

На правах рукописи



КОЩЕЕВА Ольга Сергеевна

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ
ФОРМ МЫШЬЯКА В ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ВОДАХ**

02.00.02. – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск -2006

Работа выполнена
в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН

Научный руководитель:
кандидат химических наук
Шуваева Ольга Васильевна

Официальные оппоненты:
доктор химических наук
Барам Григорий Иосифович

кандидат химических наук
Галкин Петр Сергеевич

Ведущая организация: Институт геологии и минералогии СО РАН

Защита диссертации состоится «18» октября 2006 г. в 10⁰⁰
на заседании диссертационного совета Д 003.051.01
при Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН
по адресу: пр. Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Автореферат разослан: «15» сентября 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук



Л.М. Буянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. С усилением степени антропогенного воздействия на окружающую среду все большую актуальность приобретают вопросы экологического мониторинга и анализа природных объектов. При этом определение химических форм элементов играет более важную роль, чем элементный анализ, т.к. различные химические формы одного и того же элемента имеют разную токсичность, подвижность и пути миграции в природе.

Особое значение информация о химических формах приобретает при изучении систем техногенного характера. Среди известных токсикантов серьезную экологическую опасность представляют соединения мышьяка, главным источником которого является горнодобывающая и перерабатывающая промышленность. Поэтому в мире проводится большое число исследований, посвященных определению химических форм мышьяка в природных объектах. Однако, большинство разработанных методов требуют сложного и дорогостоящего оборудования, что ограничивает их широкое применение на практике.

Цель работы. Работа направлена на разработку методик определения арсенит-, арсенат-, монометиларсенат- и диметиларсинит-ионов в природных и техногенных водах с применением эффективных методов разделения и высокочувствительного детектирования, позволяющих использовать простое в исполнении оборудование.

Научная новизна работы.

- Разработана и применена к анализу реальных проб техногенных вод методика определения арсенат-, арсенит-, диметиларсинит- и монометиларсенат- ионов в природных и техногенных водах с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и атомно-абсорбционного детектирования с электротермической атомизацией (ЭТА-ААС). Пределы обнаружения составляют 0,05-0,07 мг/л, относительная погрешность - 20-30%.
- Выбран реагент для одновременного перевода определяемых химических форм мышьяка в производные, обладающие высоким коэффициентом экстинкции для определения химических форм мышьяка с применением спектрофотометрического детектора.
- Выбраны условия одновременного образования молибдомышьяковых комплексов арсенат-, арсенит-, монометиларсенат- и диметиларсинит-ионов в водных растворах и изучен их состав.

– Впервые изучено комплексообразование мышьяка(III) в растворах молибдата, определена стехиометрия и предложена структура образующегося комплекса.

– Впервые показано, что в растворах при низких концентрациях монометиларсенит-, диметиларсенит- и арсенит-ионов (10^{-5} - 10^{-3} М) и избытке молибдата образуются гетерополикомплексы с высокими коэффициентами экстинкции.

– Разработана и использована для анализа реальных проб методика определения арсенит-, арсенат-, монометиларсенит- и диметиларсенит-ионов в природных и техногенных водах с применением капиллярного электрофореза с дериватизацией in-situ и спектрофотометрическим детектированием (КЭФ-СФ) с пределами обнаружения 0,005 – 0,02 мг/л.

Практическая значимость. Разработаны новые методики определения химических форм мышьяка в природных и техногенных водах, которые могут быть реализованы в аналитических лабораториях, ориентированных на анализ объектов окружающей среды. Они были применены к определению химических форм мышьяка в природных и техногенных водах на уровне ПДК и ниже.

На защиту выносятся:

- обоснование целесообразности применения молибдата в качестве реагента для получения производных химических форм мышьяка, обладающих высокими коэффициентами экстинкции;
- результаты исследований по образованию гетерополисоединений арсенат-, арсенит-, монометиларсенит- и диметиларсенит-ионов в условиях избытка молибдата для малых концентраций мышьяка (10^{-5} - 10^{-3} М);
- методика определения химических форм мышьяка в природных и техногенных водах с применением капиллярного электрофореза со спектрофотометрическим детектированием;
- методика определения химических форм мышьяка в природных и техногенных водах с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии в сочетании с атомно-абсорбционным детектированием с электротермической атомизацией.

