

На правах рукописи

Л. Власкина

ВЛАСКИНА ЛЮБОВЬ ДЕМЬЯНОВНА

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЫШЬЯКА
НА ЗОЛОТО – ГРАФИТОВЫХ ЭЛЕКТРОДАХ**

02.00.02. – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Томск – 2008

Работа выполнена на кафедре физической и аналитической химии Томского
политехнического университета

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ доктор химических наук, профессор
Мокроусов Геннадий Михайлович

кандидат химических наук, доцент
Мордвинова Нина Михайловна

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ФГУ «Томский научно-исследовательский
институт курортологии и физиотерапии»

Защита диссертации состоится " " декабря 2008 г. в 16.30 на заседании совета
по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при Томском
политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического
университета по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан " " ноября 2008 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций Д 212.269.04,
кандидат химических наук, доцент

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы.

Мышьяк согласно СанПиН 2.1.4.1074-01 является элементом 2-го класса опасности. Вследствие значительной токсичности мышьяка в настоящее время наблюдается тенденция к снижению его ПДК в хозяйственно-питьевом водоснабжении от 0,05 до 0,01 мг/дм³.

Мышьяк широко распространен в рудах разнообразных месторождений, особенно сульфидных (FeAsS, AsS и As₂S₃), которые в зоне окисления неустойчивы и разлагаются в результате различных процессов. Эти процессы определяют повышенную концентрацию мышьяка в подземных и поверхностных водах месторождений. По содержанию мышьяка в природных водах в сочетании с рядом других элементов можно делать предварительные прогнозы о залежах золотых, ртутных, сульфидных, мышьяковых и полиметаллических руд.

В связи со значительной токсичностью мышьяка и, в последнее время, повышенным интересом к гидрогеохимическим методам поиска полезных ископаемых, увеличиваются требования к чувствительности и точности как уже имеющихся, так и разрабатываемых методов определения мышьяка.

Для преодоления проблем, связанных с контролем мышьяка в природных водах, широко используется метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ), обладающий высокой чувствительностью, простотой и доступностью аппаратуры. Чувствительность и точность определения мышьяка (III) методом ИВ в большей степени определяется типом индикаторного электрода.

Известно, что применение золотосодержащих электродов для определения мышьяка (III) методом ИВ дает наилучшие результаты в аналитической практике. Наряду с этим, в литературе практически отсутствуют сведения о причинах такого явления. Исследования, проведенные различными авторами и представленные в литературе, малочисленны, противоречивы и не дают в полной мере основательного объяснения этому факту. Детальное изучение вопроса, касающегося электрохимического поведения мышьяка, позволит решить проблемы оптимизации величины аналитического сигнала мышьяка. Следствием решения этой проблемы будет увеличение чувствительности и точности некоторых методик инверсионно-вольтамперометрического определения мышьяка в различных природных объектах. Поэтому изучение электрохимического поведения мышьяка на поверхности электрода, модифицированного золотом, является актуальной проблемой современной аналитической химии.

Целью настоящей работы было выявить роль золота при электроконцентрировании мышьяка (III) на модифицированных золотом углеродсодержащих электродах, выбрать оптимальные условия электрохимического концентрирования мышьяка (III) и оценить его распространенность в природных водах Западной Сибири.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Изучить различные типы углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом и другими благородными металлами с целью сравнения чувствительности определения мышьяка и стабильности работы этих электродов при определении мышьяка (III) методом ИВ.
2. Выявить особенности электрохимического концентрирования мышьяка (III) на углеродсодержащих электродах, модифицированных золотом.
3. Исследовать влияние кислотности фона и потенциала электроконцентрирования на процесс электроконцентрирования мышьяка (III) и выбрать оптимальные условия для его определения методом ИВ с использованием золото-углеродсодержащего электрода (ЗУЭ).
4. Изучить влияние степени минерализации, pH и химического состава природных вод на содержание мышьяка в водах некоторых районов юго-востока Западной Сибири.

Научная новизна.

1. Впервые исследована стабильность работы ЗУЭ при определении мышьяка (III) методом ИВ. Показано, что стабильность работы электрода зависит от толщины пленки золота на его поверхности.
2. Впервые дано научное объяснение роли золота при электроконцентрировании мышьяка (III) на поверхность электродов, модифицированных золотом.
3. Изучено влияние кислотности фонового электролита и потенциала электролиза на процесс электроконцентрирования мышьяка (III) на поверхность ЗУЭ и выбраны оптимальные условия его определения методом ИВ при содержаниях мышьяка меньше ПДК ($0,2 \dots 7 \text{ мкг/дм}^3$).
4. С помощью вольтамперометрических анализаторов типа ТА впервые проведены определения мышьяка (III) на уровне микроконцентраций и дан анализ содержаний мышьяка в различных по минерализации и pH природных поверхностных и подземных водах некоторых районов юго-востока Западной Сибири.

Практическая значимость.

Рекомендованы оптимальные условия создания пленки золота на поверхности углеродсодержащего электрода для определения микроколичеств мышьяка методом ИВ: потенциал электроосаждения, толщина пленки золота, условия ее получения, наличие перемешивания, режим нанесения и др., позволяющие получать стабильный аналитический сигнал на одном электроде в течение не менее 10 дней работы электрода. Методика определения мышьяка на этом электроде используется в аккредитованной на компетентность и независимость проблемной научно-исследовательской лаборатории (ПНИЛ) гидрогеохимии учебно-научно-производственного центра (УНПЦ) «Вода» при Институте геологии и нефтегазового дела (ИГНД) Томского политехнического университета (ТПУ) и позволяет определять содержание мышьяка (III) на уровне кларковых содержаний в водах различной минерализации. С использованием данной методики проанализировано более 800 проб природных вод, различающихся по составу.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования стабильности работы различных типов углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом, при определении мышьяка (III) методом ИВ.
2. Возможный механизм электроконцентрирования мышьяка (III) на поверхность электродов, модифицированных золотом, при отрицательных потенциалах электроконцентрирования.
3. Оптимальные условия электроконцентрирования мышьяка на ЗУЭ при его определении методом ИВ.
4. Результаты определения и результаты анализа данных по содержанию мышьяка в различных по минерализации и pH природных поверхностных и подземных водах юго-востока Западной Сибири.

Апробация работы. Основные результаты работы в период выполнения докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях и симпозиумах: Международном научном симпозиуме студентов, аспирантов и молодых ученых им. академика М. А. Усова «Проблемы геологии и освоения недр» (Томск, 2006, 2007, 2008), Международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2006), Международной экологической конференции "Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ" (Новосибирск, 2006, 2007), Международной научной школе-конференции студентов и молодых ученых "Экология Южной Сибири и сопредельных территорий" (Абакан, 2006), Региональной научно-практической конференции «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве», посвященной 70-летию со дня рождения А. А. Каплина. (Томск, 2007), Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2007, 2008), VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008», (Уфа, 2008), Всероссийской конференции "Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии", (Барнаул, 2008), II Международном форуме «Аналитика и Аналитики», (Воронеж, 2008). VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», (Томск 2008).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 14 работ, в том числе 3 статьи, 11 тезисов докладов.

