

О.В. Зуй

**СОРБЦИОННО-ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ МЫШЬЯКА В ВОДАХ**

*Описан сорбционно-хемилюминесцентный метод определения субмикrogramмовых количеств мышьяка в водах. Метод основан на сорбционном концентрировании мышьяка в виде ионного ассоциата невосстановленной ванадомолибдоарсенатной гетерополикислоты с тетрадецилпиридиний бромидом на бумажном фильтре с последующим прямым хемилюминесцентным детектированием концентрата мышьяка по реакции с щелочным раствором люминола. Реакция детектирования протекает на границе фаз твердое вещество – водный раствор. Предел обнаружения составляет 0,02 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка при объеме пробы 500 см<sup>3</sup>. Калибровочный график линеен от 0,02 до 3,5 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка. Продолжительность анализа – 25 мин.*

Мышьяк является опасным высокотоксическим элементом, его ПДК в питьевой воде составляет 10 мкг/дм<sup>3</sup> As [1]. Повышенные концентрации мышьяка обнаруживают в некоторых подземных водах, где он является природным компонентом горных пород. Также этот элемент попадает в воду как компонент пестицидов, продуктов фармацевтической промышленности. Мышьяк содержится в сточных водах предприятий цветной металлургии, производств веществ особой чистоты. В связи с высокой токсичностью мышьяка необходимо выполнение анализа вод и других объектов на его содержание. Таким образом, исследование новых экономичных, высокочувствительных методов определения мышьяка является актуальным.

Литература по определению мышьяка обобщена в монографиях, сборниках методик [2 – 4]. Для определения микроколичеств мышьяка широко применяется спектрофотометрический метод, максимальная чувствительность которого в основном составляет 4 – 30 мкг/дм<sup>3</sup>. Однако в ряде случаев методики трудоемки и (или) недостаточно чувствительны.

В настоящее время для определения мышьяка применяют различные высокочувствительные комбинированные современные методы [3]: ионная хроматография в сочетании с индуктивно-связанной плазмой, предел обнаружения (ПрО) – 0,3 – 0,4 мкг/дм<sup>3</sup>; атомно-абсорбционный метод с ловушкой AsH<sub>3</sub>, ПрО – 0,05 мкг/дм<sup>3</sup>; атомно-абсорбционный метод с предварительной жидкостно-твердофазной экстракцией, ПрО –

0,05 мкг/дм<sup>3</sup>; индуктивно связанная плазма с генерацией гидридов, ПрО – 0,02 мкг/дм<sup>3</sup>.

Хемилюминесцентный (ХЛ) метод анализа имеет преимущества перед другими в связи с его высокой чувствительностью, широким интервалом определяемых концентраций, простотой и дешевизной оборудования, экспрессностью [5,6]. Отмечено, что арсенит и арсенат в отсутствие окислителей и восстановителей вызывают слабую хемилюминесценцию люминола (Н<sub>2</sub>L), однако чувствительность такого метода определения низкая, составляет 100 мкг/дм<sup>3</sup> As [7]. Известен ХЛ-метод определения арсената по реакции ванадомолибдоарсенатной (AsVMo) гетерополикислоты (ГПК) с Н<sub>2</sub>L в водном растворе, в гомогенной среде без предварительного концентрирования мышьяка; ПрО – 15 мкг/дм<sup>3</sup> [8]. Согласно [9] состав ГПК в растворе соответствует Н<sub>4</sub>AsVMo<sub>11</sub>O<sub>40</sub>. Метод [8] усовершенствован авторами [10], которые разделяли арсенат, германат, фосфат и силикат на ионообменной колонке, в элюате превращали их в ГПК и детектировали люминолом; ПрО – 10 мкг/дм<sup>3</sup> As.

В [11] изучено газофазное ХЛ-определение мышьяка в природной воде. Вначале получали AsH<sub>3</sub>, который при реакции с озоном вызывает хемилюминесценцию; ПрО – 0,05 мкг/дм<sup>3</sup> As. Однако требовался источник озона и сложное оборудование.