Личный вклад автора. Все результаты, представленные в работе, получены либо непосредственно самим автором, либо в соавторстве. Автор участвовал в постановке задач, решаемых в рамках диссертационной работы, самостоятельно проводил основные эксперименты и обрабатывал результаты, принимал участие в интерпретации полученных данных, написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов конференций.

Апробация работы. Основные результаты исследований по теме диссертации были представлены: на VI Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (21 – 24 ноября 2000 г., Новосибирск, Россия); на Международной школе «NATO ASI on polyoxometallate molecular science» (25 августа – 4 сентября 2001 г., Santiago del Teide, Tenerife, Spain); на VIII Аналитическом российско-германо-украинском симпозиуме (ARGUS) (31 августа – 5 сентября 2003 г., Telekom Tagungshotel Hamburg, Germany); на II Всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии» (3 – 6 ноября 2003 г., Томск, Россия); на VII Конференции "Аналитика Сибири и Дальнего Востока" (11-16 октября 2004 г., Новосибирск, Россия); на Третьей Всероссийской конференции молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3-м тысячелетии» (3 – 6 марта 2006 г., Томск, Россия).

Публикации. Результаты работы изложены в 5 статьях, опубликованных в рецензируемых отечественных и международных журналах, 5 тезисах докладов на конференциях.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав и выводов, изложенных на 185 страницах, включая 51 рисунок и 16 таблиц. Список литературы включает 269 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

В мировой практике анализа для определения химических форм мышьяка, как правило, используются методы, сочетающие стадию разделения и высокочувствительного элемент-селективного детектирования, например, высокоэффективная жидкостная хроматография с масс-спектрометрическим или атомно-флуоресцентным детектированием. К сожалению, реализация подобных методик требует сложного и дорогостоящего оборудования. Мы поставили перед собой задачу разработать методики определения наиболее часто встречающихся в пресноводных экосистемах химических форм мышьяка на уровне ПДК с применением оборудования, доступного, практически, для любой аналитической лаборатории.

Из литературы известно, что в пресных водах чаще всего встречаются соединения мышьяка, представленные в таблице 1.

Наиболее подвижной, биодоступной и токсичной формой является арсенит.

Т а б л и ц а 1

Химические формы мышьяка в пресноводных экосистемах

$\begin{array}{c} \text{As}-\text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O}-\text{As}-\text{O}^- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{As}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$
Арсенит $\text{pK}_a = 9,3$ $\lambda_{\text{max}} = 197 \text{ нм}$	Арсенат $\text{pK}_a = 2,3; 6,9; 11,4$ $\lambda_{\text{max}} = 192 \text{ нм}$	Монометиларсо- нат (ММА) $\text{pK}_a = 2,6; 8,2$ $\lambda_{\text{max}} = 192 \text{ нм}$	Диметиларсинит (ДМА) $\text{pK}_a = 6,2$ $\lambda_{\text{max}} = 194 \text{ нм}$

Менее токсичными считаются метилированные формы мышьяка. Известно, что хроническая интоксикация даже малыми дозами мышьяка вызывает рак легких и кожи. По заключению Агентства по Охране Окружающей Среды США мышьяк вошел в список наиболее опасных загрязняющих агентов. ПДК для питьевых и природных вод в России составляет 0,05 мг/л, а в соответствии с нормативами Всемирной организации здравоохранения 0,01 мг/л. ПДК установлены только для суммарного содержания мышьяка, возможно, из-за сложности определения химических форм. Однако, для оценки реальной экологической ситуации в водоемах необходимо ориентироваться на наиболее токсичные формы.

Разработка методики хромато-атомно-абсорбционного с электротермической атомизацией определения химических форм мышьяка.