Автор признателен и глубоко благодарен своему научному руководителю д.х.н., профессору Нине Александровне Колпаковой за внимание и высокую требовательность к работе. Сердечную благодарность автор выражает своему второму научному руководителю к.х.н. Носковой Галине Николаевне, направлявшей ход исследований и оказывавшей постоянное внимание и действенную помощь в работе. За внимание и требовательность к работе автор признателен к.г.-м.н., директору УНПЦ «Вода» Юлии Григорьевне Копыловой и к.г.-м.н., зав. лаб. УНПЦ «Вода» Хвощевской Альбине Анатольевне. При работе над диссертацией автор пользовался советами и консультациями сотрудников НПП «Томьаналит» А.В. Заичко, Е. Е. Елесовой, к.х.н. Э. А. Захаровой. Работа выполнялась при поддержке коллег химиков – аналитиков А. Н. Ефимовой, Р. Ф. Зарубиной, Н. И. Шердаковой, В. А. Шушариной. Автор благодарен

названным и другим сотрудникам, оказавшим различную помощь в выполнении данной работы.

Структура диссертации.

Работа изложена на 104 страницах, иллюстрирована 26 рисунками и содержит 13 таблиц. Диссертация состоит из введения и четырех глав, включая литературный обзор. Список цитируемой литературы содержит 205 библиографических названий работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы, определены цели и задачи исследования.

В **первой главе** представлены общие сведения о мышьяке, а также дан обзор литературы, в котором показаны аналитические возможности современных физико-химических методов определения данного элемента в различных объектах. Рассмотрены особенности определения мышьяка (III) вольтамперометрическими методами, формы нахождения мышьяка в природных водах.

Во **второй главе** описывается аппаратура, реактивы, электроды и методика проведения экспериментов.

Третья глава посвящена изучению процессов электроконцентрирования мышьяка на углеродсодержащих электродах, модифицированных золотом. Проведены исследования по оценке стабильности работы электродов и воспроизводимости результатов определения мышьяка (III) на различных типах углеродсодержащих электродах, модифицированных золотом. В качестве таких электродов были использованы: углеродсодержащие электроды (УЭ), углеситаловые электроды (УСЭ), стеклоуглеродные электроды (СУЭ) и графитовые электроды (ГЭ). Основной характеристикой работы электрода мы выбрали толщину пленки золота и время стабильной работы электрода. Усредненные результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Как видно из таблиц, модифицирование углеродсодержащего электрода золотом оказывает большое влияние на минимально определяемую концентрацию мышьяка (III) и воспроизводимость результатов ИВ-определений. Более низкие содержания можно определять при использовании ЗУЭ. Оптимальным является ЗУЭ с золотой пленкой, накопленной в течение 30 с из раствора $1000 \text{ мг/дм}^3 \text{ AuCl}_4^-$. Работа на этом электроде в течение 10 дней почти не изменяет аналитический сигнал мышьяка. Эти же электроды позволяют регистрировать аналитический сигнал мышьяка с воспроизводимостью 1,2-2,0 %.

Изучено влияние состава фонового электролита на аналитический сигнал мышьяка. Мышьяк (III) восстанавливается при катодных потенциалах до мышьяка (0) на всех изученных нами фонах.

Катодные вольтамперные кривые этого процесса зафиксировать не удастся, так как они перекрываются процессами электровосстановления водорода как в кислых, так и в щелочных электролитах. Поэтому катодные зависимости тока пика мышьяка (III) от его концентрации, потенциала накопления и времени

электролиза изучены путем анализа анодных вольтамперных кривых. Для этого площадь под анодным пиком мышьяка делилась на время электроконцентрирования осадка.

Таблица 1

Минимально определяемая концентрация мышьяка на различных типах углеродсодержащих электродов, модифицированных золотом при $P=0,95$ [$C_{AuCl_4^-}=1000$ мг/дм³]

Электрод	Время электронакопления золотой пленки, с	$C_{мин} \cdot 10^5$, мг/дм ³					
		1-ое измерение	10-ое измерение	2-ой день работы	4-ый день работы	6-ой день работы	10-ый день работы
ЗУЭ	15	1,8	2,5	2,9	3,6	4,8	12
	30	2,0	2,2	2,2	2,3	2,4	2,4
	60	2,0	2,4	3,8	4,6	5,2	5,6
ЗУСЭ	15	1,6	2,1	4,1	7,2	29	Пик As не регистрируется
	30	2,2	2,5	3,4	5,5	24	
	60	2,6	3,9	7,2	11	42	
ЗСУЭ	15	1,7	2,2	4,6	10	58	
	30	3,2	3,9	4,4	8,2	50	
	60	4,0	4,6	5,8	13	78	
ЗГЭ	15	1,9	2,8	7,4	22	110	
	30	2,3	2,7	5,6	18	105	
	60	2,9	4,5	9,5	32	224	

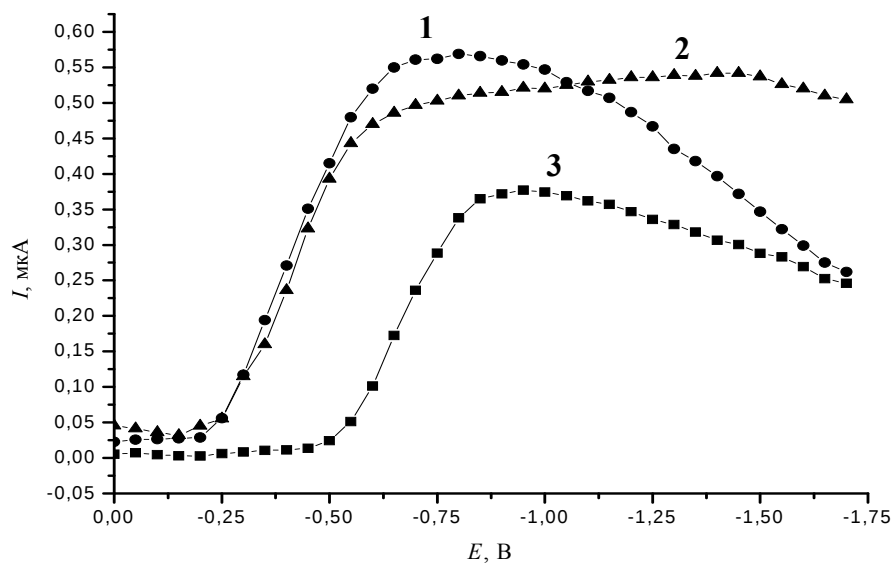
Таблица 2

Показатель воспроизводимости аналитического сигнала мышьяка на различных типах электродов, модифицированных золотом ($n=27$; $P=0,95$). [$C_{AuCl_4^-}=1000$ мг/дм³]

