



Индикация и идентификация опасных веществ

УДК 543:541

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19010

Сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения мышьяка в водах

Н. Б. Рожманова¹, Н. М. Сорокина¹, Т. И. Тихомирова¹✉

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова г. Москва, Россия, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Поступила в редакцию: 30.12.2020 г.; после доработки: 09.03.2021 г.; принята в печать: 15.03.2021 г.

Аннотация – Во многих странах исследователями была обнаружена четкая корреляция между заболеваемостью и содержанием в питьевой воде мышьяка, поэтому определение мышьяка в питьевой воде и продуктах питания является необходимой и актуальной задачей. Предложен сорбционно-рентгенофлуоресцентный метод определения мышьяка(V) в водах, основанный на образовании молибденомышьяковой гетерополикислоты, извлечении ее в виде ионного ассоциата с три-*n*-октиламином на парафинизированных целлюлозных фильтрах и последующем определении мышьяка методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на фильтрах. Установлена зависимость извлечения от природы и размера пор фильтров. Показано, что на формирование аналитического сигнала влияют природа ион-парного реагента и поверхностная плотность мышьяка на фильтре-концентраторе. Оптимизированы условия извлечения мышьяка(V). Предел обнаружения предложенного метода, рассчитанный по 3S-критерию составил 1 мкг, а с учетом концентрирования – 10 мкг/л, что существенно ниже предельно допустимой концентрации в водопроводной воде.

Ключевые слова: мышьяк, гетерополикислота, ионный ассоциат, фильтр, рентгенофлуоресцентная спектроскопия.

Indication and identification of hazardous substances

UDC543:541

DOI: 10.25514/CHS.2021.1.19010

Sorption-x-ray fluorescence method for the determination of arsenic in water

Nina B. Rozhmanova¹, Nadezhda M. Sorokina¹, Tatiana I. Tikhomirova¹✉

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Received: December 30, 2020; Revised: March 9, 2021; Accepted: March 15, 2021

Abstract – In many countries, researchers have found a clear correlation between the incidence and the content of arsenic in drinking water, therefore, the determination of arsenic in drinking water and food is a necessary and urgent task. A sorption-X-ray fluorescence method for the determination of arsenic (V) in waters based on the formation of molybdenum-arsenic heteropolyacid, its extraction in the form of an ionic associate with tri-*n*-octylamine on waxed

cellulose filters and subsequent determination of arsenic by X-ray fluorescence spectroscopy is proposed. The dependence of the extraction on the nature and pore size of the filters has been established. It is shown that the formation of the analytical signal is influenced by the nature of the ion-pair reagent and the surface density of arsenic on the concentrator filter. The conditions for the extraction of arsenic (V) have been optimized. The detection limit of the proposed method, calculated according to the 3S criterion, was 1 μg , and taking into account the concentration – 10 $\mu\text{g/L}$, which is significantly lower than the maximum permissible concentration in tap water.

Key words: arsenic, heteropolyacid, ion associate, filter, x-ray fluorescence spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Мышьяк и его соединения способны оказывать на человеческий организм сильное токсическое действие. Они попадают в водоемы в результате вымывания различных горных пород, а также со стоками промышленных предприятий и сельскохозяйственных угодий.

Четкая корреляция между заболеваемостью и содержанием в питьевой воде мышьяка была обнаружена во многих странах [1]. Вот почему определение мышьяка в среде обитания человека, и, в частности, в питьевой воде, продуктах питания, являются необходимой и актуальной задачей.

В России для природных вод установлены следующие значения ПДК по мышьяку: 50 мкг/л для водных объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения и 10 мкг/л – для вод рыбохозяйственного назначения [2]. Отечественные и международные стандарты на методы определения мышьяка в водах основаны, в основном, на восстановлении всех форм мышьяка до высокотоксичного гидрида мышьяка [3]. Высокочувствительные методы ICP-AES [4] или ICP-MS [5] предполагают применение дорогостоящего оборудования и квалифицированного персонала.