Цель данной работы – исследование реакций взаимодействия ванадомолибдоарсенатной ГПК с катионными ПАВ, изучение сорбции продуктов реакции на фильтрах разной природы и выяснение возможности ХЛ-детектирования мышьяка на поверхности сорбента.

**Методика эксперимента.** Для приготовления растворов реагентов использовали ультрачистую деионированную воду, свежеполученную из аппарата Milli-Q производства корпорации "Millipore" (Бэдфорд, США). Раствор мышьяка (1мг/см<sup>3</sup>) готовили растворением навески Na<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O или Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·12H<sub>2</sub>O. Использовали: NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, NaBH<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, КОН. Все реагенты были высшей степени чистоты. Катионные ПАВ (КПАВ): октилпиридиний бромид (ОПБ С<sub>8</sub>), децилпиридиний хлорид (ДПХ, С<sub>10</sub>), додецилпиридиний бромид (ДДПБ, С<sub>12</sub>), тетрадецилпиридиний бромид (ТДПБ, С<sub>14</sub>), цетилпиридиний бромид (ЦПБ, С<sub>16</sub>) очищали по методике, описанной в [12]. Люминол фирмы "Aldrich" использовали без очистки. Все растворы хранили в тефлоновой посуде. Для фильтрования использовали разборную тефлоновую воронку Бюхнера с эффективной площадью фильтрования 1,25 см<sup>2</sup>. Применяли бумажные фильтры (Германия) и мембранные фильтры (Россия) различной природы и пористости. Хемилюминесценцию измеряли с помощью ХЛ-фотометра [13].

*Концентрационные условия образования ГПК.* Были использованы следующие оптимальные концентрационные условия для образования AsVMo ГПК:  $1,4 \cdot 10^{-4}$  М  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ;  $5 \cdot 10^{-6}$  М  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  и 0,001–0,15 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Продолжительность образования ГПК – 10 мин. В данных условиях проводили реакцию взаимодействия ГПК с растворами КПАВ, при этом получали мелкодисперсные соединения – ионные ассоциаты (ИА), которые выделяли на фильтрах фильтрованием под вакуумом.

*Сопоставление сорбционной способности фильтрующих материалов.* Предварительно проведены опыты по сопоставлению сорбционной способности фильтрующих материалов различных типов [14]. Испытаны бумажные фильтры Filtrak 388, 389, 390, 391, мембранные нитроцеллюлозные фильтры с размером пор 1 и 2 мкм, мембранные ацетилцеллюлозные фильтры – 0,2 – 0,8 мкм. Лучшие результаты фильтрования получены при использовании бумажных фильтров Filtrak 388, которые применяли в дальнейших исследованиях. Фильтрование при этом протекало в течение не более 1 мин при низких значениях холостых опытов. В случае использования других фильтров были получены высокие значения холостых опытов, либо требовалось длительное время для фильтрования пробы (> 30 мин), в связи с чем фильтры других марок не применяли.

*Влияние КПАВ.* В [14] показано, что AsVMo ГПК не сорбируется на бумажном фильтре в отличие от PVMo ГПК. Изучено влияние концентрации ОПБ, ДПХ, ДДПБ, ТДПБ и ЦПБ в водных растворах на образование, сорбцию и последующее ХЛ-детектирование мышьяка по содержанию ИА в концентратах. Для этого фильтры с последними помещали в кювету ХЛ-фотометра таким образом, чтобы сорбат был обращен к фотомножителю; приливали щелочной раствор люминола при измерении хемилюминесценции. Определяли процент мышьяка, сорбированного на бумажных фильтрах в виде ассоциата AsVMo ГПК с КПАВ из 150 см<sup>3</sup> пробы воды, содержащей 0,5 мкг мышьяка. Фильтр с концентратом промывали разбавленной серной кислотой, обрабатывали смесью концентрированных азотной и серной кислот и при помощи атомно-абсорбционного метода находили в полученном растворе мышьяк, ванадий и молибден [4].