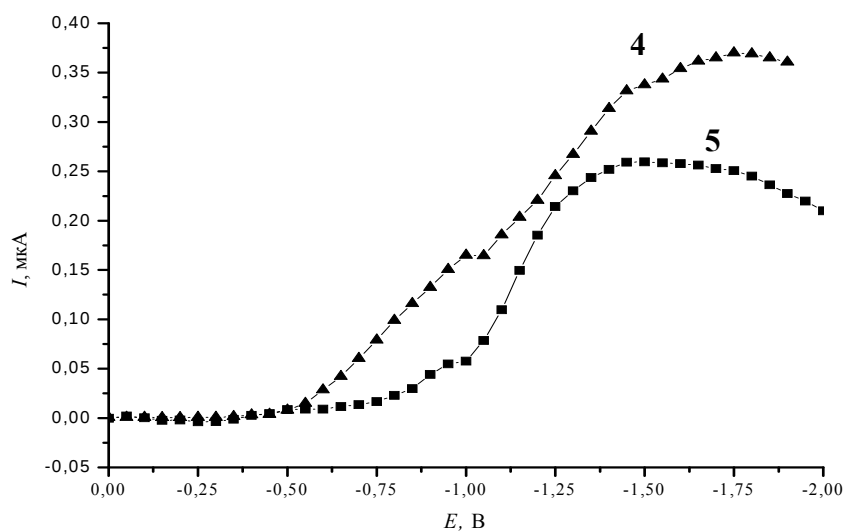
Электрод	Время электронакопления золотой пленки, с	σ_R , %					
		1-ое измерение	10-ое измерение	2-ой день работы	4-ый день работы	6-ой день работы	10-ый день работы
ЗУЭ	15	2,4	1,8	2,8	4,1	6,0	7,7
	30	1,6	1,2	1,3	1,5	1,7	2,0
	60	4,2	4,4	5,5	5,8	6,5	8,2
ЗУСЭ	15	15	17	21	32	45	Пик As не регистрируется
	30	11	12	16	24	33	
	60	18	20	25	34	51	
ЗСУЭ	15	15	19	23	29	46	
	30	12	16	20	26	34	
	60	17	22	23	36	58	
ЗГЭ	15	21	24	26	33	58	
	30	15	21	23	31	50	
	60	24	27	30	41	66	

На рис. 1 приведены зависимости тока анодного пика электроокисления осадка мышьяка от потенциала его электроконцентрирования на различных

фоновых электролитах¹. Из рис. 1 видно, что чем меньше рН фонового электролита, тем большее количество мышьяка осаждается на ЗУЭ в области потенциалов предельного тока электроконцентрирования.



а



б

Рис. 1. Зависимость токов анодных пиков электроокисления осадков мышьяка с поверхности золото-углеродсодержащего электрода (ЗУЭ) от потенциала электролиза. Условия опытов: $C_{\text{AsO}_2} = 0,005 \text{ мг/дм}^3$; $t_3 = 20 \text{ с}$; а) 1 – HCl ; 2 – HNO_3 ; 3 – трилон Б; б) 4 – K_2SO_4 ; 5 – Na_2SO_3 .

Как видно из рис. 1, для всех исследуемых фонов при потенциалах, более положительных, чем минус 0,25 В, существенного выделения мышьяка не

¹ В ходе эксперимента для зависимостей 1–4 кислород из раствора удалялся продувкой азотом; а для зависимости – 5 кислород из раствора удалялся химическим путем.

происходит. Так как стандартный равновесный потенциал электрода $E_{\text{AsO}_2^-/\text{As}}^0 = 0,0276$ В отн. х.с.э, то можно сделать вывод, что электроконцентрирование мышьяка (III) на ЗУЭ происходит с большим перенапряжением.

При увеличении потенциалов электроконцентрирования отрицательнее минус 1,0 В (для HCl, HNO₃, трилон Б) или отрицательнее минус 1,6 В (для фонов K₂SO₄ и Na₂SO₃) токи электроконцентрирования мышьяка (III) начинают уменьшаться. Согласно литературным данным, это может быть связано с блокировкой электрода восстанавливающимся водородом или за счет образования газообразного арсина, который не концентрируется на поверхности электрода, модифицированного пленкой золота.

Из рис. 1 также видно, что на кривой зависимости токов анодных пиков электроокисления осадков мышьяка от потенциала его электроконцентрирования наблюдаются две площадки предельного тока для фоновых электролитов K₂SO₄ и Na₂SO₃: при минус 0,9 В и минус 1,6 В.

В любых по кислотности электролитах максимальный ток электроконцентрирования мышьяка (III) наблюдается в области потенциалов интенсивной сорбции ионов H⁺ и выделения H₂. При этих потенциалах ионы водорода на поверхности электрода образуются за счет разложения воды или за счет ионов водорода, присутствующих в фоновом электролите.

Как видно из данных рис. 2 и 3, зависимости тока электроокисления мышьяка (III) от концентрации и времени электроконцентрирования при $E_3 = -1$ В (в кислых фонах) и $E_3 = -1,6$ В (в щелочных фонах) имеют вид, характерный для адсорбционных процессов.

Так как катодный процесс исследуется по анодным вольтамперным кривым, полученным при различных потенциалах электроконцентрирования, то следует учитывать возможность адсорбции деполяризатора. По диагностическим критериям адсорбционный «после пик» (или волна) может наблюдаться при восстановлении адсорбированной на электроде формы деполяризатора. Адсорбционный пик всегда больше диффузионного. Поэтому наличие двух площадок предельного тока на рис. 1б (зависимости 5 и 6) при восстановлении мышьяка (III) на поверхности ЗУЭ может быть обусловлено двумя разными формами деполяризатора, участвующего в электродном процессе: $\text{AsO}_{2\text{aq}}^-$ и $\text{AsO}_{2\text{aân}}^-$.

Из литературных данных известно, что лимитирующей стадией процесса электровосстановления AsO_2^- до As (0) является переход первого электрона, то есть процесс является полностью необратимым. Эффективный коэффициент переноса $\alpha z = 0,5$, ток обмена этого процесса равен $7,9 \cdot 10^{-8}$ А ($S = 0,1256$ см²).

Для полностью необратимого электродного процесса катодный ток (I_{na}) может быть рассчитан по уравнению Делакэ:

$$I_{na} = 2,99 \cdot 10^5 \cdot n \cdot \alpha^{1/2} \cdot S \cdot C_O^0 \cdot D_O^{1/2} \cdot W^{1/2}. \quad (1)$$