Многие физико-химические методы определения мышьяка требуют предварительной стадии концентрирования, позволяющей как снизить предел обнаружения, так и провести стадию пробоподготовки, в результате которой улучшаются метрологические характеристики метода.

Наиболее распространенной формой, в виде которой концентрируют и определяют мышьяк(V) является молибденомышьяковая (ММК) гетерополикислота [6]. Однако, такие элементы как кремний и фосфор также образуют гетерополикислоты (ГПК) практически в тех же условиях, причем, как правило, в объектах их содержание превышает содержание мышьяка во много раз. Поэтому для определения целесообразно использовать селективные методы анализа – высокоэффективную жидкостную хроматографию и рентгенофлуоресцентную (РФ) спектроскопию. Однако эти методы имеют низкую чувствительность определения, требуется предварительное концентрирование. При использовании для концентрирования ГПК жидкостной экстракции процедура анализа довольно трудоемка и длительна во времени [7]. К тому же, по основным параметрам: невысокие значения коэффициентов концентрирования, трудность автоматизации процесса, работа с токсичными

органическими растворителями, жидкостная экстракция уступает другому способу концентрирования – сорбционному.

Сорбционное извлечение проводят, в том числе, в виде гидрофобных ионных ассоциатов ММК на фильтрах. Фильтры затем растворяют в подходящем растворителе и определяют мышьяк методом атомно-абсорбционной спектроскопии [8]. Более технологично определять мышьяк без растворения фильтра непосредственно на его поверхности методом РФ-спектроскопии.

В РФ-спектроскопии предел обнаружения зачастую зависит от выбора основы образца излучателя – матрицы. Уменьшить влияние матричных компонентов позволяет простой прием – анализ в тонком слое на фильтрах. Предварительное концентрирование элементов на фильтрах позволяет достигать высоких коэффициентов концентрирования ($>10^4$), а использование фильтров-концентратов в качестве образцов излучателей обеспечивает существенное снижение пределов обнаружения элементов за счет сочетания предварительного концентрирования и определения в тонком слое [9].

Целью данной работы являлась оптимизация условий сорбционного извлечения ионных ассоциатов ММК с ион-парным реагентом в зависимости от природы фильтра, природы и концентрации ион-парного реагента, а также изучение зависимости формирования аналитического сигнала от распределения мышьяка в фильтре-излучателе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали раствор арсената натрия (х.ч.) ($2 \cdot 10^{-4}$ М), 10%-ный раствор молибдата аммония (х.ч.), растворы соляной и серной кислот, раствор ($5 \cdot 10^{-3}$ М) три-*n*-октиламина (ТОА) в этаноле.

Для концентрирования ММК использовали бумажные фильтры «синяя лента».

Мышьяк на фильтрах определяли с помощью сканирующего рентгеновского кристалл-дифракционного спектрометра «Спектроскан-01» (Россия) с маломощной возбуждающей рентгеновской трубкой БС-1 с родиевым анодом, диаметр облучаемой зоны образца составлял 10 мм. Определение проводили по $K\alpha$ линии мышьяка при 0,1176 нм.

Для проведения сорбции в динамическом режиме использовали перистальтический насос «ZALIMP» (Польша).

Методика получения ММК в растворе

В колбы емкостью 25,0 мл вводили растворы, содержащие от 5–50 мкг мышьяка, 2,5 мл 4,5 М раствора азотной кислоты, добавляли 1 мл раствора молибдата аммония. Полученный раствор разбавляли водой до 25 мл водой, выдерживали в течение 15 мин.

Методика сорбции ММК на фильтры

В полученный раствор ММК добавляли 1 мл раствора ТОА и пропускали через фильтр, помещенный в шприцевую насадку (ячейку) со скоростью

2 мл/мин. Затем фильтр высушивали на воздухе и измеряли интенсивность РФ-излучения непосредственно на фильтре.

Содержание мышьяка определяли по градуировочному графику (зависимость интенсивности рентгенофлуоресцентного излучения от содержания элемента на фильтре), построенному с использованием стандартных образцов, полученных накапыванием стандартного раствора арсената натрия на фильтры того же диаметра.