**Результаты и их обсуждение.** Известно [8], что водные растворы невосстановленной AsVMo ГПК реагируют с  $\text{H}_2\text{L}$  с излучением света. В то же время "синяя" (восстановленная) форма ГПК не вступает в реакцию с  $\text{H}_2\text{L}$ . Ранее выяснено [14], что AsVMo ГПК (в отсутствие ПАВ), в отличие от PVMo ГПК, не сорбируется на целлюлозном фильтре. В то же время при сливании растворов желтой AsVMo ГПК с КПАВ  $\text{C}_{10}$  –  $\text{C}_{16}$  в водном растворе тотчас образуются мелкодисперсные соединения – ИА,

которые также активны в хемилюминесценции с люминолом. Выделенные фильтрованием ассоциаты ГПК с КПАВ реагируют с люминолом на поверхности фильтрующего материала с излучением света. Реакция протекает на границе фаз твердая фаза – раствор люминола. Важно отметить, что в случае использования аналогичных ионных ассоциатов AsVMo ГПК с катионами органических красителей (кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый, родамин 6 Ж) хемилюминесценция с люминолом не наблюдается.

Нами предложен сорбционно-хемилюминесцентный метод определения мышьяка, основанный на использовании ряда последовательных реакций: образование AsVMo ГПК (невосстановленной); образование ионного ассоциата ГПК с КПАВ; хемилюминесцентная реакция детектирования мышьяка, которая включает взаимодействие ионного ассоциата с люминолом на поверхности сорбента. Первые две реакции протекают лишь в кислой среде. Выделение сорбата на фильтре позволяет провести ХЛ-реакцию детектирования в щелочной среде без предварительной нейтрализации реакционной смеси.

Изучена зависимость сорбции ионных ассоциатов ГПК с КПАВ  $C_{14}$  и  $C_{16}$  от pH фильтруемых водных растворов. Опыты проводили при постоянной концентрации мышьяка и остальных компонентов, а для создания различных значений pH растворов перед фильтрованием использовали серную кислоту или КОН. Результаты приведены на рис. 1. Видно, что кислотность среды, соответствующая  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ , является оптимальной для получения концентрата комплекса как в случае использования  $C_{14}$  (Br<sup>-</sup>), так и  $C_{16}$  (Br<sup>-</sup>). Кроме того, по мере уменьшения кислотности с  $1 \cdot 10^{-2} \text{ M H}_2\text{SO}_4$  и ниже увеличивается холостое свечение. Это, возможно, обусловлено частичной сорбцией на фильтре реагентов (ванадата и молибдата) в виде других химических форм –  $\text{VO}_2^+$ , крупных полимолибдат-ионов [15]. В связи с этим оптимальной кислотностью раствора для сорбции на фильтре комплексов AsVMo ГПК с изучаемыми КПАВ была принята  $0,05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ .

Существенное влияние на свойства комплексов оказывает природа и концентрация ПАВ. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности свечения сорбатов от концентрации разных ПАВ  $C_{10} - C_{16}$  в растворе при концентрации  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,05 \text{ M}$  и постоянной концентрации других компонентов. Видно, что независимо от природы КПАВ с повышением их концентрации интенсивность хемилюминесценции концентратов вначале увеличивается, а затем, проходя через максимум, уменьшается. Зависимость хемилюминесценции ассоциата ГПК с  $C_{14}$  (рис. 2, кривая 3) рассмотрена более детально. При низких концентрациях ПАВ (восходящая ветвь кривой 3) образуется и сорбируется на фильтре комплекс ГПК с

$C_{14}(\text{Br}^-)$ , вызывающий хемилюминесценцию люминола. Одновременно частично сорбируется на фильтре и КПАВ. По-видимому, образуется электронейтральный ассоциат  $(\text{TDP})_4[\text{AsVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ , подобный ассоциату  $\text{PVMo}$  ГПК [14]. Для ХЛ-определения мышьяка по образованию названного комплекса нами принята оптимальная концентрация  $\text{TDP-Br}$   $7,5 \cdot 10^{-6}$  М, при которой небольшие вариации концентрации КПАВ в растворе оказывают лишь незначительное влияние на хемилюминесценцию концентрата.

