

УДК 543.54:543.52

Применение гетерополисоединений для определения химических форм мышьяка в природных водах

О. С. КОЩЕЕВА¹, О. В. ШУВАЕВА¹, Д. В. ШТАДЛЕР², Л. И. КУЗНЕЦОВА²

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: olga@che.nsk.su

Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 15.07.04)

Аннотация

Разработана методика определения арсенат-, арсенит-, монометиларсенат- и диметиларсинит-ионов в воде методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием производных определяемых форм мышьяка. В качестве реагента для дериватизации выбран изополимолибдат. Изучена стехиометрия и определены коэффициенты экстинкции детектируемых гетерополикомплексов. Выбраны оптимальные условия их образования и электрофоретического разделения. При концентрировании методом электростекинга разработанная методика обеспечивает пределы обнаружения на уровне 0.01 мкг/мл.

ВВЕДЕНИЕ

При изучении экосистем техногенного характера особое значение приобретает информация о химических формах элементов, обладающих различной токсичностью и разными путями миграции в природе. Среди известных токсикантов серьезную опасность представляют соединения мышьяка. В пресных водах встречаются соли мышьяковой, мышьяковистой, монометиларсеновой (ММА) и диметиларсиновой (ДМА) кислот [1]. Традиционно для их определения применяют комбинированные методы, сочетающие разделение (жидкостная или газовая хроматография) и элемент-селективное детектирование (атомно-эмиссионная и атомно-абсорбционная спектрометрия, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой и др.) [2–4]. Существенным препятствием к применению более простых и доступных схем на основе спектрофотометрического детектирования является слабое поглощение указанных соединений даже в УФ-области. Для повышения чувствительности определения представляется целесо-

образным их перевод в соединения с большими значениями коэффициентов молярного поглощения, которые могут легко регистрироваться с помощью простых детекторов проточного типа.

Известно, что для спектрофотометрического определения арсената применяют гетерополисоединения (ГПС) в виде арсеновольфраматов [5], арсеномолибдованадатов [6], арсеномолибденовой гетерополикислоты $H_3AsMo_{12}O_{40}$ или гетерополисини $H_{3+x}AsMo_{12-x}^{VI}Mo_x^{IV}O_{40}$ [6–8]. Описано также применение фотоколориметрической реакции для хроматографического определения арсенат-иона в режиме постколоночной дериватизации с образованием желтой формы арсеномолибденовой гетерополикислоты [9]. Для определения ДМА с применением реакции образования арсеномолибдата в режиме постколоночной дериватизации предложен вариант его предварительного окисления до арсената в жестких условиях, что усложняет схему анализа [10]. Имеются также литературные данные о существовании гетерополисоединений для ДМА-, ММА- и арсенит-ионов

[11–18]. Однако в литературе сведения об их аналитическом применении отсутствуют.

В рамках настоящего исследования нами изучена возможность аналитического применения реакций образования ГПС с молибдатом для определения всех четырех химических форм мышьяка.

Цель данной работы – выбор, оптимизация и унификация условий образования ГПС арсенат-, ДМА-, ММА- и арсенит-ионов с молибдат-ионами для их последующего определения методом капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы диметиларсинит натрия $\text{NaAsO}_2(\text{CH}_3)_2$ фирмы Aldrich, натриевая соль монометиларсоновой кислоты, синтезированная по методике [19]. Квалификация хлорной кислоты и гидроксида натрия была “ос. ч.”, остальных реактивов – не ниже “ч. д. а.”.

Базовые растворы арсената, арсенита, ММА и ДМА с содержанием мышьяка 1 мг/мл готовили растворением в воде арсената натрия $(\text{Na}_3\text{AsO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, оксида мышьяка As_2O_3 , монометиларсоната натрия $\text{Na}_2\text{AsO}_3\text{CH}_3$ и диметиларсинита натрия $\text{NaAsO}_2(\text{CH}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Оксид мышьяка (III) растворяли в воде при нагревании, добавляя минимальное количество гидроксида натрия (до pH 9). Полученные растворы устойчивы при хранении в холодильнике ($T = 5^\circ\text{C}$). Рабочие растворы химических форм мышьяка готовили непосредственно перед использованием путем разбавления базовых растворов.

Для спектрофотометрических измерений растворы реагента с концентрацией молибдата $4.8 \cdot 10^{-3}$ и $6.4 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением в воде молибдата натрия $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Значения pH 3–5 обеспечивали путем добавления хлорной кислоты. Взаимодействие соединений мышьяка с реагентом изучали при смешивании равных объемов растворов химических форм мышьяка и молибдата, поддерживая pH в интервале 3–5. Значения pH

растворов ГПС контролировали с помощью иономера И-130 с точностью ± 0.02 ед. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Specord M-40.

Определение химических форм мышьяка в модельных растворах проводили на установке капиллярного электрофореза “Капель 104-Т” с УФ-детектором (254 нм) и кварцевым капилляром (диаметр 75 мкм, общая длина 70 см, длина от входа до детектора 50 см). В процессе анализа температуру капилляра поддерживали на уровне $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. В качестве электрофоретического буфера использовали электролиты, содержащие 5 ммоль/л молибдата и 10 ммоль/л перхлората натрия, с pH 3, 4 и 5, а также растворы с концентрацией 2.5 ммоль/л молибдата натрия и 5 ммоль/л перхлората натрия (pH 3). Водные растворы смеси химических форм мышьяка вводили без предварительного добавления реагента давлением (пневматический ввод: 30 мбар, 5 с) или под действием электрического поля (электрокинетический ввод: –25 кВ, 10 с). Рабочее напряжение составляло –16 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно литературным данным, структурно охарактеризованные гетерополимолибдат-ионы различных химических форм мышьяка имеют следующий состав: с арсенат-ионами – $[\text{AsMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{As}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$, $[\text{AsMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3]^{3-}$, $[\text{As}_2\text{Mo}_6\text{O}_{26}]^{6-}$, $[\text{As}_4\text{Mo}_{12}\text{O}_{52}\text{H}_4]^{4-}$, $[\text{H}_4\text{As}_4\text{Mo}_4\text{O}_{26}]^{4-}$ [13]; с ДМА – $[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{15}\text{H}]^{2-}$ [13]; с ММА – $[(\text{CH}_3\text{AsO}_3)_2\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{4-}$, $[(\text{CH}_3\text{AsO}_3)\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$ [13]; с арсенит-ионами – $[\text{As}_3\text{Mo}_3\text{O}_{15}]^{3-}$ [18].