Уравнение градуировочного графика: $Y = (23 \pm 1) X$, где X – количество мышьяка, мкг, Y – скорость счета, имп/сек.

Методика определения мышьяка на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов ММК с три-н-октиламином.

Для определения мышьяка в образце воды колбу емкостью 100 мл вносили 3 мл раствора молибдата аммония, 10 мл раствора азотной кислоты и 83 мл водопроводной воды. Раствор перемешивали и через 15 мин вносили 4 мл раствора три-н-октиламина (ТОА). Затем раствор пропускают через фильтр со скоростью 3 мл/мин, фильтр высушивают на воздухе и измеряют интенсивность РФ-сигнала. Количество мышьяка определяли по градуировочному графику.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Извлечение ММК на фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов с азотсодержащими основаниями включает в себя стадию образования ГПК, а затем стадию образования гидрофобного ионного ассоциата. Образование ММК хорошо изучено, в то время как образование ионного ассоциата и условия его количественного извлечения на фильтрах различной природы требуют дополнительного изучения и оптимизации.

Из литературы известно, что на образование ММК существенно влияют концентрация минеральной кислоты и молибдат-ионов [10]. На сорбцию ионного ассоциата эти факторы также могут оказывать влияние. Для установления оптимальных условий извлечения был применен прием построения зон, в котором одновременно учитывается влияние этих двух факторов. Установлено, что для оптимальной сорбции ММК на фильтрах концентрации исходных веществ должны лежать в следующих диапазонах: для молибдена $1,3 \cdot 10^{-2} - 1,8 \cdot 10^{-2}$ М и азотной кислоты – 0,2–0,4 М.

Выбор фильтра

При извлечении гидрофобных ионных ассоциатов ММК на начальном этапе были взяты целлюлозные фильтры. Однако увеличение объема пробы выше 25 мл и скорости пропускания выше 2 мл/мин приводит к уменьшению степени извлечения, а при содержании мышьяка меньше 5 мкг в 25 мл раствора степень извлечения практически равна нулю, что, по-видимому, связано с недостаточной гидрофобностью фильтра. Ионные ассоциаты ММК с азотсодержащими основаниями, содержащими в своей структуре большие гидрофобные группировки, будут эффективнее извлекаться на фильтрах с более гидрофобной поверхностью за счет неспецифических взаимодействий.

Для извлечения гидрофобных ионных ассоциатов ММК были взяты следующие фильтры: целлюлозные фильтры, а также мембранные фильтры из политетрафторэтилена (ПТФЭ) с диаметром пор 0,2 и 0,45 мкм и капролактама с диаметром пор 0,2 мкм. Для повышения гидрофобности целлюлозных фильтров их обрабатывали 1–5% раствором парафина в толуоле.

Наиболее полно ионные ассоциаты ММК с три-*n*-октиламином извлекаются на целлюлозных фильтрах, обработанных 2,5% раствором парафина (содержание парафина на фильтре составило $3 \pm 0,5\%$ масс.) и политетрафторэтиленовых фильтрах с диаметром пор 0,2 мкм.

Таким образом, эффективность извлечения зависит как от размера пор, так и природы фильтра. Целлюлозные фильтры извлекают хуже, чем фильтры, обработанные парафином, а при одном и том же диаметре пор фильтра извлечение на капролактамовых фильтрах хуже, чем на ПТФЭ фильтрах.

Можно предположить, что извлечение происходит как за счет фильтрации, так и гидрофобных взаимодействий с поверхностью фильтра.

Средний размер частиц золя ММК, установленный методом фотонной корреляционной спектроскопии, равен 280 нм. Соответственно, частицы такого размера не могут количественно извлекаться по фильтрационному механизму на фильтрах с размером пор более 0,3 мкм.

Следовательно, в нашем случае можно предположить так называемый «адсорбционно-фильтрационный» механизм извлечения ионного ассоциата ММК.

В дальнейшем были использованы парафинизированные целлюлозные фильтры, на которых ММК извлекалась количественно из объема пробы (V) 100 мл и скорости пропускания раствора (γ) 3 мл/мин (рис. 1).