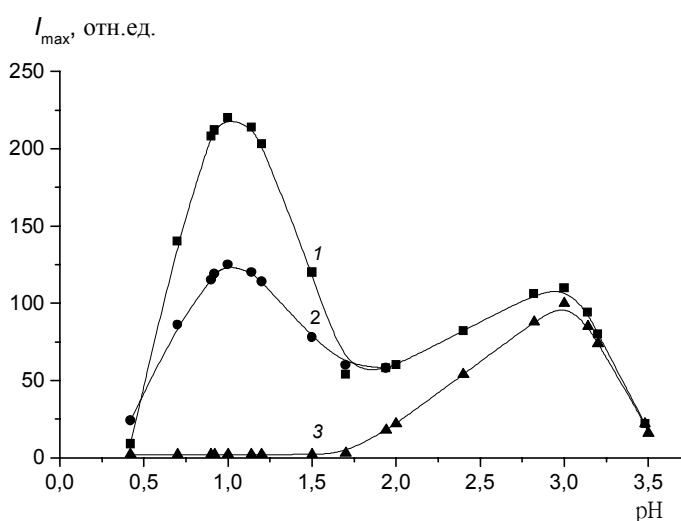


Рис. 1. Зависимость максимумов хемилюминесцентных сигналов при взаимодействии люминола с ионными ассоциатами на фильтрах от pH фильтруемых растворов: 1 – ионный ассоциат ГПК с ТДПБ, 2 – ионный ассоциат ГПК с ЦПБ, 3 – свечение холостого опыта с ТДПБ;  $C_{\text{As}} = 8,9 \cdot 10^{-8}$  М = const,  $C_{\text{ТДПБ}} = C_{\text{ЦПБ}} = 7,5 \cdot 10^{-6}$  М = const

Как видно из рис. 2, кривая 3, при дальнейшем повышении концентрации ПАВ в растворе интенсивность хемилюминесценции снижается. Этот эффект может быть связан с побочными процессами. Возможно образование осадка КПАВ с  $\text{MoO}_4^{2-}$ , который вызывает лишь низкое излучение света с  $\text{H}_2\text{L}$  в указанных условиях и физически блокирует свечение, вызываемое ионным ассоциатом  $(\text{TDP})_4[\text{AsVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ . На восходящей ветви кривой 3, при низких концентрациях ПАВ, в первую очередь происходит ассоциация КПАВ с анионом тетракислоты  $[\text{AsVMo}_{11}\text{O}_{40}]^{4-}$ , а не с анионом дикислоты  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Кроме высокой электроотрицательности аниона ГПК, большую роль играет также его гид-

рофобность. Из рис. 2 видно, что тенденция повышения и затем снижения интенсивности свечения наблюдается при повышении концентрации и других ПАВ –  $C_{10}$  ( $C1^-$ ),  $C_{12}$  ( $Br^-$ ),  $C_{16}$  ( $Br^-$ ). При повышении гидрофобности ПАВ (увеличение углеводородного радикала) гашение свечения происходит более резко. При этом, по-видимому, образование нехемиллюминесцирующего соединения происходит более легко.