Для разделения химических форм мышьяка использовалась высокоэффективная обращено-фазная ион-парная жидкостная хроматография (колонка 2×62 мм, LiChrospher 100 RP-18e, 5 мкм) с применением сульфата тетрабутиламмония (ТБА) в качестве элюента. Варьированием концентрации ТБА и pH подвижной фазы были оптимизированы условия, обеспечивающие наиболее эффективное разделение химических форм мышьяка. Наилучшие результаты были достигнуты при pH 8,1 и концентрация элюента 5 мМ.

Элемент-селективное детектирование методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией проводилось в режиме *off-line* путем пофракционного анализа элюата на выходе с хроматографической колонки. Термическая программа электротермического атомизатора была выбрана таким образом, чтобы обеспечить максимальные сигналы от различных химических форм мышьяка (табл. 2). Для устранения влияния химической формы аналита

и состава элюента на величину аналитического сигнала применяли модификатор матричных влияний нитрат палладия.

Т а б л и ц а 2

Режим работы графитового атомизатора

Стадия	Температура, °С	Продолжительность, с
I. Сушка	80-120	30
II. Озоление	1000	30
III. Атомизация	2800	10
IV. Чистка	2900	3

Типичная хроматограмма в координатах величина сигнала атомной абсорбции – номер фракции представлена на рисунке 1.

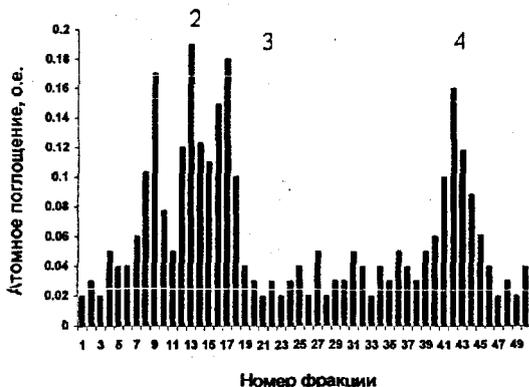


Рис. 1. Хроматограмма в координатах атомное поглощение – номер фракции.
1 – арсениг, 2 – ДМА, 3 – ММА, 4 – арсенат

Метрологические характеристики разработанной методики приведены в таблице 3. Разработанная методика была применена для изучения трансформации мышьяка в водах хвостохранилища горно-обогатительного комбината пос. Комсомольск (Кемеровская обл.). Полученные результаты представлены в таблице 4.

Из таблицы 4 видно, что поровые воды хвостохранилища существенно обогащены мышьяком по сравнению с поверхностной водой техногенного озера. В результате трансформации мышьяка арсенат восстанавливается до арсениг-иона в соответствии с Red-Ox потенциалом и содержанием кислорода в системе, а также подвергается биометилрованию с образованием арсенига в качестве промежуточной формы.

Таблица 3

**Метрологические характеристики методики ВЭЖХ-ЭТА-ААС
определения химических форм мышьяка (n = 5, P = 0,95)**

Химическая форма	V _{уд} , мкл	Введено 0,8 нг		Введено 8 нг		C _{мин} , [*] мг/л
		Найдено, нг	σ _{отн}	Найдено, нг	σ _{отн}	
Арсенат	828	0,8 ± 0,3	0,30	7 ± 2	0,22	0,05
Арсенит	170	0,7 ± 0,2	0,22	7 ± 1	0,16	0,07
ДМА	255	0,8 ± 0,2	0,20	8 ± 1	0,12	0,05
ММА	312	0,8 ± 0,3	0,28	7 ± 2	0,18	0,05

* - объем пробы 5 мкл, V_{уд} – удерживаемый объем, C_{мин} - относительный предел обнаружения, σ_{отн} – показатель воспроизводимости

Таблица 4

Результаты определения суммарной концентрации мышьяка и его химических форм в водах хвостохранилища ГОК, мкг/л (n=3, P=0,95)