Авторы [20–24, 15] изучали равновесия образования гетерополимолибдатов в водном растворе по данным потенциометрических измерений при мольных соотношениях Mo : As, близких к стехиометрии комплексов, для концентраций мышьяка не ниже 1 ммоль/л. Однако результаты расчета по образованию гетерополимолибдатов соотнесены со спектрофотометрическими измерениями только для арсенат-ионов [20,

21]. Мы изучили возможность спектрофотометрического детектирования малых концентраций арсенат-, ДМА-, ММА- и арсенит-ионов при избытке реагента молибдата натрия для рН в диапазоне 3–5. Спектры поглощения, записанные через 2 мин, 1 ч и 1 сут после приготовления растворов, совпадали, что свидетельствует о быстром установлении равновесия в системе.

$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2^-$ -ионы

Известно, что диметиларсинит при рН 3–5 образует ГПС состава $[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{14}\text{OH}]^{2-}$ с максимумом поглощения при $40\,000\text{ см}^{-1}$ ($\epsilon \approx 2 \cdot 10^4$) [11–13, 23]. Для этого комплекса, синтезированного по методике [11], зависимость среднего коэффициента экстинкции ϵ от рН при $\nu_{\text{max}} = 40\,000\text{ см}^{-1}$ представлена на рис. 1, а. Видно, что при возрастании рН от 4

до 5 ϵ уменьшается. При рН 4.5 ϵ падает с уменьшением концентрации комплекса (см. рис. 1, б, кривая 1), тогда как при рН 4.0 ϵ не меняется вплоть до концентрации $\sim 10^{-4}\text{ М}$ (см. рис. 1, б, кривая 2). Полученные данные спектрофотометрических измерений свидетельствуют о диссоциации комплекса при концентрации менее 10^{-4} М и рН > 4. Избыток молибдата может сдвигать равновесие реакции в сторону комплексообразования мышьяка.

Для оценки возможности спектрофотометрического определения ДМА изучали образование комплекса при избытке молибдата в следующих условиях: $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3}\text{ М}$, $C_{\text{ДМА}} = 5 \cdot 10^{-5} - 2.4 \cdot 10^{-3}\text{ М}$, рН 4.0 и 3.0.

Присутствующие в растворе изополимолибдаты $\text{H}_x\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{(6-x)-}$ ($x = 0, 1, 2$ или 3) поглощают свет в УФ-области. На фоне поглощения молибдата наблюдается четкий максимум при $40\,000\text{ см}^{-1}$, связанный с образованием ГПС (рис. 2, а). Для рН 4.0 и 3.0 при $40\,000\text{ см}^{-1}$ наблюдается линейный рост оптической плотности от концентрации ДМА вплоть до соотношения Мо : ДМА, равного 4 (см. рис. 2, б). В областях $\nu > 43\,300\text{ см}^{-1}$ и $\nu < 37\,000\text{ см}^{-1}$ поглощение растворов падает с ростом концентрации ДМА до соотношения Мо : ДМА, равного 4 (см. рис. 2, а, спектры 1–9). Наличие двух изобестических точек свидетельствует об образовании комплекса со стехиометрией ДМА · Мо₄. Коэффициенты экстинкции ϵ_k этого комплекса, полученного при избытке молибдата, рассчитаны по уравнению

$$D = \epsilon_{\text{Mo}}(C_{\text{Mo}} - 4C_{\text{ДМА}})l + \epsilon_k C_{\text{ДМА}}l = C_{\text{ДМА}}(\epsilon_k - 4\epsilon_{\text{Mo}})l + C_{\text{Mo}}\epsilon_{\text{Mo}}l \quad (1)$$

в предположении, что весь ДМА связан в комплекс. Полученные значения ($1.71 \cdot 10^4$ при рН 4.0 и $1.74 \cdot 10^4$ при рН 3.0) совпадают с коэффициентом экстинкции, рассчитанным для комплекса $[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{14}\text{OH}]^{2-}$, синтезированного при стехиометрических соотношениях мышьяка и молибдата (см. рис. 2), и с литературными оценками [12].

Для ГПС арсената, арсенита и ММА исследования проводили в условиях, оптимальных для комплексообразования ДМА, в соответствии с целью работы, которая состоит

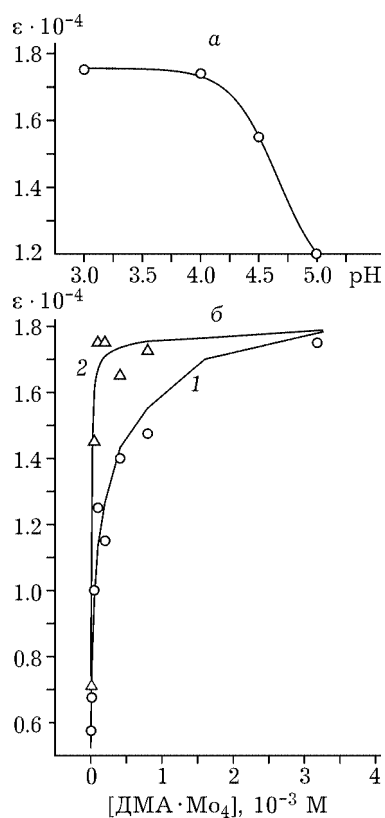


Рис. 1. Зависимость коэффициента молярного поглощения ϵ гетерополикомплекса ДМА · Мо₄ от рН (а) и концентрации $[(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{14}\text{OH}]^{2-}$ (б): а - $C_{\text{ДМА}} = 8 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3}\text{ М}$; б - рН: 4.5 (1), 4.0 (2).