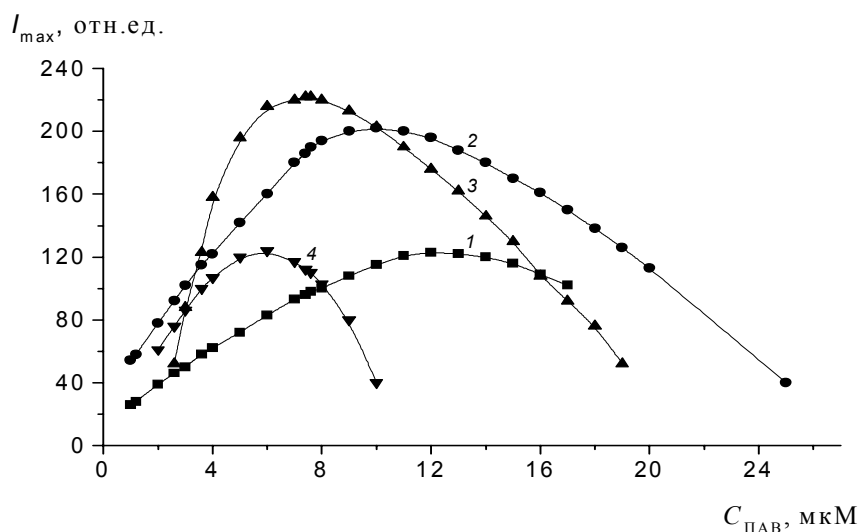


Рис. 2. Зависимость максимумов хемиллюминесцентных сигналов при взаимодействии люминола с ионными ассоциатами на фильтрах от концентрации ПАВ в растворе: 1 –  $C_{10}$  (ДПХ), 2 –  $C_{12}$  (ДДПБ), 3 –  $C_{14}$  (ТДПБ), 4 –  $C_{16}$  (ЦПХ);  $C_{As} = 8,9 \cdot 10^{-8}$  М; рН 1

Таким образом, выбор ПАВ и кислотности среды играет существенную роль. Короткоцепочечные ПАВ, например  $C_8$ , вовсе не образуют осадка с ГПК и не могут быть использованы для ее концентрирования. В случае длинноцепочечного ПАВ, например  $C_{16}$ , трудно выбрать его оптимальную концентрацию, где бы небольшие колебания концентрации ПАВ в растворе оказывали лишь незначительное влияние на хемиллюминесценцию концентрата.

Оптимальным ПАВ для определения мышьяка нами выбран  $C_{14}$ , свойства которого, однако, близки к  $C_{12}$ , а оптимальная кислотность фильтруемых растворов – 0,05 М  $H_2SO_4$ . Сорбция мышьяка при использовании в качестве ПАВ  $C_{14}$  в концентрационных условиях в растворе,

соответствующих максимуму кривой 3 (рис. 2), составляет 99%. В результате элементного анализа концентрата на фильтре выяснено, что в этих условиях в концентрате молярное соотношение компонентов соответствует  $As:V:Mo = 1 : 1 : 11$ ; расчет методом молярных отношений показал, что соотношение  $[КПАВ]:[ГПК]$  в ионном ассоциате превышает 4:1. Это, по-видимому, свидетельствует также о частичной сорбции свободного КПАВ на фильтре.

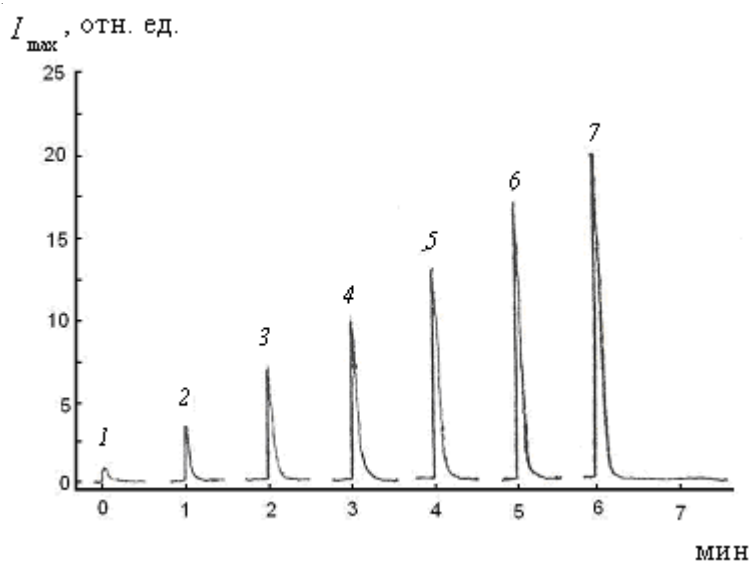


Рис. 3. Хемилюминесцентные сигналы при взаимодействии люминола с ионными ассоциатами на фильтрах в оптимальных условиях сорбционно-хемилюминесцентного определения As при концентрациях (мкг/дм<sup>3</sup>): 0 (1); 0,1 (2); 0,2 (3); 0,3 (4); 0,4 (5); 0,5 (6); 0,6 (7). Каждый пик соответствует новому вводу пробы