Объект анализа	E _h , В	O ₂ , мг /л	Арсенит	Арсенат	ДМА+ММА	ΣAs ⁺
Поверхностная вода	0,42	7,5	30±10	70±20	<20	100±20
Поровая вода (проба 1)	-	6,0	90±30	200±40	240±40	600±90
Поровая вода (проба 2)	0,30	6,5	40±10	220±50	40±10	400±60
Поровая вода (проба 3)	0,27	5,0	100±30	70±20	130±30	350±50

* - анализ проводился методом ЭТА-ААС, E_h - Red-Ox потенциал

Преимуществом разработанной методики является возможность ее использования в аналитической лаборатории на базе стандартного оборудования. Однако выполнение анализа требует значительных временных затрат, что ограничивает возможность применения методики для мониторинговых исследований.

Для повышения экспрессности анализа представляется перспективным использовать детекторы проточного типа, например, флуориметрический или фотометрический. К сожалению, для химических форм мышьяка характерно отсутствие флуоресценции и слабое поглощение в ультрафиолетовой области, где к тому же велико мешающее влияние других компонентов пробы. Чувствительность и селективность детектирования может быть повышена с помощью приема дериватизации, который заключается в переводе определяемых соединений в

производные с высоким коэффициентом экстинкции или высокой флуоресценцией.

Разработка методики определения химических форм мышьяка с применением дериватизации.

Выбор реагента для дериватизации. В литературе имеются сведения о применении реагентов, образующих с химическими формами мышьяка комплексы с высоким коэффициентом экстинкции (молибдат, вольфрамат, молибдованадат) или флуоресцирующих в присутствии мышьяка (флуоресцеин и люминол), только для определения арсенат- или арсенит-ионов. Причем из известных реагентов лишь молибдат-ион образует поглощающие комплексы одновременно со всеми определяемыми формами мышьяка. При этом молибдомышьяковые комплексы арсенат-, монометиларсенат- и диметиларсенит-ионов образуются одновременно в интервале pH 3–5. Сведения об образовании молибдомышьяковых комплексов арсенит-иона в растворах отсутствуют. Аналитическое применение описано только для молибдомышьякового комплекса арсенат-иона.

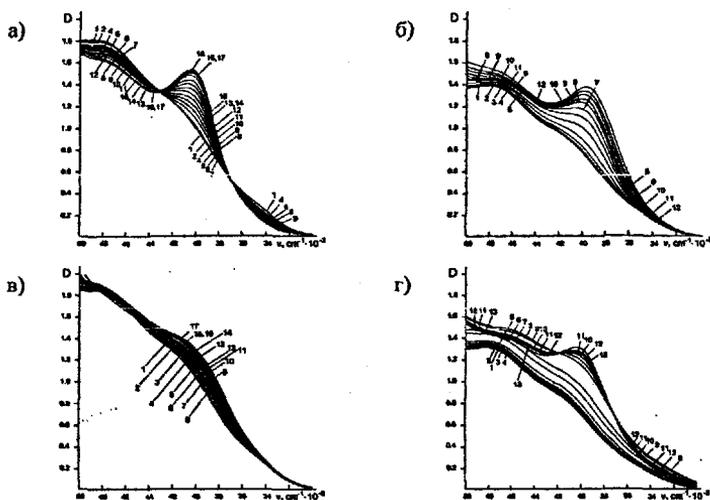


Рис. 2. Спектры поглощения растворов молибдата в присутствии химических форм мышьяка в диапазоне концентраций $0 - 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

а) ДМА, б) ММА, в) арсенат, г) арсенит;

$C_{\text{Mo(VI)}} = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (а, г), $C_{\text{Mo(VI)}} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ (б, в); pH 4, кювета 1 мм.

Нами изучены спектры поглощения молибдомышьяковых гетерополикомплексов (ГПК) арсенат-, арсенит-, монометиларсенат- и диметиларсенин-ионов в области pH 3 – 5. На рис. 2 представлены спектры поглощения растворов ГПК (сп.1-17) при pH 4.

В области 40000 см^{-1} (250 нм) для всех форм мышьяка наблюдается максимум поглощения, соответствующий образованию ГПК. На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности растворов ГПК от концентраций химических форм мышьяка.