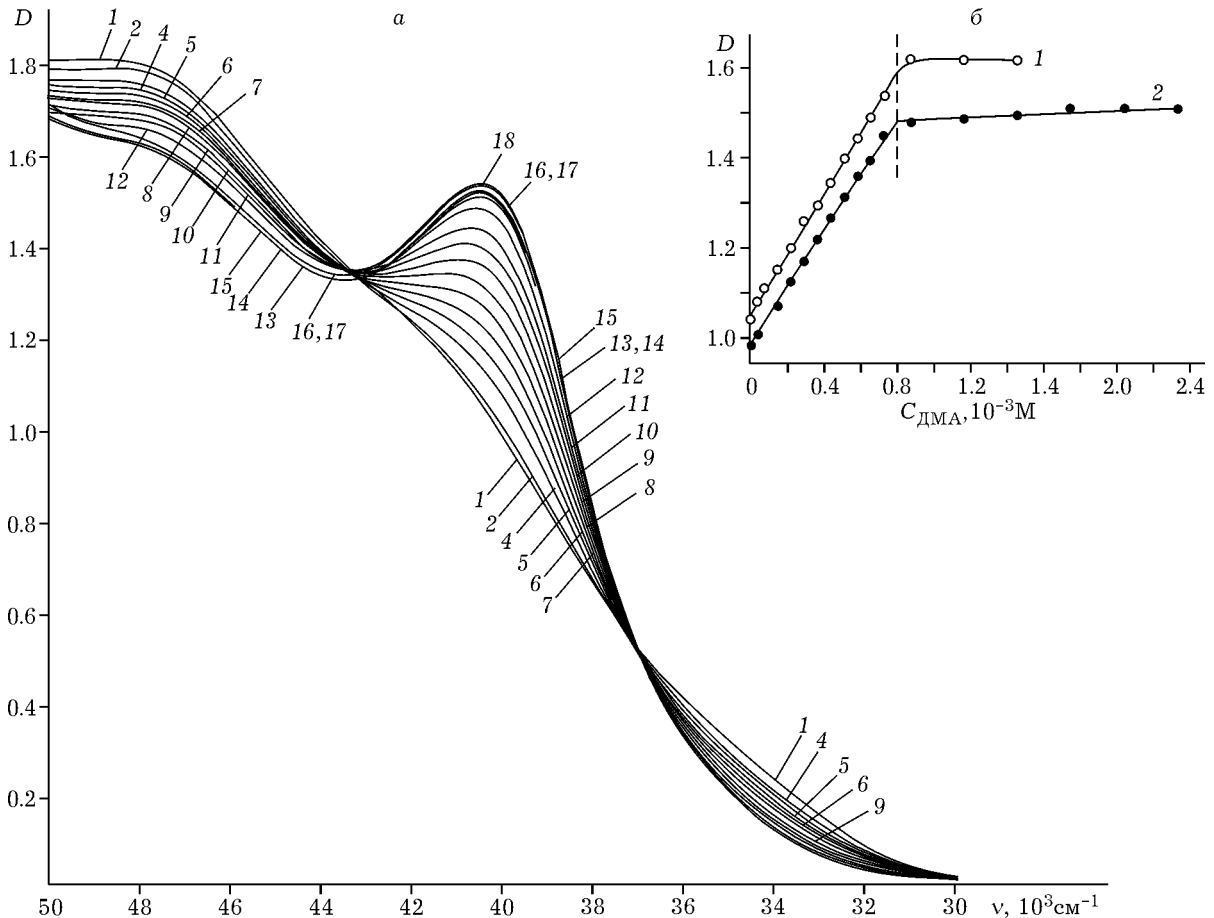


Рис. 2. Спектры поглощения молибдата в присутствии ДМА (а) и зависимость оптической плотности от концентрации ДМА (б): а - $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{pH} 4.0$, $l = 1 \text{ мм}$, $C_{\text{DMA}}, 10^{-3} \text{ M}$: 0 (1), 0.05 (2), 0.1 (3), 0.2 (4), 0.3 (5), 0.4 (6), 0.5 (7), 0.6 (8), 0.7 (9), 0.8 (10), 0.9 (11), 1.0 (12), 1.2 (13), 1.6 (14), 2.0 (15), 2.4 (16), 2.8 (17), 3.2 (18); б - $\nu = 40\,000 \text{ см}^{-1}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH : 3 (1), 4 (2).

в выборе условий одновременного образования ГПС всех определяемых форм мышьяка для их последующего разделения в единой схеме анализа. Поэтому во всех экспериментах применяли реагент с pH 3.0 и 4.0, содержащий избыток молибдата, при котором оптическая плотность не превышала 2.

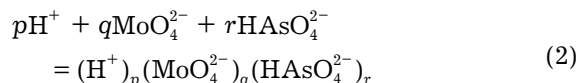
HAsO_4^{2-} -ионы

Изучены спектры поглощения арсенат-ионов в присутствии молибдата в следующих условиях: $C_{\text{Mo(VI)}} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{As(V)}} = 5 \cdot 10^{-6} - 10^{-3} \text{ M}$, pH 4.0 и 3.0.

Спектры поглощения представлены на рис. 3, а. Сначала с ростом концентрации арсената наблюдается рост поглощения растворов во всей УФ-области (см. рис.