Реакция ионного ассоциата с люминолом является сложной. Она протекает в щелочной среде, оптимальная концентрация KOH – 0,15 М. В этих условиях ионный ассоциат практически мгновенно разлагается на его составляющие – КПАВ и ГПК, последняя тотчас также разлагается, одновременно окисляя люминол с излучением света. Примеры полученных сигналов приведены на рис. 3. Авторами [16,17] методом электронного спинового резонанса установлено, что при восстановлении ГПК, находящейся как в растворе, так и на поверхности сорбента, образуются

супероксид ион-радикалы  $O_2^{\cdot-}$ . В то же время известно [6, 18], что последние вызывают хемилюминесценцию люминола. По-видимому, при взаимодействии гетерополикислот с люминолом образуются супероксид ион-радикалы (промежуточные соединения), являющиеся непосредственными окислителями люминола и вызывающие его свечение. Вопрос о механизме взаимодействия ИА с люминолом требует дальнейшего изучения с привлечением физических методов исследования. Однако на основании полученных экспериментальных данных нами предложено ХЛ-определение следов мышьяка в найденных оптимальных концентрационных условиях.

#### **Определение мышьяка (V) в отсутствие мешающих примесей.**

Построен градуировочный график в интервале концентраций мышьяка  $0,02 - 3,0$  мкг/дм<sup>3</sup>. Шесть порций ультрачистой воды (каждая объемом  $500$  см<sup>3</sup>), содержащей различные концентрации мышьяка ( $0; 0,02; 0,05; 0,1; 1,0; 3,0$  мкг/дм<sup>3</sup>), помещали в колбы, и в каждую приливали  $4,0$  см<sup>3</sup> 2,5%-ного раствора  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ,  $2,5$  см<sup>3</sup>  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $NH_4VO_3$  и  $2,78$  см<sup>3</sup>  $9,0$  М  $H_2SO_4$ . Растворы тщательно перемешивали и оставляли на 10 мин для образования ванадомолибдоарсенатной ГПК. Далее в каждую колбу прибавляли по  $1,3$  см<sup>3</sup>  $2,8 \cdot 10^{-3}$  М раствора КПАВ (ТДПБ), перемешивали и полученные растворы фильтровали через бумажные фильтры Filtrak 388 под вакуумом. Фильтры с концентратами помещали в кювету ХЛ-фотометра таким образом, чтобы сорбат был обращен к фотоумножителю. Записывали максимальную интенсивность хемилюминесценции при добавлении  $0,5$  см<sup>3</sup>  $2 \cdot 10^{-3}$  М люминола в  $0,15$  М КОН. Градуировочный график характеризуется линейной зависимостью в интервале концентраций мышьяка  $0,02 - 3,0$  мкг/дм<sup>3</sup> и описывается уравнением регрессии

$$y = (32,5 \pm 0,1) x + (0,38 \pm 0,10),$$

где  $y$  – максимальная интенсивность хемилюминесценции (относительные единицы),  $x$  – концентрация мышьяка, мкг/дм<sup>3</sup>,  $r = 0,999$  – коэффициент корреляции.

ПрО при  $S/N = 3$  соответствует  $0,02$  мкг As в  $1$  дм<sup>3</sup>, продолжительность анализа – 25 мин. При анализе вод основным мешающим компонентом являлся фосфор.

**Влияние посторонних ионов на определение мышьяка.** Обычные компоненты вод –  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $SiO_3^{2-}$ ,  $H_2PO_4^-$  были испытаны на возможное мешающее действие при определении арсената. Определению  $1$  мкг/дм<sup>3</sup> As не мешают до  $170$  мг/дм<sup>3</sup>  $Ca^{2+}$ ,  $200$  мг/дм<sup>3</sup>  $Mg^{2+}$ ,  $250$  мг/дм<sup>3</sup>  $HCO_3^-$ ,  $2,5$  г/дм<sup>3</sup>  $Cl^-$ ,  $1$  г/дм<sup>3</sup>  $SO_4^{2-}$ ,  $5$  мг/дм<sup>3</sup>  $Cu^{2+}$ ,  $3,5$  мг/дм<sup>3</sup>  $Fe^{3+}$ ,  $1,0$  мг/дм<sup>3</sup>  $SiO_3^{2-}$ , однако фосфор мешает



уже при концентрации 1 мкг/дм<sup>3</sup>. В присутствии фосфора необходимо предварительное выделение мышьяка из анализируемого раствора, например в виде AsH<sub>3</sub>, поглощение последнего бромной водой или раствором другого окислителя для последующего определения мышьяка ХЛ-методом.