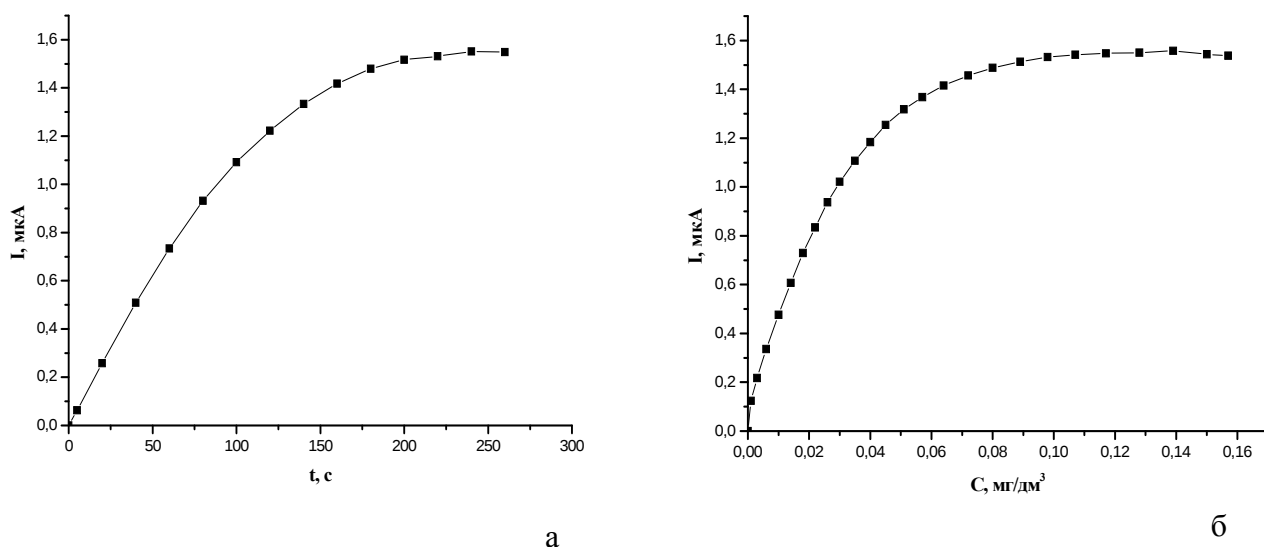


Рис. 2. Зависимости тока анодного пика мышьяка от времени электроконцентрирования (а) и концентрации ионов AsO_2^- (б). Условия опытов: фон – 0,4 моль/ dm^3 Na_2SO_3 ; $E_3 = -1,6$ В; а) $C_{AsO_2^-} = 0,005$ мг/ dm^3 ; б) $t_3 = 20$ с.

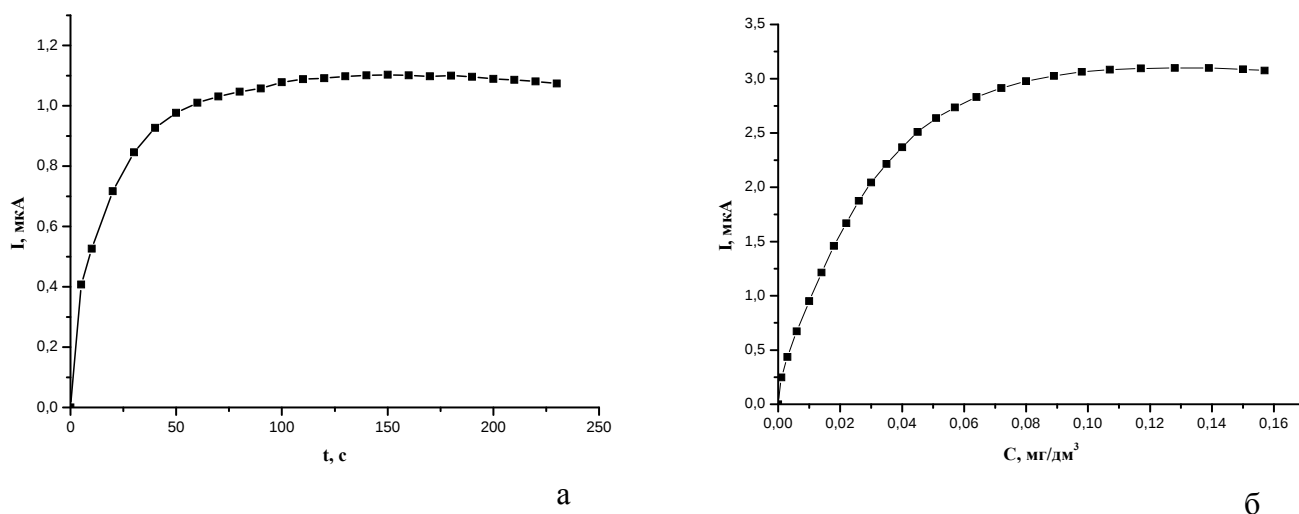


Рис. 3. Зависимости тока анодного пика мышьяка от времени электроконцентрирования (а) и концентрации ионов AsO_2^- (б) Условия опытов: фон – 0,03 моль/ dm^3 HNO_3 ; $E_3 = -1$ В; а) $C_{AsO_2^-} = 0,005$ мг/ dm^3 ; б) $t_3 = 20$ с.

В условиях нашего эксперимента катодный ток процесса электровосстановления AsO_2^- будет равен:

$$I_{na(\partial \hat{a} \hat{t} \partial)} = 2,99 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 0,5^{1/2} \cdot 0,03 \cdot 6,67 \cdot 10^{-11} \cdot (1,5 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot (180 \cdot 10^{-3})^{1/2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ А.}$$

Экспериментальный ток электровосстановления мышьяка (III) на ЗУЭ определен нами как отношение площади ($Q = 4 \cdot 10^{-7}$ Кл) под анодным пиком электроокисления мышьяка ко времени электроконцентрирования ($t_s = 20$ с):

$$I_{na(эксп)} = \frac{Q}{t_s} = \frac{4 \cdot 10^{-7}}{20} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ А},$$

$$\frac{I_{na(эксп)}}{I_{na(теор)}} = \frac{2 \cdot 10^{-8}}{2 \cdot 10^{-9}} = 10.$$

Сравнение рассчитанного и экспериментально определенного катодных токов показывает, что экспериментально наблюдаемый ток электроконцентрирования мышьяка (III) на ЗУЭ в 10 раз больше, чем катодный ток мышьяка (III), который должен наблюдаться. Такое явление возможно, если процесс электроконцентрирования мышьяка (III) на ЗУЭ осложнен адсорбцией деполяризатора на поверхности электрода. Согласно литературным данным, ток пика необратимого электродного процесса, осложненного адсорбцией деполяризатора, больше предельного диффузионного тока, не осложненного адсорбцией деполяризатора:

$$I_{i,i}^{d,ad} = 4,6(\alpha Z_{\alpha})^{1/2} W \frac{\tilde{A}_{0,t}}{\tilde{A}^{1/2} \tilde{N}_0} I_{i,i}^d \quad (2)$$

Уравнение (2) объясняет, почему наблюдаемые нами катодные токи на ЗУЭ больше рассчитанных для полностью необратимого электродного процесса.

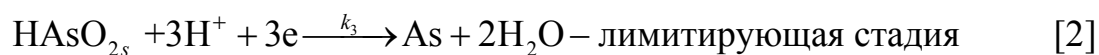
Согласно данным рис.4, катодный ток процесса электровосстановления мышьяка (III) пропорционален скорости изменения потенциала, что так же указывает на наличие адсорбции деполяризатора (см. ур.2).

Область независимости тока анодного пика мышьяка от времени электроконцентрирования наступает при очень маленьких временах электроконцентрирования: от 80 до 180 с. Эти данные позволяют считать, что образование адсорбированных частиц HAsO_{2s} на поверхности ЗУЭ протекает быстро, поэтому стадия (1) является равновесной стадией процесса.

Адсорбция деполяризатора при электровосстановлении аниона AsO_2^- на отрицательно заряженной поверхности электрода, когда поверхность покрыта адсорбированными ионами водорода, вполне возможный процесс. Этому способствует и структура осадка золота на использованных нами ЗУЭ (рис. 5).