3, а, спектры 1–7). При дальнейшем повышении концентрации As(V) происходит снижение поглощения в областях $>42\,000 \text{ см}^{-1}$ и $<37\,200 \text{ см}^{-1}$, и становится четко выраженным максимум при $40\,000 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3, а, спектры 8–11). Зависимости оптической плотности от концентрации As(V) при $\nu = 40\,000 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 3, б) линейны до соотношения $\text{Mo} : \text{As} \approx 9$. Точка перегиба кривых соответствует рассмотренным выше изменениям спектров поглощения. Затем наблюдается второй линейный участок до соотношения $\text{Mo} : \text{As} \approx 3$.

В соответствии с уравнением



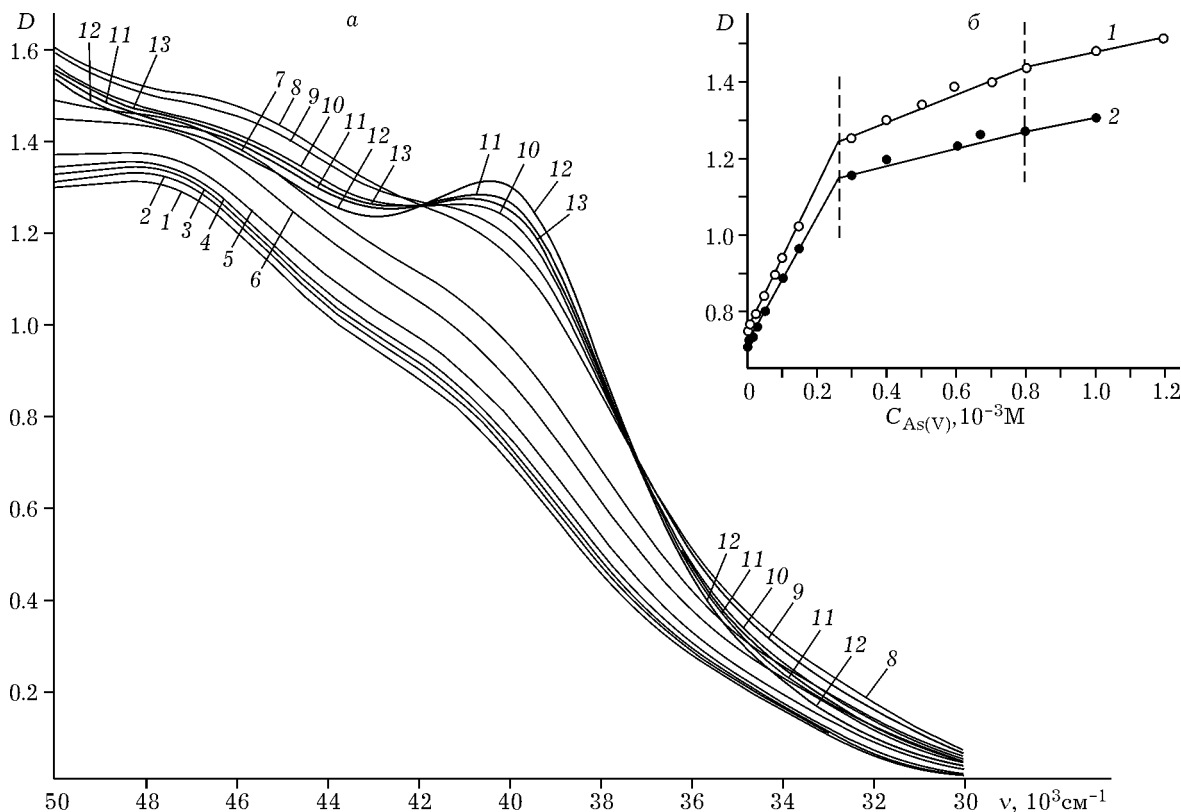


Рис. 3. Спектры поглощения молибдата в присутствии арсенат-иона (а) и зависимость оптической плотности от концентрации арсенат-иона (б): а - $C_{\text{Mo(VI)}} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 4.0, $l = 1 \text{ мм}$, $C_{\text{As(V)}} \cdot 10^{-3} \text{ M}$: 0 (1), 0.005 (2), 0.010 (3), 0.025 (4), 0.051 (5), 0.10 (6), 0.15 (7), 0.30 (8), 0.40 (9), 0.60 (10), 0.80 (11), 1.0 (12), 0.67 (13); б - $\nu = 40\,000 \text{ см}^{-1}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH: 3 (1), 4 (2).

в работе [21] был установлен факт образования комплексов (p, q, r) : (x, 9, 1), x=14, 15, 16 и (y, 6, 2), y = 10, 11, 12 в системе $\text{H}^+ - \text{MoO}_4^{2-} - \text{HAsO}_4^{2-}$ в зависимости от концентрации реагентов ($[\text{Mo(VI)}] = 12 \text{ mM}$ и $[\text{As(V)}] = 1-25 \text{ mM}$) в области pH 3-5.

Сообщается также об образовании ГПС с более высоким содержанием молибдена при большем избытке молибдата [15]. Наши данные соответствуют образованию комплекса AsMo_9 при избытке молибдата для низких концентраций мышьяка и As_2Mo_6 при более высоких концентрациях мышьяка. Полагая, что на начальном линейном участке кривых (см. рис. 3, б) весь As(V) связывается в комплекс AsMo_9 , можно рассчитать для него коэффициент экстинкции:

$$D = \epsilon_{\text{Mo}}(C_{\text{Mo}} - 9C_{\text{As(V)}})l + \epsilon_{\text{r}}C_{\text{As(V)}}l = C_{\text{As(V)}}(\epsilon_{\text{r}} - 9\epsilon_{\text{Mo}})l + C_{\text{Mo}}\epsilon_{\text{Mo}}l \quad (3)$$

Полученные данные ($\epsilon_{\text{r}} = 4.5 \cdot 10^4$ при pH 4.0 и $4.7 \cdot 10^4$ при pH 3.0) согласуются с приведенными в работе [22] значениями ϵ_{r}

($(4.8-5) \cdot 10^4$) для комплексов (p, 9, 1) такой же стехиометрии.