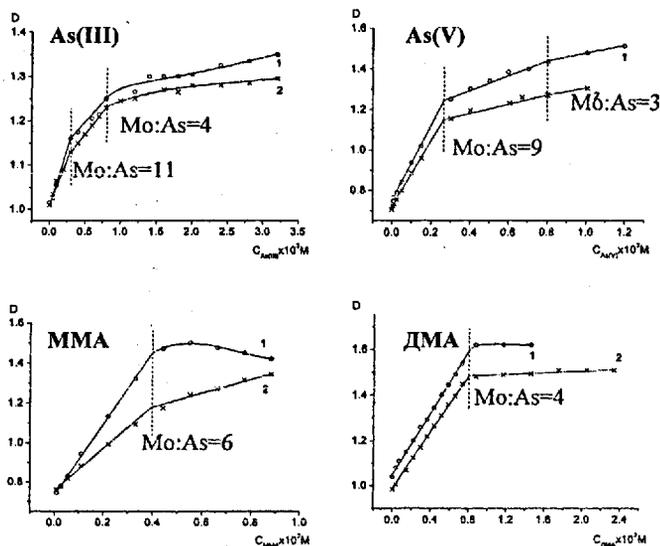


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации химической формы мышьяка. $\nu = 40000\text{ см}^{-1}$, $C_{\text{Mo(VI)}} = 3,2 \cdot 10^{-3}\text{ M}$; (1) – pH 3, (2) – pH 4

При высоких мольных отношениях Mo:As они линейны, что говорит о постоянстве состава ГПК в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера и возможности их аналитического применения. С уменьшением мольного отношения Mo:As в растворе стехиометрия комплексов меняется. По первым точкам перегиба была определена стехиометрия ГПК, отвечающая аналитическим формам. Для арсената, MMA и ДМА полученные экспериментально данные по стехиометрии комплексов соответствуют составу известных в литературе ГПК. Сведения о взаимодействии в водном растворе арсенит- и молибдат-ионов в литературе отсут-

ствуют. По закону Бугера-Ламберта-Бера с учетом стехиометрии комплексов для всех форм мышьяка рассчитаны коэффициенты экстинкции, которые приведены в таблице 5.

Т а б л и ц а 5
Свойства ГПК химических форм мышьяка

Химическая форма мышьяка	pH	Аналитическая форма ГПК	$\epsilon_k \cdot 10^{-4}$, 250 нм
HAsO_4^{2-}	3	$\text{AsMo}_9\text{O}_{31}(\text{OH}_2)_3^{3-}$	4,7
	4		4,5
DMA	3	$(\text{CH}_3)_2\text{AsMo}_4\text{O}_{14}\text{OH}^{2-}$	1,7
	4		1,7
MMA	3	$\text{CH}_3\text{AsO}_3\text{Mo}_6\text{O}_{18}(\text{H}_2\text{O})_6^{4-}$	3,7
	4		2,9
AsO_2^-	3	$[\text{AsMo}_{11}]$	3,9
	4		3,9

Полученные значения ϵ_k для ГПК арсенат- и диметиларсениит-ионов совпали с известными в литературе, что подтверждает указанный состав соединений. Спектрофотометрические исследования гетерополикомплексов MMA состава AsMo_6 ранее не проводились, и полученные нами данные представлены впервые. Также нами впервые представлены данные о комплексообразовании в системах $\text{H}^+ - \text{AsO}_2^- - \text{MoO}_4^{2-} - \text{ClO}_4^-$.

Таким образом, в результате проведенных исследований были выбраны оптимальные условия одновременного образования гетерополикомплексов химических форм мышьяка при избытке молибдата. Важно отметить, что реакции происходят с высокой скоростью при простом сливании реагентов.