Все эти данные позволяют представить процесс восстановления AsO_{2aq}^- следующей схемой:





Так как ток – это кинетический параметр процесса, то выражение для тока электроконцентрирования мышьяка (III) можно записать как:

$$I_{\text{г}} = k \cdot C_{\text{AsO}_2^-}^{n_1} \cdot C_{\text{H}^+}^{n_2}. \quad (3)$$

Порядки реакции по компонентам оценивались по зависимостям логарифма катодного тока мышьяка (III) от концентрации ионов AsO_2^- и pH фонового электролита. Найдено, что порядок реакции по мышьяку и иону водорода равен 1.

Большинство аналитиков, которые разрабатывали методики ИВ-определения мышьяка (III), отмечали, что лучшим по чувствительности определения является золотой электрод или электрод, модифицированный золотом. Изучая литературные данные, мы заметили, что по сравнению с другими электродами, молекулярный водород, образующийся при потенциалах электроконцентрирования мышьяка (III), на золоте не сорбируется.

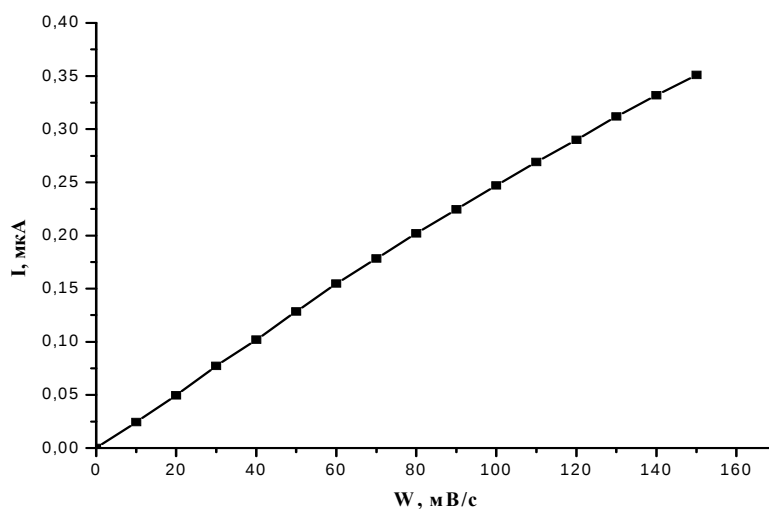


Рис. 4. Зависимость катодного тока процесса электровосстановления мышьяка (III) от скорости изменения потенциала на фоне сульфита натрия ($C_{\text{As}}=0,005 \text{ мг/дм}^3$, $t=20\text{с}$)

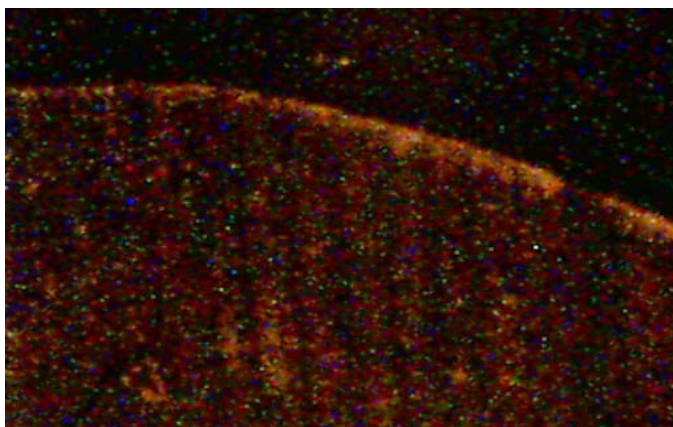


Рис. 5. Рабочая поверхность золото-углеродсодержащего электрода

Процесс образования частиц HAsO_{2s} на ЗУЭ при потенциалах электроконцентрирования, когда электрод полностью покрыт ионами водорода, можно описать изотермой Лэнгмюра. Так как катодный процесс мы изучали по анодным вольтамперным кривым, то выражение для скорости электроконцентрирования мышьяка (III) на ЗУЭ будет иметь вид:

$$\frac{dQ_{\text{As}}}{zFSdt_y} = -\frac{d\Theta_{\text{HAsO}_{2s}}}{zFSdt_y} = \frac{k_3 \cdot K \cdot C_{\text{AsO}_2^-}}{1 + K \cdot C_{\text{AsO}_2^-}}, \quad (4)$$

где $C_{\text{AsO}_2^-}$ – концентрация ионов мышьяка (III) в растворе, Q_{As} – количество электроосажденного мышьяка при постоянном потенциале электролиза; k_3 – константа скорости реакции электроконцентрирования мышьяка; $\Theta_{\text{HAsO}_{2s}}$ – степень заполнения поверхности ЗУЭ адсорбированными частицами HAsO_{2s} .

Так как реакция протекает через процесс адсорбции частиц AsO_2^- на ЗУЭ, то любое вещество, присутствующее в растворе, которое способно адсорбироваться на поверхности электрода при потенциалах электровосстановления частицы HAsO_{2s} , будет выступать ингибитором данного процесса.

Процесс электроконцентрирования мышьяка (III) проходит при потенциалах интенсивного образования молекулярного водорода. И если бы молекулярный водород адсорбировался на золотой подложке электрода, то он бы блокировал электрод и электровосстановление мышьяка (III) не происходило бы. Растворенный в фоновом электролите кислород способен сорбироваться на поверхности ЗГЭ [193, 194]. Поэтому, если в растворе присутствует кислород, то он будет то же выступать как ингибитор реакции электровосстановления мышьяка (III). В присутствии кислорода скорость реакции электроосаждения мышьяка (III) из раствора имеет вид:

$$\frac{dQ_{\text{As}}}{zFSdt_y} = -\frac{d\Theta_{\text{HAsO}_{2s}}}{zFSdt_y} = \frac{k \cdot K \cdot C_{\text{AsO}_2^-}}{1 + K \cdot C_{\text{AsO}_2^-} + K' \cdot C_{\text{H}_2} + K'' \cdot C_{\text{O}_{2s}}}, \quad (5)$$

где K' и K'' – константы равновесия процесса сорбции водорода и кислорода на ЗУЭ; $C_{\text{O}_{2s}}$ – концентрация кислорода на ЗУЭ адсорбированного из раствора. Так

как молекулярный водород не сорбируется на поверхности ЗУЭ, то он не мешает процессу электроконцентрирования мышьяка (III).

Из этого уравнения так же видно, что с увеличением содержания кислорода в растворе количество электроосажденного мышьяка (III) будет уменьшаться. При $K' \cdot C_{O_{2s}} \gg 1 + K \cdot C_{AsO_2^-}$ мышьяк (III) на поверхность электрода осаждаться не будет. Это объясняет тот факт, что определение мышьяка при малых его содержаниях в анализируемом растворе возможно только в обескислороженных растворах. При $K' \cdot C_{O_{2s}} \ll 1 + K \cdot C_{AsO_2^-}$ кислород в растворе не будет мешать электроосаждению мышьяка (III).