$\text{CH}_3\text{AsO}_3^{2-}$ -ионы

Изучены спектры поглощения растворов, содержащих монометиларсенат- и молибдат-ионы, в следующих условиях: $C_{\text{Mo(VI)}} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{MMA}} = 10^{-5} - 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 4.0 и 3.0.

Поглощение растворов возрастает с ростом концентрации MMA, образуя максимум в области $40\,000 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4, а). До соотношения Mo : MMA ≈ 6 спектры 1-7 образуют изобестическую точку при $34\,500 \text{ см}^{-1}$. При более высокой концентрации MMA поглощение в области $34\,500 \text{ см}^{-1}$ увеличивается, в области $45\,000 \text{ см}^{-1}$ рост поглощения становится более слабым (см. рис. 4, а, спектры 8-12), что указывает на изменение состава образующихся комплексов. С ростом концен-

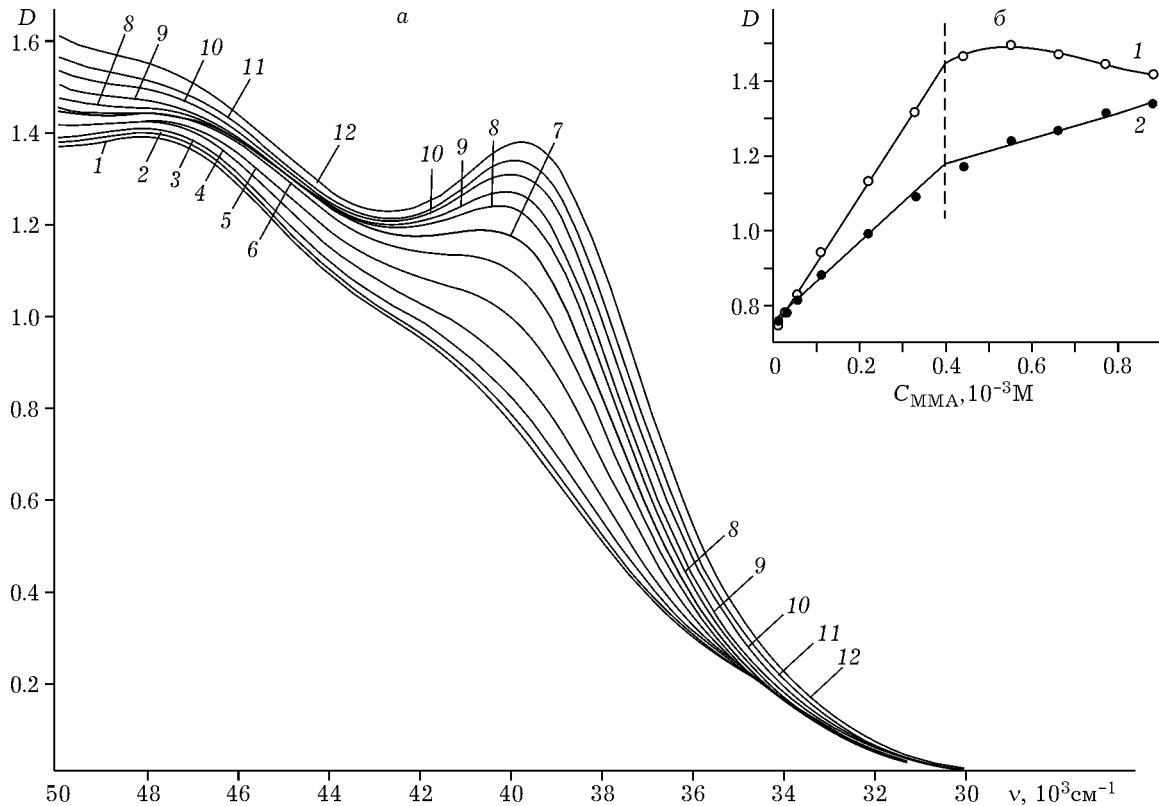


Рис. 4. Спектры поглощения молибдата в присутствии ММА (а) и зависимость оптической плотности от концентрации ММА (б): а - $C_{\text{Mo(VI)}} = 2.4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 4.0, $l = 1 \text{ мм}$, $C_{\text{MMA}}, 10^{-3} \text{ M}$: 0.011 (1), 0.027 (2), 0.055 (3), 0.11 (4), 0.22 (5), 0.33 (6), 0.44 (7), 0.55 (8), 0.66 (9), 0.77 (10), 0.88 (11), 1.1 (12); б - $\nu = 40\,000 \text{ см}^{-1}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH: 3 (1), 4 (2).

трации ММА оптическая плотность при $\nu_{\text{max}} = 40\,000 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 4, б) линейно возрастает до соотношения Мо : ММА ≈ 6 , а затем линейность нарушается.

На основании потенциометрических данных авторы [24] не смогли сделать однозначного вывода относительно состава комплексов ММА с молибдатом. Согласно принятой схеме расчетов, ими могут быть соединения (р, 6, 2), (р, 6, 1), (р, 7, 1) и (р, 9, 1). Спектры поглощения соединений ММА с молибдатом ранее не изучались. Полученные нами спектрофотометрические данные показали, что при pH 4.0 и 3.0 и существенном избытке молибдата преобладает комплекс состава $(\text{MMA})\text{Mo}_6$.

Для комплекса $(\text{MMA})\text{Mo}_6$, образующегося при избытке молибдата, в соответствии с $D = C_{\text{MMA}}(\epsilon_{\text{к}} - 6\epsilon_{\text{Mo}})l + \epsilon_{\text{Mo}}C_{\text{Mo}}l$ (4) рассчитаны значения $\epsilon_{\text{к}}$: $2.9 \cdot 10^4$ при pH 4.0 и $3.7 \cdot 10^4$ при pH 3.0.