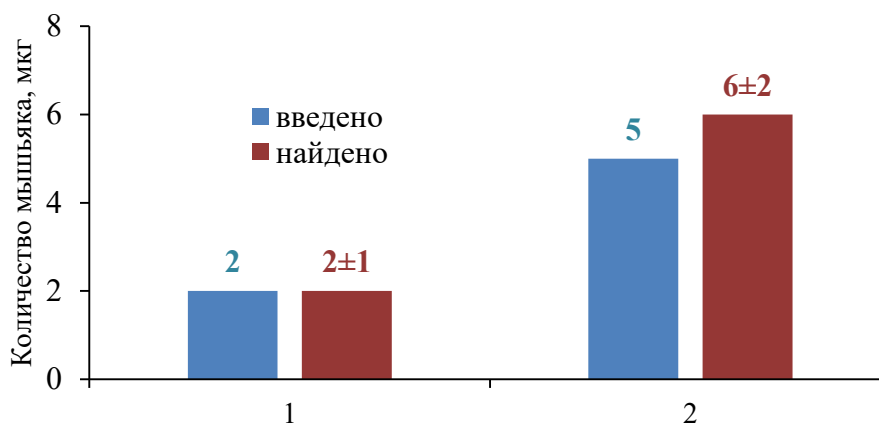


Рис. 1. Определение мышьяка(V) сорбционно-РФ-методом с использованием парафинизированных целлюлозных фильтров ($V = 100$ мл, $\gamma = 3$ мл/мин ($n=4$, $P=0,95$)).

Fig. 1. Determination of arsenic (V) by sorption-RF method using paraffinized cellulose filters ($V = 100$ ml, $\gamma = 3$ ml / min ($n=4$, $P=0,95$)).

Выбор ион-парного реагента.

Исследовалось извлечение ММК на фильтрах в виде ионных ассоциатов с три-*n*-октиламином (ТОА), хлоридом бензилдиметилтетрадециламмония (БДТ), хлоридом цетилпиридиния (ЦП). Максимальная интенсивность аналитического

сигнала наблюдается при использовании ТОА (рис. 2). Более низкую интенсивность аналитического сигнала в случае БДТ и ЦП, по-видимому, можно объяснить тем, что при использовании четвертичных аммониевых оснований образуются объемные хлопьевидные осадки ионных ассоциатов, в результате чего появляется “толстый” слой соединений на фильтре, и аналитический сигнал снижается из-за поглощения и рассеивания первичного и флуоресцентного излучения. При увеличении концентрации ТОА от $1 \cdot 10^{-4}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ М аналитический сигнал возрастает и затем остается постоянным. Таким образом, для дальнейшей работы был выбран ТОА.

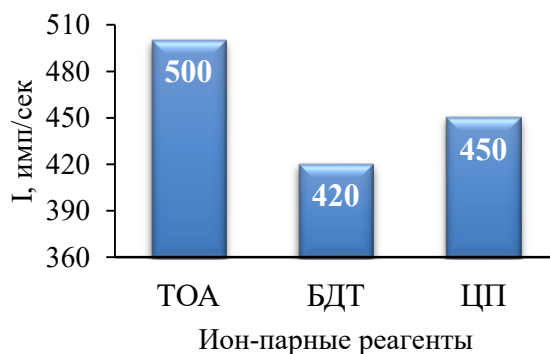


Рис. 2. Интенсивность аналитического сигнала мышьяка (I, имп/сек) при извлечении ионных ассоциатов ММК с различными ион-парными реагентами (содержание As =20 мкг).

Fig. 2. Intensity of arsenic analytical signal (I, imp/sec) during extraction of MMA ion associates with various ion-pair reagents (As amount =20 μ g).

Влияние фосфора и кремния на сорбционно-РФ определение мышьяка

Присутствие фосфора и кремния не влияет на определение мышьяка методом РФ-спектроскопии, однако способность этих элементов образовывать ГПС может влиять на сорбционное извлечение ММК. Данные по зависимости степени извлечения ММК от концентраций этих элементов, введенных в виде фосфат- и силикат-ионов, представлены на рисунках 3 и 4.