Для выявления степени участия молекулярного водорода, образующегося при потенциалах электроконцентрирования мышьяка (III), нами были проведены эксперименты на электродах, хорошо сорбирующих водород. А именно, углеродсодержащие электроды (УЭ) модифицировали ионами родия. Электроосаждение родия (III) на поверхность УЭ проводили при потенциале электроконцентрирования $E_3 = -0,8$ В в течение времени электронакопления $t_3 = 500$ с из раствора, содержащего хлорид родия (III) с концентрацией ($C_{Rh(III)} = 20$ мг/дм³). На электродах, модифицированных родием, анодный пик электроокисления мышьяка не был получен ни на одном из изученных фонов. Невозможность определения мышьяка на поверхности родий-углеродсодержащего электрода обусловлена тем, что на его поверхности хорошо сорбируется молекулярный водород, который заполняет всю поверхность электрода и препятствует процессу адсорбции частиц AsO_2^- на ЗУЭ. Поэтому модифицирование поверхности углеродсодержащего электрода золотом является оптимальным при определении мышьяка (III) методом ИВ.

Полученные нами данные показали, что лучшими по чувствительности ИВ-определения мышьяка (III) являются кислые фоны. Токи анодных пиков на кислых фонах больше, чем на щелочных. Однако из литературных данных хорошо известно, что получить анодные пики мышьяка в кислых фоновых электролитах не удаляя кислород из раствора не удастся.

Проведенные нами исследования показали, что для всех исследуемых в данной работе фоновых электролитов, кроме сульфита натрия, для электроконцентрирования мышьяка необходимо пропускать через электрохимическую ячейку инертный газ для удаления кислорода. Растворенный кислород мешает определению малых концентраций мышьяка (менее 0,02 мг/дм³).

Применение фонового электролита Na_2SO_3 не требует установки дополнительного оборудования для удаления кислорода из электрохимической ячейки, потому что при использовании сульфита натрия в растворе протекает химическая реакция:



устраняющая кислород в растворе. Поэтому на фоне сульфита натрия ИВ-определение мышьяка (III) можно проводить не удаляя кислород из раствора, что значительно упрощает методику анализа. Кроме того, использование сульфита

натрия в качестве фонового электролита обеспечивает наиболее устойчивое устранение влияния примесей элементов (Cu, Fe), мешающих определению мышьяка методом ИВ. Проявляется это следующим образом. Для устранения влияния элементов, оказывающих мешающее влияние на ИВ-определение мышьяка в щелочных фоновых электролитах в ячейку добавляется трилон Б, который связывает мешающие элементы в прочные неполярографируемые комплексы. В щелочных средах трилон Б обладает высокой устойчивостью. Поэтому для дальнейших исследований электрохимического поведения мышьяка (III) и условий его концентрирования на поверхности золото-углеродсодержащего электрода нами был выбран фон Na_2SO_3 с добавкой трилона Б.

В четвертой главе проведены исследования, посвященные изучению зависимостей содержания мышьяка от степени минерализации природной воды, ее химического типа и pH для некоторых районов юго-востока Западной Сибири.

Определение массовой концентрации мышьяка выполнено методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторе типа ТА в аккредитованной проблемной научно-исследовательской лаборатории учебно-научно-производственного центра «Вода» Института геологии и нефтегазового дела ТПУ. При изучении многокомпонентного химического состава вод использовались классические титриметрические методы анализа (CO_2 , CO_3^{2-} , Cl, Ca, Mg, HCO_3^-). Проводимые исследования также включали потенциометрические методы определения pH вод с использованием прибора Watertest.

Для лучшего обзора полученных аналитических данных использован наиболее распространенный способ наглядного описания результатов – при помощи формулы М. Г. Курлова [60, 198]. Пересчитанные в процентах данные анализа выписывали в виде математической формулы. В начале дроби внизу буквы М (масса) указывали степень минерализации, после чего: в числителе записывали анионы в порядке убывания их количеств (символ элемента с показателем при нем числа, %), а в знаменателе – катионы тем же способом. Так, например, формула:

$$M_{0,25} \frac{\text{HCO}_3^- 48 \text{Cl} 25}{\text{Na} 64 \text{Mg} 32} \quad (7)$$

означает, что анализируемая вода содержит 0,25 г растворенных солей в 1 л: гидрокарбонатов 48%, хлоридов 25%, натрия 64%, магния 32%. Написанную выше формулу состава и состояния воды, по Курлову, читают так: умеренно-пресная, гидрокарбонатно-хлоридная, натриево-магниевая вода. При помощи формулы (7) были определены химические типы природных вод.

Подготовка проб к анализу проводилась путем упаривания пробы с концентрированной серной кислотой (для удаления органической матрицы пробы) и серноокислым гидразином (для перевода всех форм мышьяка в электрохимически активную, трехвалентную). Перед проведением анализа зольный остаток растворяли в растворе трилона Б для удаления мешающего влияния ионов цинка и железа.

Исследовалась распространенность мышьяка на промышленно нагруженных территориях Кузбасса, Новосибирской и Кемеровской областях. Результаты представлены в таблицах 3-5.

Таблица 3

Распространенность мышьяка в химических типах вод Кузбасса

Химический тип	Количество проб, %	pH		Общая минерализация, мг/дм ³		Среднее содержание мышьяка в пробах, мкг/дм ³
		Пределы	среднее	пределы	Среднее	
HCO ₃ -Na-Ca	9,4	7,5-7,9	7,7	135-164	152	0,5±0,15
HCO ₃ -Na-Mg	46,8	7,3-8,0	7,7	229-499	377	0,9±0,27
HCO ₃ -Cl-Na-Mg	18,8	7,3-7,8	7,6	562-899	688	0,9±0,27
HCO ₃ -Na	12,5	7,6-8,5	8,2	1292-1814	1648	0,6±0,18
HCO ₃ -SO ₄ -Na	3,1	-	7,8	-	1160	0,2±0,06
HCO ₃ -Cl-Na	9,4	8,0-8,2	8,1	5829-6053	5938	1,9±0,57

Таблица 4

Распространенность мышьяка в химических типах вод Новосибирской области

Химический тип	Количество проб, %	pH		Общая минерализация, мг/дм ³		Среднее содержание мышьяка в пробах, мкг/дм ³
		пределы	среднее	пределы	среднее	
HCO ₃ -Na-Ca	13	7,7-8,1	7,9	489-506	498	14,5±4,35
HCO ₃ -Ca-Cl	7	7,9-8,0	8,0	486-838	662	12,8±3,84
HCO ₃ -Na-Ca-Cl	7	7,8-8,1	8,0	675-854	765	23,2±6,96
HCO ₃ -Na	43	7,4-8,3	7,9	436-716	576	12,5±3,75
HCO ₃ -Ca	30	7,8-8,2	8,0	401-761	581	6,4±1,92

Таким образом, основной выявленной особенностью в поведении мышьяка в природных водах промышленно нагруженных территорий Кузбасса является увеличение его содержания с повышением минерализации вод, одновременно с которой происходит изменение химических типов вод. Воды исследуемого

региона, в основном, являются маломинерализованными $\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$ и $\text{HCO}_3\text{-Na-Mg}$ типов, содержание мышьяка в которых составляет в среднем $0,7 \text{ мкг/дм}^3$.