**Определение общего мышьяка в случае присутствия мешающих примесей.** Генерацию арсина проводили по [4], за исключением того, что раствор диэтилдитиокарбамата серебра в абсорбере заменяли бромной водой – 2·10<sup>-4</sup> М Br<sub>2</sub> в 50 см<sup>3</sup> воды Milli-Q. Абсорбером служил стеклянный стакан высотой 30 см, внутренним диаметром 2 см со стеклянным барботером внутри для лучшей сорбции газа. Высота жидкости в абсорбере – 17 см. В качестве газа-носителя использовали гелий "о.с.ч.", который пропускали со скоростью 60 см<sup>3</sup>/мин.

В абсорбер помещали 50 см<sup>3</sup> бромной воды, затем в генератор арсина вводили 70 см<sup>3</sup> пробы, содержащей не более 10 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка. Добавляли в генератор арсина 10 см<sup>3</sup> 2 М HCl. Закрепляли колбу-генератор над магнитной мешалкой. Присоединяли трубку-переходник с барботером к колбе-генератору. Барботер опускали в абсорбер. Продували систему гелием со скоростью 60 см<sup>3</sup>/мин при интенсивном перемешивании раствора в генераторе. Во время прохождения инертного газа через систему с помощью полипропиленового шприца (20 см<sup>3</sup>) инжигировали в генератор через силиконовую прокладку 15 см<sup>3</sup> 1%-ного раствора боргидрида натрия в течение 2 мин. Инертный газ пропускали через систему еще в течение 15 мин для полного перевода арсина в абсорбирующий раствор. Затем переносили абсорбирующий раствор в коническую колбу (120-см<sup>3</sup>), добавляли 0,4 см<sup>3</sup> 2,5% (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 0,25 см<sup>3</sup> 1·10<sup>-3</sup> М NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> и 0,28 см<sup>3</sup> 9,0 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Перемешивали и оставляли на 10 мин для образования ванадомolibдоарсенатной ГПК. Далее прибавляли 0,13 см<sup>3</sup> 2,8·10<sup>-3</sup> М раствора ТДП-Br<sup>-</sup>, перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр Filtrak 388 под вакуумом. Промывали фильтр 10 см<sup>3</sup> 0,04 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 10 см<sup>3</sup> воды и помещали его в кювету ХЛ-фотометра над трубкой фотоумножителя. Измеряли ХЛ-сигнал при добавлении 0,5 см<sup>3</sup> 2·10<sup>-3</sup> М люминола в 0,15 М КОН. Длительность анализа – 40 мин. ПрО при предварительном выделении AsH<sub>3</sub> составлял 0,2 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка.

Для построения градуировочного графика стандартные растворы арсената, содержащие 0,2 – 10,0 мкг/дм<sup>3</sup> мышьяка, проводили, как описано выше, через все стадии анализа, .

При помощи разработанной методики проанализированы речная, минеральная, водопроводная воды с добавками и без добавок As(V). Обычно пресные воды не содержат мышьякорганические соединения [4], и

полученные нами результаты характеризуют содержание общего мышьяка (таблица).

*Результаты определения общего мышьяка в водах предложенным хемилюминесцентным методом ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )*

Вода	Концентрация мышьяка, мкг/дм <sup>3</sup>	
	Введено As(V)	Найдено As <sub>общ</sub>
Речная	–	<0,2
	1,0	1,1±0,2
Водопроводная	–	<0,2
	1,0	1,1±0,2
Минеральная	–	4,8±0,7
	1,0	5,7±0,7

Предложенная методика отличается простотой выполнения, недорогим оборудованием, не требует использования токсических органических растворителей и является одной из наиболее чувствительных из известных.

