
Фон (ВВ) <0,4 мкг/г						
Фон (ДО) 0,4 мкг/г						
Статистическое сравнение двух методов анализа по критерию Фишера показало, что результаты по ВВ сопоставимы, а средние величины имеют удовлетворительную сходимость						

Результаты определения мышьяка методом ИВА

Объект	Номер раствора	мкг/г	мкг/л	
5	ЧС	1	1,1±0,2	0,6±0,2
		2	1,2±0,2	0,7±0,2
		3	1,1±0,1	0,4±0,1
		4	5,2±1,1	0,8±0,3
		5	3,7±0,9	0,6±0,2
		6	0,5±0,2	0,2±0,1
		7	2,1±0,5	0,5±0,1
10	ВВ	1	0,3±0,1	0,18±0,08
		2	0,18±0,08	0,09±0,03
		3	0,10±0,05	0,06±0,04
		4	0,2±0,1	0,12±0,08
		5	0,3±0,1	0,17±0,07
		6	0,3±0,1	0,2±0,1
		7	0,3±0,1	0,2±0,1
15	ПВ	1	0,25±0,05	0,4±0,1
		2	0,25±0,07	0,4±0,1
		3	0,17±0,06	0,3±0,1
		4	0,10±0,05	0,16±0,09
		5	0,4±0,2	0,6±0,2
		6	0,7±0,3	1,1±0,3
		7	0,7±0,3	1,1±0,3
20	ДО	1	0,4±0,1	
		2	0,34±0,06	
		3	0,2±0,1	
		4	0,2±0,1	-
		5	0,05±0,03	
		6	0,4±0,1	
		7	0,4±0,1	
25	ВВП	1	0,15±0,08	
		2	0,31±0,03	
		3	0,2±0,1	
		4	0,3±0,1	-
		5	0,10±0,05	
		6	0,13±0,08	
		7	0,02±0,01	
30	КВП	1	0,6±0,2	
		2	0,5±0,2	
		3	0,3±0,1	
		4	0,2±0,1	-
		5	0,16±0,06	
		6	0,4±0,1	
		7	0,3±0,1	
35	КВП	1	0,6±0,2	
		2	0,5±0,2	
		3	0,3±0,1	
		4	0,2±0,1	-
		5	0,16±0,06	
		6	0,4±0,1	
		7	0,3±0,1	
40	КВП	1	0,6±0,2	
		2	0,5±0,2	
		3	0,3±0,1	
		4	0,2±0,1	-
		5	0,16±0,06	
		6	0,4±0,1	
		7	0,3±0,1	
45	КВП	1	0,6±0,2	
		2	0,5±0,2	
		3	0,3±0,1	
		4	0,2±0,1	-
		5	0,16±0,06	
		6	0,4±0,1	
		7	0,3±0,1	
Фон (вода) <5 мкг/л; Фон (ДО) <20 мкг/г				

50

Формула изобретения

Электрохимический способ определения селена и мышьяка в природных объектах, заключающийся в том, что для восстановления всех форм мышьяка до гидроксида мышьяка

используется раствор, состоящий из воды, 1% гидроксида натрия и 3% 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 селена и мышьяка в анализируемый раствор вводят микродобавки золота, 5 сравнимые по содержанию с селеном и мышьяком, и накапливают аналит на поверхности графитового электрода при постоянном потенциале 0,0 В в течение 90 с, используя золото как коллектор селеноводорода и арсина, а после стадии накопления регистрируют аналитический сигнал в виде пика катодного тока при потенциале от -0,5 до -0,6 В селена и от -0,8 до -0,9 В мышьяка в режиме дифференциально-импульсной 10 вольтамперометрии, линейно зависимые от концентрации селена и мышьяка в объеме аналитической пробы.