Содержание мышьяка в водах Новосибирской области колеблется от $0,3$ до $27,1 \text{ мкг/дм}^3$ и составляет в среднем около 11 мкг/дм^3 (рис. 23). Как видно из рис. 23, степень минерализации для исследуемых вод Новосибирской области колеблется от 401 до 854 мг/дм^3 с рН в пределах от $7,4$ до $8,3$. Содержание мышьяка в этих водах растет только с увеличением степени минерализации природной воды. При сдвиге рН как в кислую, так и в щелочную сторону содержание мышьяка остается практически неизменным. Тем не менее, наблюдается тенденция некоторого увеличения его содержания с ростом кислотности воды. Однако, если посмотреть на результаты, представленные в табл. 4, то можно увидеть, что среднее значение рН всех исследуемых вод равно около 8 . Следовательно, если пользоваться усредненными данными по мышьяку, этим некоторым колебанием рН можно пренебречь и считать, что все воды по кислотно-щелочному равновесию приблизительно одинаковы.

Таблица 5

Распространенность мышьяка в химических типах
подземных вод Кемеровской области

Химический тип	Количество проб, %	рН		Общая минерализация, мг/дм^3		Среднее содержание мышьяка в пробах, мкг/дм^3
		Пределы	среднее	пределы	среднее	
$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca}$	41	6,96-8,16	7,56	317-897	607	$1,66 \pm 0,5$
$\text{HCO}_3\text{-Ca}$	15	7,49-8,00	7,75	520-645	583	$1,64 \pm 0,5$
$\text{HCO}_3\text{-Cl-Ca}$	11	7,43-7,60	7,52	423-680	552	$0,32 \pm 0,096$
$\text{HCO}_3\text{-Na-Ca}$	29	7,3-8,0	7,65	474-724	599	$0,37 \pm 0,11$
$\text{HCO}_3\text{-SO}_4\text{-Ca-Na}$	4	7,5	7,5	716	716	$0,2 \pm 0,06$

Содержание мышьяка в исследуемых подземных водах Кемеровской области колеблется от $0,12$ до 6 мкг/дм^3 и составляет в среднем около $0,7 \text{ мкг/дм}^3$. Однако в большинстве случаев его содержание не превышает 1 мкг/дм^3 . Подземные воды исследуемых районов, в основном, пресные, гидрокарбонатные кальциевые со степенью минерализации от 317 до 897 мг/дм^3 . По кислотно-щелочным свойствам воды нейтральные с рН от $7,0$ до $8,2$. Воды районов умеренно-жесткие, со средней общей жесткостью $6,1 \text{ мг-экв/дм}^3$, в отдельном случае достигающей $10,5 \text{ мг-экв/дм}^3$ (Беловский район, п. Поморцево).

Исследование закономерностей содержания мышьяка показало, что его концентрация увеличивается с ростом степени минерализации и сдвигом рН в кислую область.

Из литературных данных известно, что анионы мышьяковой и мышьяковистой кислот образуют более растворимые соединения с натрием, чем таковые, например, с кальцием и магнием. С ростом концентрации натрия увеличивается содержание мышьяка в природной воде (рис. 7).

Как следует из рис. 7, высокая растворимость арсенатов и арсенитов натрия обуславливает значительную миграционную способность мышьяка в природных водах натриевого состава.

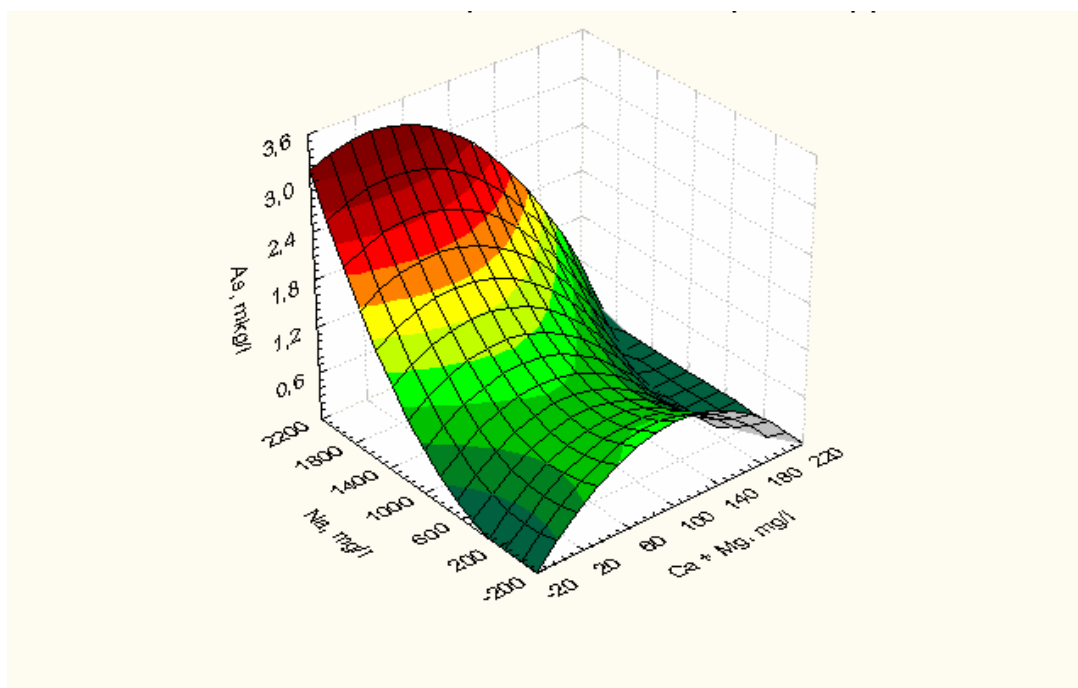
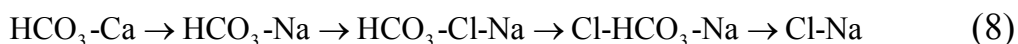


Рис. 7. Общая тенденция зависимости содержания мышьяка от концентраций натрия, кальция и магния в природных водах.

Поэтому существование в гидрогеологических структурах зависимости по схеме:



означает увеличение концентрации мышьяка к хлоридно-натриевым типам природных вод.

Как следует из рассмотренных в этой главе экспериментальных данных, растворимость мышьяка с натрием обуславливает увеличение степени минерализации природной воды и как следствие этого – рост содержания мышьяка. Увеличение содержания мышьяка в воде сопровождается сдвигом рН в щелочную сторону, что также является следствием растворимости анионов мышьяковой и мышьяковистой кислот с натрием.

Одними из наиболее интересных результатов исследований можно назвать взаимосвязь содержаний мышьяка с некоторыми элементами пробы. Увеличению концентрации мышьяка сопутствует рост содержаний Cl, Fe, Cu, Si, K, органических компонентов, наличие CO_3^{2-} . Особенно ярко прослеживается зависимость As-Cu, что приведено в качестве примера на рис. 8.