AsO_2^- -ионы

Поглощение растворов, содержащих арсенит- и молибдат-ионы, при концентрациях

$C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $C_{\text{As(III)}} = 5 \cdot 10^{-5} - 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ и pH 3.0 и 4.0 увеличивается с ростом концентрации арсенит-ионов, хотя и в меньшей степени, чем с другими формами мышьяка (рис. 5). Можно предположить, что такое поглощение обусловлено присутствием As(V) , образующегося в результате окисления As(III) . Однако в рентгеновском фотоэлектронном спектре исходного As_2O_3 наблюдался симметричный пик 3d при 45.2 эВ, характерный для As^{3+} , против 46 эВ у As_2O_5 [25]. Идентичность спектров поглощения, снятых после приготовления растворов в атмосфере азота и после их выдерживания в течение 1 ч в кислороде, показывает, что окисления As(III) в As(V) кислородом воздуха в исследуемых растворах не происходит.

Поглощение растворов возрастает с ростом концентрации As(III) (см. рис. 5, а). Зависимость оптической плотности от концентрации арсенит-иона имеет две точки перегиба, соответствующие отношениям Мо : As, равным 11 : 1 и 4 : 1 (см. рис. 5, б).

Литературные данные о ГПС для As(III) весьма немногочисленны. Получены соединения

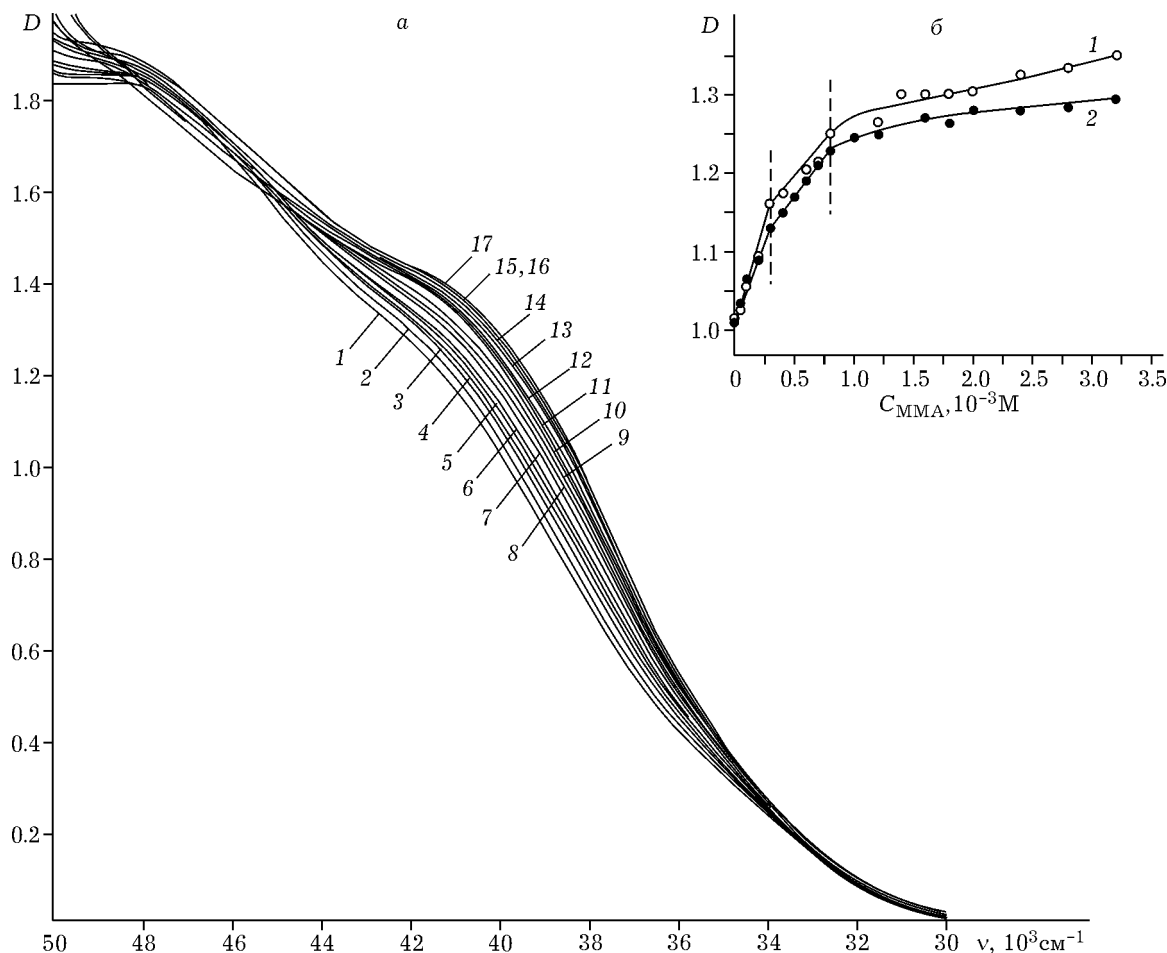


Рис. 5. Спектры поглощения молибдата в присутствии арсенит-иона (а) и зависимость оптической плотности от концентрации арсенит-иона (б): а - $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH 4.0, $l = 1 \text{ мм}$, $C_{\text{As(III)}}, 10^{-3} \text{ M}$: 0.05 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.3 (4), 0.4 (5), 0.5 (6), 0.6 (7), 0.7 (8), 0.8 (9), 1.0 (10), 1.2 (11), 1.6 (12), 1.8 (13), 2.0 (14), 2.4 (15), 2.8 (16), 3.2 (17); б - $\nu = 40\,000 \text{ см}^{-1}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 3.2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, pH: 3 (1), 4 (2).