15

20

25

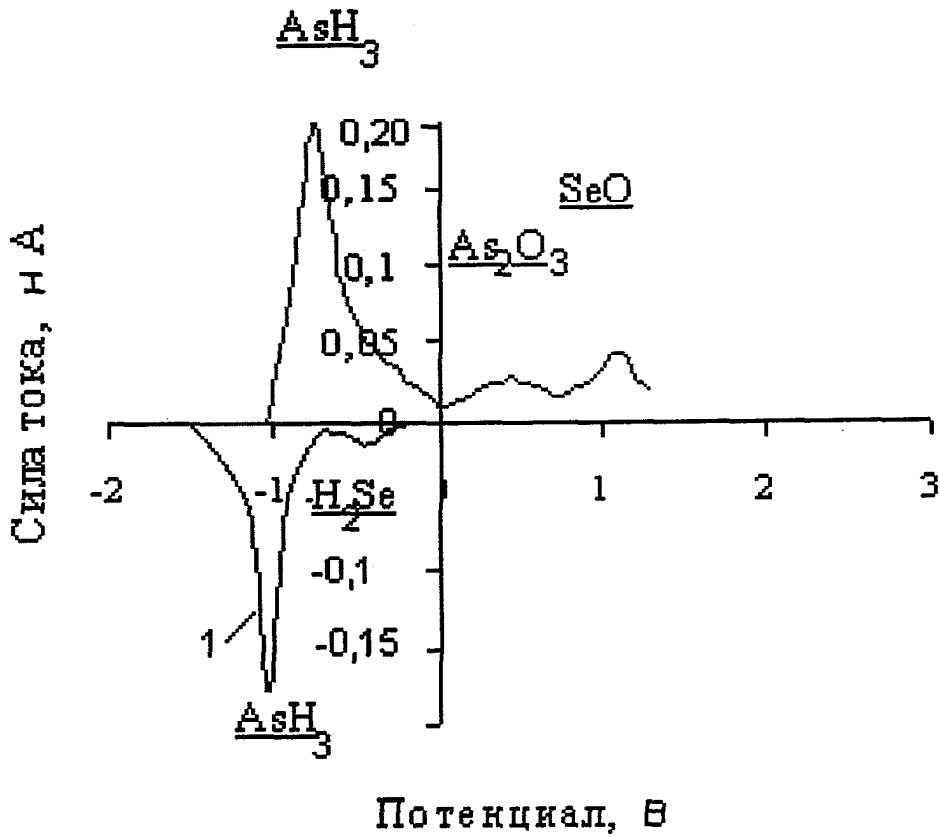
30

35

40

45

50



1 — Катодная ВА 2 — Анодная ВА

Вольтамперограмма (ВА) раствора, содержащего 1 мкг/л Se и 1 мкг/л As

Фиг. 1

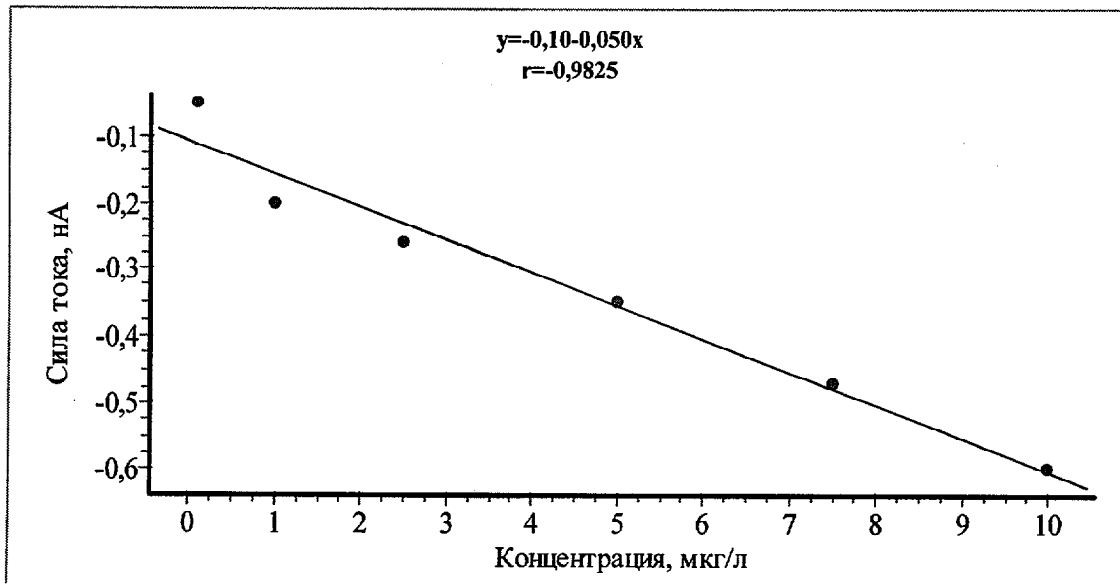


График зависимости предельного тока восстановления AsH₃ от концентрации стандартного раствора мышьяка (III)

Фиг. 2

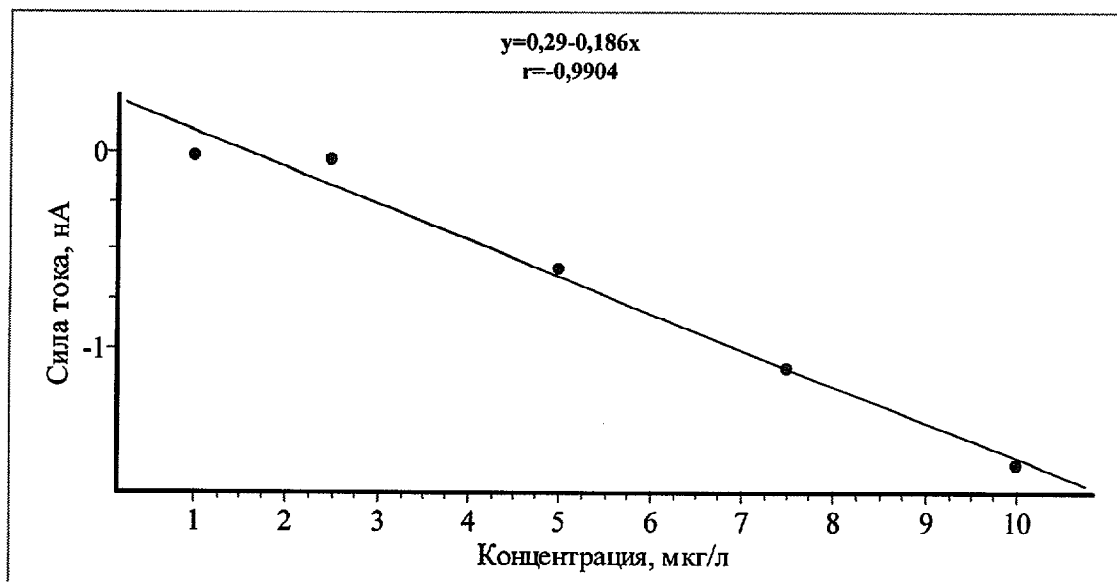


График зависимости предельного тока восстановления H_2Se от концентрации стандартного раствора селена (IV)

Фиг. 3