Рис. 3. Влияние фосфора на РФ-определение мышьяка(V); (V=25 мл, n=4, P=0,95, C_{As}=30 мкг).

Fig. 3. Effect of phosphorus on RF-determination of arsenic (V) (V=25 ml, n=4, P=0.95, C_{As}=30 μ g).

Из представленных данных следует, что значительные количества фосфора и кремния не влияют на сорбцию и последующее определение мышьяка.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации мышьяка

В оптимальных условиях извлечения ионного ассоциата ММК на фильтры построена зависимость интенсивности РФ-излучения от содержания мышьяка в растворе. Линейность графика соблюдается в интервале 2–100 мкг при извлечении ММК из 25 мл раствора.



Рис. 4. Влияние кремния на РФ-определение мышьяка(V); (V=25 мл, n=4, P=0,95, содержание As=30 мкг)

Fig 4. Effect of silicon on RF - determination of arsenic (V) (V=25 ml, n=4, P=0.95, amount of As =30 µg)

Следует отметить, что обнаружено завышение результатов интенсивности аналитического сигнала для образцов сравнения, приготовленных сорбционным способом по сравнению с методом накапывания. Подобное явление описано в литературе [12]. Авторы предполагают различное распределение мышьяка по объему фильтра. При накапывании мышьяк равномерно распределяется по всему объему фильтра, при сорбционном извлечении ММК весь мышьяк находится на поверхности – в верхних слоях фильтра.

В пользу этого утверждения, говорит тот факт, что интенсивность РФ-излучения с обратных сторон фильтров, полученных накапыванием раствора арсената натрия, практически не менялась, в то время как интенсивность фильтров-излучателей, полученных сорбционным способом уменьшалась в несколько раз. В этом случае аналитический сигнал определяется не содержанием элемента, а его поверхностной плотностью [13].

Определение мышьяка на целлюлозных фильтрах в виде гидрофобных ионных ассоциатов ММК с ТОА

Результаты определения мышьяка в образце воды представлены в таблице 5. Правильность определения подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 5. Результаты сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения мышьяка(V) в водопроводной воде (n=4, P=0.95)

Table 5. Results of sorption-X-ray fluorescence determination of arsenic (V) in tap water (n=4, P=0.95)

Введено As(V), мкг	Найдено As(V), мкг	Относительное стандартное отклонение, s_r
0	1 ± 1	0,6
2,0	3 ± 1	0,3
5,0	6 ± 2	0,2

Предел обнаружения, рассчитанный по 3S-критерию, составил 1 мкг, а с учетом концентрирования – 10 мкг/л, что существенно ниже предельно допустимой концентрации в водопроводной воде.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, для разработки сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения мышьяка оптимизированы условия извлечения мышьяка(V) в виде ионного ассоциата молибденомышьяковой кислоты на фильтры. Установлена зависимость извлечения от природы и размера пор фильтров. Показано, что на формирование аналитического сигнала влияют природа ион-парного реагента и поверхностная плотность мышьяка на фильтре-концентраторе.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Argos M., Kalra T., Rathouz P.J., Chen Y., Pierce B., Parvez F., et al. (2010). Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet*, 376(9737), 205–302. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(10\)60481-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(10)60481-3).
2. Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. 2001г.
3. ГОСТ 4152-89 Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации мышьяка.
4. ГОСТ 31870-2012 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
5. Осипов К., Серегина И.Ф., Большов М.А. (2016). Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой в анализе биологических проб и фармацевтических препаратов. *Успехи химии*. 85(4), 335–355. <https://doi.org/10.1070/RCR4583>
6. Шевченко Д. С., Баянов В. А., Рахимова О.В. (2016). Применение гетерополисоединений в фотометрических методах анализа. *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*. 8. 92–97.