Выбор метода разделения. В качестве методов разделения нами была исследована возможность применения высокоэффективной жидкостной хроматографии и капиллярного электрофореза. Метод КЭФ продемонстрировал наилучшую эффективность разделения, а также возможность применения молибдата в высокой концентрации в качестве разделительного электролита, что позволяет проводить реакцию образования гетерополикомплексов химических форм мышьяка непосредственно в капилляре и сместить равновесие реакции в сторону их образования. Последнее обеспечивает более низкие пределы обнаружения. В состав электролита на основе молибдата натрия вводилась добавка перхлорат-иона с целью маскирования силикат-иона, который также образует комплексы с молибдатом.

Условия определения химических форм мышьяка методом КЭФ оптимизированы путем варьирования рН электролита, способа ввода пробы в капилляр, метода дериватизации, концентрации разделительного электролита и напряжения. рН существенно влияет на разделение, так как от него зависит степень протонирования, а, следовательно, эффективные заряды и подвижности аналитов. Наилучшее разделение достигается при рН электролита, равном 3. К сожалению, не удалось зарегистрировать сигнал ГПК арсенит-иона, возможно, из-за его разрушения в электрическом поле. Для определения арсенит-иона был предложен косвенный метод, основанный на его окислении до арсената бромной водой, которое протекает количественно в течение одной минуты, к тому же избыток брома не мешает определению, поэтому данная процедура не усложняет схему анализа. Концентрацию молибдата выбирали максимально возможной, при которой отсутствовал сильный дрейф базовой линии, с целью смещения равновесия реакции в сторону образования комплексов и усиления эффекта концентрирования пробы в капилляре. Рабочее напряжение выбирали из соображений обеспечения минимального времени анализа и максимальной чувствительности. Анализ проводили при термостатировании капилляра (20°C).

При выборе способа ввода пробы в капилляр изучались возможности электрокинетического и пневматического ввода. Предпочтение отдано пневматическому вводу, который обеспечивает результаты, не зависящие от состава пробы, тогда как при электрокинетическом вводе аналиты конкурируют с другими компонентами пробы.

Оптимальные условия анализа приведены в таблице 6.

Т а б л и ц а 6

Условия определения химических форм мышьяка с применением химической дериватизации методом капиллярного электрофореза

Состав электролита	10 мМ Na ₂ MoO ₄ , 10 мМ NaClO ₄ , HClO ₄ , рН 3
Ввод пробы	пневматический (30 мбар, 100 сек)
Рабочее напряжение	- 16 кВ
Температура капилляра	20°C
λ	250 нм
Условия окисления	50 мкл бромной воды на 1 мл пробы

Типичная электрофореграмма, полученная при оптимальных условиях анализа, представлена на рис. 4.

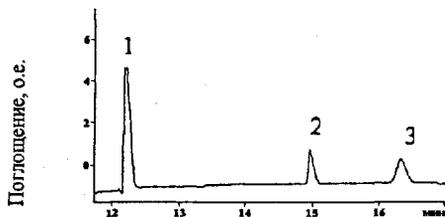


Рис. 4. Электрофореграмма смеси химических форм мышьяка.
Концентрация каждой формы 1 мг/л;
1 – арсенат, 2 – ДМА, 3 – ММА

Метрологические характеристики разработанной методики приведены в таблице 7.

Таблица 7

Метрологические характеристики методики определения химических форм мышьяка с применением капиллярного электрофореза с дериватизацией *in-situ* и спектрофотометрическим детектированием (n = 12, P = 0,95)

Химическая форма	Диапазон концентраций, мг/л				C _{min} , мг/л
	0,02-0,2		0,2-2,0		
	σ _r	σ _{LP}	σ _r	σ _{LP}	
Арсенат	0,06	0,12	0,03	0,07	0,005
Арсенит	0,18	0,25	0,10	0,12	0,005
ДМА	0,05	0,08	0,02	0,03	0,016
ММА	0,03	0,07	0,03	0,06	0,020

σ_r - показатель повторяемости, σ_{LP} - внутрилабораторная прецизионность, C_{min} – предел обнаружения

Для количественного определения химических форм мышьяка в реальных пробах применяли метод добавок. Оценку правильности методики проводили путем сопоставления результатов анализа реальных проб с данными независимых методов анализа (табл. 8, 9).