**Резюме.** Описано сорбційно-хемілюмінесцентний метод визначення субмікрограмових кількостей арсену у водах. Метод ґрунтується на сорбційному концентруванні арсену у вигляді іонного асоціату невідновленої ванадомолібдоарсенатної гетерополікислоти з катіонною поверхнево-активною речовиною тетрадецилпіридиній бромідом на паперовому фільтрі з подальшим прямим хемілюмінесцентним детектуванням концентрату арсену по реакції з лужним розчином люмінолу. Реакція детектування проходить на межі фаз тверда речовина – водний розчин. Межа виявлення становить 0,02 мкг/дм<sup>3</sup> арсену при об'ємі проби 500 см<sup>3</sup>. Градувальний графік є лінійним від 0,02 до 3,5 мкг/дм<sup>3</sup> арсену. Тривалість аналізу – 25 хв.

*O.V. Zuy*

## SORPTION-CHEMILUMINESCE DETERMINATION OF ARSENIC TRACES IN WATER

### Summary

Sorption-chemiluminescence method for the determination of submicrogram quantities of arsenic in water has been described. The method is based on sorption preconcentration of arsenic as an ion associate of non-

reduced vanadomolybdoarsenic heteropoly acid with tetradecylpyridinium bromide on a paper filter with subsequent direct chemiluminescence detection of arsenic concentrate via reaction with an alkaline luminol solution. Detecting reaction takes place on solid phase / water solution interface. Limit of detection is 0.02  $\mu\text{g/L}$  of As for a sample volume of 500 mL. The calibration plot is linear from 0.02 to 3.5  $\mu\text{g/L}$  of As. The time required for analysis is 25 min.

1. ДСАН ПiН України "Вода питна фасована. Гiгiєнічні вимоги та контроль за якістю." – К., 2005.
2. Немодрук А.А. Аналитическая химия мышьяка.– М.: Наука, 1976.– 242 с.
3. Eaton A., Wang H.C., Northington J. Analytical Chemistry of Arsenic in Drinking Water. – Denver: AWWA Research Foundation, 1998. – 148 p.
4. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 17th ed.; APHA: Washington, DC, 1992.– P. 3-49 – 3-52.
5. Бабко А.К., Дубовенко Л.И., Луковская Н.М. Хемилюминесцентный анализ. – Киев: Техника, 1966. – 250 с .
6. Chemiluminescence in analytical chemistry / Eds. A.M. Garcia-Campana, W.R.G. Baeyens. – New York; Basel: Marcel Dekker, 2001.– 621 p.
7. Sakai H., Fujiwara T., Kumamaru T. // Bull. Chem. Soc. Jap. –1994. – 67. – P. 2317 – 2319.
8. Луковская Н.М., Билоченко В.А. // Журн. аналит. химии. – 1977. – 32. – С. 2172 – 2181.
9. Gullstrom D.K., Mellon M.G. // Anal. Chem. – 1953. – 25, N12. – P. 1809 –1813.
10. Fujiwara T., Karahashi K., Kumamaru T., Sakai H. // Appl. Organometal. Chem. – 1996. – 10. – P. 675 – 681.
11. Fujiwara K., Kuramochi A., Tsubota H. // Anal. Sci. – 1990. – 6, N 3.–P. 425 – 430.
12. Taguchi S., Ito-Oka E., Masuyama K. et al. // Talanta. – 1985. – 32. – P. 391– 394.
13. Калиниченко И.Е., Игольников В.Е. // Укр. хим. журн. – 1973. – 39, №6. – С. 614 – 616.
14. Zui O.V., Birks J.W. // Anal. Chem. – 2000. – 72, N7. – P. 1699 –1703.
15. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты /Пер. с англ.– Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
16. Fricke R., Ohlmann G. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1986. – 82. – P. 273 – 280.
17. Fricke R., Jerschke H.-G., Ohlmann G. // Ibid. – 1986. – 82 – P. 3491 – 3499.
18. Rose A.L., Waite T.D. // Anal. Chem. – 2001. – 73, N24. – P. 5909 – 5920.

Ин-т коллоид. химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины,  
г. Киев

Поступила 23.01.2006