7. Шаяхметова Н.М., Стефанов А.В., Тихомирова Т.И., Лобанов Ф.И., Макаров Н. В. (1993) Экстракция молибденомышьяковой кислоты триоктиламином в расплаве стеариновой кислоты и экстракционно-рентгенофлуоресцентное определение мышьяка. *Журнал аналитической химии*, 48(11), 55–62.
8. Hata N., Kasahara I., Taguchi S., Goto K. (1989). Determination of Arsenic by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Pre-concentration on an Acid-soluble Membrane Filter as Arsenomolybdate in the Presence of a Quaternary Ammonium Salt. *Analyst.*, 114, 1255–1258.
9. Статкус М.А., Гордеева В.П., Майорова Е.Н., Крекнин Ю.С., Цизин Г.И. (2004). Формирование аналитического сигнала при рентгенофлуоресцентном определении элементов на фильтрах. *Заводская лаборатория*, 70(3), 3–9.
10. Моросанова С.А., Пронина Н.Б. (1981). Исследование образования и устойчивости 12-молибдено-мышьяковой кислоты в водном растворе. *Журнал неорганической химии*, 26(2), 400–403.
11. Кулагина Н.В Сорокина Н.М., Фадеева В.И., Золотов Ю.А. (1994). Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение мышьяка в водах *Вестник МГУ. сер.2. химия*, 35(2), 167–173.
12. Калинин Б.Д., Плотников Р.И. (1998). Рентгенофлуоресцентный анализ следов вещества. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*, 64 (2), 16–24.

References:

1. Argos M, Kalra T, Rathouz PJ, Chen Y, Pierce B, Parvez F, et al. (2010). Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): a prospective cohort study. *The Lancet*. 376(9737), 205–302. [https://doi.org/10.1016/S0140-6736\(10\)60481-3](https://doi.org/10.1016/S0140-6736(10)60481-3)
2. Sanitary and epidemiological rules and regulations of SanPiN 2.1.4.1074-01. Drinking water. 2001. (in Russ.).
3. GOST (State Standard) 4152-89 Drinking water. Method for determining the mass concentration of arsenic. (in Russ.).
4. GOST (State Standard) 31870-2012 Drinking water. Determination of the content of elements by atomic spectrometry. (in Russ.).
5. Osipov K., Seregina I.F., Bol'shov M.A. (2016). Inductively coupled plasma mass spectrometry in the analysis of biological samples and pharmaceutical drugs. *Russian Chemical Reviews*, 85(4), 335–355. <https://doi.org/10.1070/RCR4583>
6. Shevchenko D.S., Bayanov, V.A., Rakhimova O.V. (2016) Application of heteropolycompounds in photometric methods of analysis. *Izvestiya SPbGETU "LETI"*, 8, 92–97. (in Russ.).
7. Shayakhmetova N. M., Stefanov A.V., Tikhomirova T. I., Lobanov F. I., Makarov N. V. (1993). Extraction of molybdenum-arsenic acid by trioctylamine in a stearic acid melt and extraction-X-ray fluorescence determination of arsenic. *Journal of Analytical Chemistry*, 48(11). 1258–1264.
8. Hata N., Kasahara I., Taguchi S., Goto K. (1989). Determination of Arsenic by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry After Pre-concentration on an Acid-soluble Membrane Filter as Arsenomolybdate in the Presence of a Quaternary Ammonium Salt. *Analyst*, 114, 1255–1258.
9. Statkus M. A., Gordeeva V. P., Mayorova E. N., Krekнин Yu. S., Tsysin G. I. (2004). Formation of an analytical signal in X-ray fluorescence determination of elements on filters. *Factory laboratory*, 70(3), 3–9. (in Russ.).
10. Morosanova S. A., Pronina N. B. (1981). Investigation of the formation and stability of 12-molybdenum-arsenic acid in an aqueous solution. *Journal of Neorganical Chemistry*, 26(2). 400–403. (in Russ.).

11. Kulagina N. V. Sorokina N. M., Fadeeva V. I., Zolotov Yu. A.(1994). Sorption-X-ray fluorescence determination of arsenic in waters. *Moscow University Chemistry Bulletin Seriya 2. Chemistry*.35(2).167–173. (in Russ.).
12. Kalinin B. D., Plotnikov R. I. (1998). X-ray fluorescence analysis traces of the substance. *Factory laboratory. Diagnostics of materials*, 64, 16–24. (in Russ.).