Исходя из полученных данных по содержанию мышьяка в некоторых районах Новосибирской, Кемеровской области и некоторых промышленно нагруженных территориях Кузбасса, расположенных в провинциях гумидного климата, можно отметить, что:

содержание мышьяка увеличивается с ростом степени минерализации воды, сдвиг pH в щелочную сторону также способствует увеличению содержания мышьяка в природной воде вследствие тенденции накопления мышьяка в водах гидрокарбонатно-хлоридно-натриевого состава. Высокие содержания мышьяка в таких водах создают эффект безрудных гидрогеохимических аномалий.

Как следует из данных, полученных для некоторых районов Кемеровской области, сдвиг pH в кислую область может быть следствием залежей в этих районах медных или железных руд.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что стабильность работы электродов, модифицированных золотом, и метрологические характеристики определения мышьяка (III) зависят от типа углеродсодержащего электрода и толщины модифицирующей пленки золота. Наиболее высокой стабильностью и чувствительностью, практически не изменяющейся в течение 10 дней работы электрода, обладают золото-углеродсодержащие электроды с золотой пленкой, накопленной в течение 30 с из раствора золотохлористоводородной кислоты с концентрацией 1000 мг/дм^3 . Эти электроды позволяют регистрировать аналитический сигнал мышьяка (III) при его содержаниях в пробе от $0,2 \dots 2 \text{ мкг/л}$ с воспроизводимостью $1,2\text{-}2,0 \%$.
2. Предложена вероятная схема процесса электрохимического концентрирования мышьяка (III) на поверхности углеродсодержащего электрода, модифицированного золотом, в кислых и щелочных электролитах. Схема основана на экспериментальных данных, где отмечается, что на золото-углеродсодержащих электродах при потенциалах электроконцентрирования происходит сорбция ионов деполяризатора, что значительно увеличивает ток электроконцентрирования мышьяка (III). На наличие адсорбции деполяризатора указывает так же то, что токи катодных процессов изменяются пропорционально скорости изменения потенциала. Не противоречит этому факту и высокоразвитая поверхность ЗУЭ и наличие положительных ионов водорода, сорбированных на ней, при потенциалах электроконцентрирования мышьяка (III).
3. Рассмотрена роль золота при электроконцентрировании мышьяка (III) на ЗУЭ. Отмечено, что электроконцентрирование мышьяка (III) происходит при потенциалах электровосстановления водорода. Так как водород на золоте не сорбируется, то его электровосстановление не мешает электроконцентрированию

мышьяка (III) . Кислород или продукты его восстановления при потенциалах электроконцентрирования мышьяка (III) мешают ИВ-определению мышьяка, если его концентрация в растворе меньше 0,02 мг/л.

4. Показано, что состав фонового электролита не влияет на возможность определения мышьяка методом ИВ, влияет только рН фонового электролита. Токи анодных пиков мышьяка больше при использовании кислых фоновых электролитов, определение мышьяка (III) в которых невозможно без удаления кислорода. Оптимальным для определения мышьяка (III) является фон 0,4 М Na_2SO_3 с добавкой 0,002 М трилона Б, позволяющий определять мышьяк (III) без удаления кислорода.

5. Методом ИВ проанализированы природные воды некоторых районов юго-востока Западной Сибири на содержание мышьяка. Экспериментально установлено, что содержание мышьяка в природных водах увеличивается с ростом степени минерализации воды и с ростом рН воды. Отмечено, что высокие содержания мышьяка в таких водах создают эффект безрудных гидрогеохимических аномалий.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Власкина (Пепеляева) Л. Д. Исследование распределения мышьяка в водах юго-востока Западной Сибири. // Труды X Международного научного симпозиума им. академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 100-летию первого выпуска сибирских инженеров и 110-летию основания Томского политехнического университета «Проблемы геологии и освоение недр». Томск. 2006. Том 1. с. 208-210.
2. Власкина (Пепеляева) Л. Д., Хващевская А. А. Изучение распределения мышьяка в природных водах. // Материалы XI Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ». Новосибирск. 2006. с. 49-50.
3. Власкина (Пепеляева) Л. Д., Носкова Г. Н., Колпакова Н. А. Стабильность работы модифицированных золотом электродов при определении мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. // Материалы международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». Томск. 2006. с. 281-283.
4. Власкина (Пепеляева) Л. Д. Анализ содержания мышьяка в природных водах бассейна реки Катунь. // Материалы X Международной научной школы-конференции студентов и молодых ученых “Экология Южной Сибири и сопредельных территорий”. Абакан. 2006. Том 2, вып. 10, с. 23-24.
5. Носкова Г. Н., Мержа А. Н., Ильин А. С., Власкина (Пепеляева) Л. Д. Определение микроэлементов в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии. // Методы оценки соответствия. – 2006. – Том 3 № 9. с. 22-24.
6. Власкина Л. Д. Анализ содержания мышьяка в природных водах разных химических типов. // Труды XI Международного симпозиума студентов и молодых ученых им. академика М. А. Усова, посвященного 80-летию М. И. Щадова, академика, Президента международного горного конгресса, Лауреата

государственной премии СССР «Проблемы геологии и освоения недр». Томск. 2007. с. 181-183.

7. Власкина Л. Д. Взаимосвязь повышенных содержаний мышьяка с химическим типом природных вод. // Материалы XII Международной экологической студенческой конференции «Экология России и сопредельных территорий. Экологический катализ». Новосибирск. 2007. с. 56-57.

8. Власкина Л. Д., Носкова Г. Н., Власкин И. Л. Применение модифицированных золотом графитсодержащих электродов для определения мышьяка методом инверсионной вольтамперометрии. // Региональная научно-практическая конференция «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве», посвященная 70-летию со дня рождения А. А. Каплина. Томск. 2007. с. 69-71.

9. Власкина Л. Д. Особенности поведения мышьяка в подземных водах. // Труды XII Международного симпозиума студентов и молодых ученых им. академика М. А. Усова, «Проблемы геологии и освоения недр». Томск. 2008. с. 243-245.

10. Власкина Л. Д., Носкова Г. Н., Колпакова Н. А. Особенности электровосстановления мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде. // Известия Томского политехнического университета. – 2008. – Т. 312. – № 3. Химия с. 54-57

11. Власкина Л. Д., Носкова Г. Н., Колпакова Н. А. Влияние кислотности фона на процесс электроконцентрирования мышьяка (III). // Материалы VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008». Уфа. 2008. с. 23.

12. Власкина Л. Д., Колпакова Н. А. Электрохимическое поведение мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде. // Сб. трудов всероссийской конференции «Исследования и достижения в области теоретической и прикладной химии». Барнаул. 2008. Журнал «Ползуновский вестник» – №3. с. 177-180.

13. Власкина Л. Д., Носкова Г. Н. Анализ природных вод промышленно нагруженных территорий Кузбасса на содержание мышьяка (III) методом инверсионной вольтамперометрии. // Материалы II Международного форума «Аналитика и Аналитики». Воронеж. 2008. Том 2, с. 410.

14. Власкина Л. Д., Носкова Г. Н., Колпакова Н. А. Электроконцентрирование мышьяка (III) на золото-углеродсодержащем электроде. // Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Томск. 2008. с. 119.