мышьяка (III) с молибденом (VI) переменного состава: $n\text{Na}_2\text{O}$ (или K_2O) $\cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot m\text{MoO}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ ($m = 2, 5, 8$), $3(\text{CN}_3\text{H}_6)_2\text{O} \cdot \text{As}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{BaO} \cdot 2\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{MoO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [17]. Исследования свойств этих соединений до настоящего времени не проводились. Синтезировано и структурно охарактеризовано одно соединение мышьяка (III) с молибдатом $[\text{As}_3\text{Mo}_3\text{O}_{15}]^{3-}$ [18]. Поэтому на

основе полученных нами спектрофотометрических данных можно выдвинуть только предположения о стехиометрии образующихся ГПС.

В табл. 1 суммированы результаты проведенных исследований по выбору оптимальных условий образования ГПС арсенат-, арсенит-, ДМА- и ММА-ионов с молибдат-ионами. Высокие значения коэффициентов экстинкции

ТАБЛИЦА 1

Условия спектрофотометрического определения соединений мышьяка при pH 4 и/или 3

Химическая форма мышьяка	Концентрация Mo(VI), 10^{-3} M	Аналитическая форма ГПС	$\epsilon_x \cdot 10^{-4}$ при $\lambda = 250 \text{ нм}$	Диапазон определяемых концентраций As, 10^{-4} M
HAsO_4^{2-}	2.4	$\text{AsMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3^{3-}$	4.5 (pH 4) 4.7 (pH 3)	0.05–2.7
ДМА	3.2	$(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{14}\text{OH}^{2-}$	1.7 (pH 4 и 3)	0.5–8.0
ММА	2.4	$\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6^{4-}$	2.9 (pH 4) 3.7 (pH 3)	0.1–4.0
AsO_2^-	3.2	–	–	0.5–3.0

ГПС (при $\lambda = 250$ нм) позволяют определять соединения мышьяка на фоне избытка молибдата. Диапазон определяемых концентраций совпадает с областью линейности на начальном участке зависимости оптической плотности от концентрации мышьяка.

Определение химических форм мышьяка

Для определения химических форм мышьяка после перевода в ГПС применяли метод капиллярного электрофореза (КЭФ) со спектрофотометрическим детектированием ($\lambda = 254$ нм). В качестве ведущего электролита использовали раствор изополимолибдата с добавкой перхлорат-иона, маскирующего силикат-ион. С целью оптимизации условий разделения варьировали рН, ионную силу электролита и напряжение на электродах. В качестве рабочего выбрано напряжение -16 кВ, при котором достигаются приемлемое время анализа и наименьший шум базовой линии. Для смещения равновесия реакции в сторону

образования ГПС выбрана максимальная концентрация молибдата, при которой наблюдался минимальный дрейф базовой линии. Концентрация перхлорат-иона отвечала соотношению молибдат : перхлорат, равному 1 : 2. На рис. 6 представлены электрофореграммы ГПС химических форм мышьяка для рН 3, 4 и 5. Видно, что наилучшее разделение достигается при рН 3. При возрастании рН время анализа увеличивается из-за роста скорости электроосмотического потока, направленного против движения ионов к детектору, а подвижность ГПС арсенат- и монометиларсенат-ионов растет благодаря увеличению их эффективных зарядов, что при рН 5 приводит к потере разрешения и совпадению с отрицательным пиком, происхождение которого обусловлено градиентом концентрации молибдата. Сигнал от ГПС арсенит-иона не наблюдался ни при каких условиях, хотя электронные спектры указывают на его образование. По-видимому, ГПС арсенит-иона отличается малой устойчивостью, приводящей

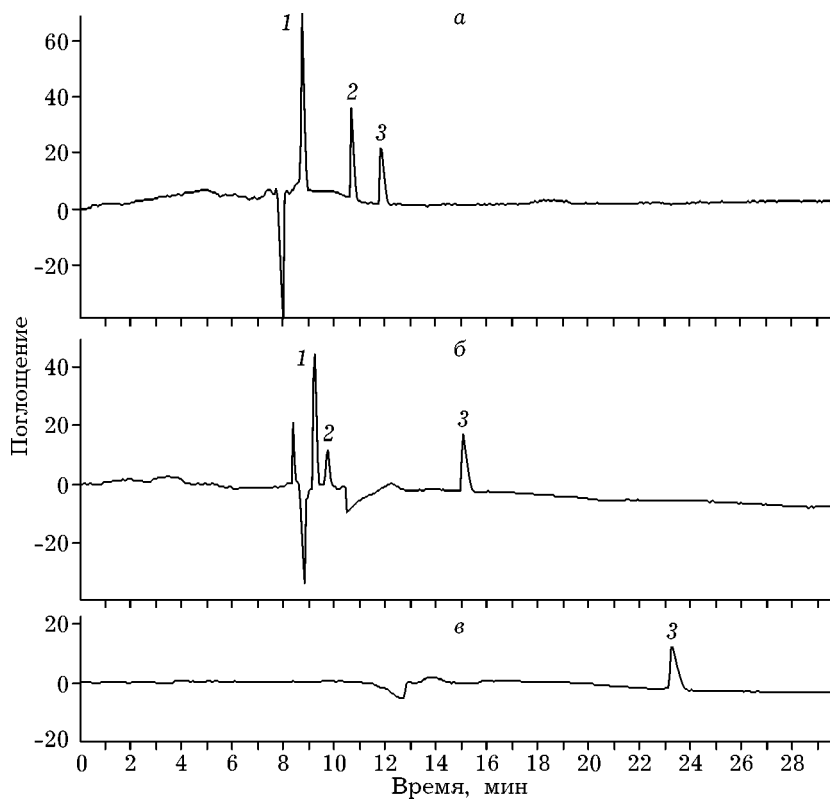


Рис. 6. Разделение химических форм мышьяка методом КЭФ с применением дериватизации *in situ* в зависимости от рН. Электролит: 5 мМ Na_2MoO_4 , 10 мМ NaClO_4 ; пневматический ввод пробы: 30 мбар, 5 с; рабочее напряжение -16 кВ; $C_{\text{As}} = 20$ мкг/мл. Значения рН: 3 (а), 4 (б), 5 (в); 1 – арсенат-ион, 2 – ММА, 3 – ДМА.

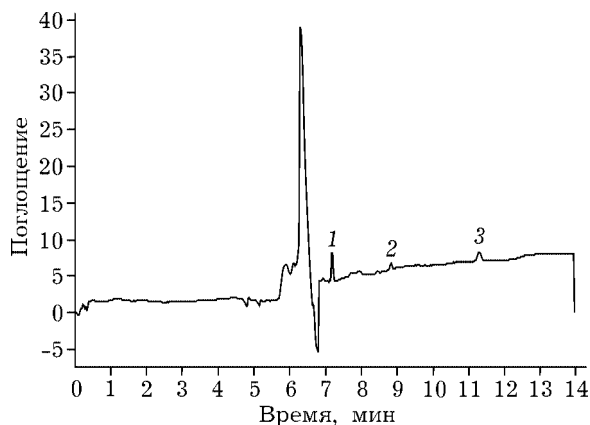


Рис. 7. Разделение химических форм мышьяка методом КЭФ с применением дериватизации *in situ* и электростекинга (электролит: 2.5 мМ Na_2MoO_4 , 5 мМ NaClO_4 , pH 3; электрокинетический ввод пробы из водного раствора: -25 кВ, 10 с; рабочее напряжение -16 кВ; $C_{\text{As}} = 0.01$ мг/л): 1 – арсенат-ион, 2 – ММА, 3 – ДМА.

к его разрушению под действием электрического поля в капилляре. Арсенит-ион определялся по разности концентраций арсената до и после окисления пробы бромной водой. При пневматическом вводе пробы калибровочные графики для всех форм линейны в диапазоне 0.1–20 мкг/мл, при электрокинетическом – в диапазоне 0.01–0.5 мкг/мл. Пределы обнаружения при пневматическом вводе пробы составили 0.06–0.12 мкг/мл. Существенного снижения пределов обнаружения удалось достичь при электрокинетическом вводе пробы (электростекинг) из водного раствора в течение 10 с под действием напряжения -25 кВ. В выбранных условиях пределы обнаружения химических форм мышьяка составили 0.005–0.01 мкг/мл. Электрофореграмма смеси ГПС химических форм мышьяка с содержанием каждой формы 0.01 мкг/мл представлена на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе выбраны, унифицированы и оптимизированы условия для одновременного образования гетерополимолибдатов с арсенат-, арсенит-, монометиларсенат- и диметиларсенит-ионами в

растворах. Показана возможность применения реакции образования ГПС для спектрофотометрического детектирования перечисленных выше форм мышьяка в сочетании с электрофоретическим разделением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 X. C. Le, *Environmental Chemistry of Arsenic*, in W. T. Frankenberger, Jr. (Ed.), Marcel Dekker, New York, 2002, Ch. 4, p. 96.
- 2 R. I. Ellis, N. G. Sundin, J. F. Tyson *et al.*, *Analyst*, 123, 8 (1998) 1697.
- 3 P. Bavazzano, A. Perico, K. Rosendahl, P. Apostoli, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, 7 (1996) 521.
- 4 M. B. Amran, F. Lagarde, M. Leroy, *J. F. Mikrochim. Acta*, 127, 3–4 (1997) 195.
- 5 Б. Е. Резник, Л. П. Цыганок, В. П. Стаценко, *ЖАХ*, 26, 8 (1971) 1576.
- 6 А. А. Немодрук, *Аналитическая химия элементов. Мышьяк*, Наука, Москва, 1976, с. 56.
- 7 R. A. Chalmers, A. G. Sinclair, *Anal. Chim. Acta*, 33, 4 (1965) 384.
- 8 A. Halasz, E. Pungor, *Talanta*, 18, 6 (1971) 569.
- 9 Е. П. Садофеева, Л. А. Кожанова, Г. Г. Шамовский, *ЖАХ*, 52, 7 (1997) 741.
- 10 P. Tomas, M. Carmen, T. Virginia, M. Jesus, *Anal. Chim. Acta*, 447, 1–2 (2001) 229.
- 11 M. Filowitz, R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, W. Shum, *Inorg. Chem.*, 18, 1 (1979) 93.
- 12 K. M. Barkigia, L. M. Rajković-Blazer, M. T. Pope *et al.*, *Ibid.*, 19, 9 (1980) 2531.
- 13 M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer-Verl., Berlin *etc.*, 1983, p. 118.
- 14 W. Kwak, L. M. Rajković, J. K. Stalick *et al.*, *Inorg. Chem.*, 15, 11 (1976) 2778.
- 15 Н. Я. Колли, А. П. Борисова, С. А. Моросанова, Н. А. Овчинникова, *ЖАХ*, 42, 9 (1987) 1621.
- 16 Н. Я. Колли, С. А. Моросанова, Н. Л. Трошина, *Координац. химия*, 12, 1 (1986) 78.
- 17 R. J. Meyer, *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, Berlin, 1935, Bd. 53, S. 361.
- 18 J. Martin-Frère, Y. Jeannin, F. Robert, J. Vaissermann, *Inorg. Chem.*, 30, 19 (1991) 3635.
- 19 К. Вейган, Г. Хильдетаг, *Методы эксперимента в органической химии*, Химия, Москва, 1968, с. 668.
- 20 P. Souchay, R. Contant, *Bull. Soc. Chim. France*, 1, 12 (1973) 3287.
- 21 L. Pettersson, *Acta Chem. Scand.*, A 29 (1975) 677.
- 22 L. Lyhamn, L. Pettersson, *Chemica Scripta*, 16 (1980) 52.
- 23 Н. Takahama, Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 3 (1983) 895.
- 24 A. Yagasaki, H. Takahama, Y. Sasaki, *Ibid.*, 60, 11 (1987) 3925.
- 25 J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin – Elmer, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992, p. 95.