Таблица 8

Сопоставление результатов анализа пробы поровой воды хвостохранилища, полученных с применением независимых методов КЭФ-СФ и ВЭЖХ-ЭТА-ААС

Метод анализа	Концентрация, мг/л			
	Арсенат	Арсенит	ДМА	ММА
КЭФ-СФ	0,031 ± 0,004	0,023 ± 0,006	0,033 ± 0,003	0,056 ± 0,004
ВЭЖХ - ЭТА-ААС	0,050 ± 0,015	0,030 ± 0,009	0,020 ± 0,007	0,070 ± 0,002

Таблица 9

Сопоставление результатов анализа реальных проб с применением КЭФ-СФ и ДПТ-АЭС (ААС), мг/л

Метод анализа	Суммарное содержание, мг/л				
	Снеготалые воды			Воды хвостохранилища	
	г = 400 м	г = 1600 м	г = 500 м	г = 200 м	г = 60 м
КЭФ-СФ	0,035 ± 0,005	0,026 ± 0,004	11,0 ± 0,9	0,14 ± 0,02	0,51 ± 0,04
ДПТ-АЭС	0,045 ± 0,015	0,03 ± 0,01	8,5 ± 2,5	0,14 ± 0,03*	0,40 ± 0,10*

* ААС, ДПТ-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с дуговым возбуждением спектров, г – расстояние от источника эмиссии мышьяка

Видно, что полученные результаты вполне удовлетворительно согласуются в пределах погрешности как по определению индивидуальных химических форм (табл.8), так и по балансовым оценкам (табл.9).

Результаты анализа реальных проб природных и техногенных вод приведены в таблице 10.

Таблица 10

**Содержание химических форм мышьяка в природных
и техногенных водах**

Расстояние от источ- ника	Концентрация, мг/л			
	Арсенат	Арсенит	ДМА	ММА
ОАО «Новосибирский оловокомбинат»				
<i>Снежный покров, 10 мг/л Са, 20 мг/л S</i>				
400 м	0,031 ± 0,004	0,004 ± 0,001	< 0,016	< 0,02
800 м	0,25 ± 0,02	0,23 ± 0,03	< 0,016	< 0,02
1600 м	0,019 ± 0,002	0,007 ± 0,002	< 0,016	< 0,02
<i>Атмосферный аэрозоль (водная вытяжка) 40 мг/л Са, 1 мг/л Mg, 0,5 мг/л Sb, 0,1 мг/л S</i>				
500 м	9,7 ± 0,7	1,3 ± 0,2	< 0,016	< 0,02
Поровая вода хвостохранилища ГОК (п.Комсомольск, Кемеровская область) 600 мг/л Cl⁻, 460 мг/л SO₄²⁻, 100 мг/л Са, 3 мг/л Mg				
200 м	0,031 ± 0,004	0,023 ± 0,006	0,033 ± 0,003	0,056 ± 0,004
60 м	0,48 ± 0,03	0,035 ± 0,008	< 0,016	< 0,02
Водопроводная вода (Академгородок) 200 мг/л HCO₃⁻, 80 мг/л Са, 12 мг/л Mg				
	< 0,005	< 0,005	< 0,016	< 0,02
Природная вода (скважина) 350 мг/л Cl⁻, 140 мг/л SO₄²⁻, 700 мг/л HCO₃⁻				
	< 0,005	< 0,005	< 0,016	< 0,02

Из таблицы видно, что снежный покров в зоне ОАО «Новосибирский оловокомбинат» загрязнен мышьяком. При этом содержание арсенат- и арсенит-ионов в ряде проб превышает ПДК для природных вод, а ДМА и ММА отсутствуют, так как в зимнее время метилирующие бактерии не развиваются. В пробах водопроводной воды и природной воды из источника кальций-карбонатного типа уровень содержания химических форм мышьяка ниже ПДК (0,05 мг/л).

ВЫВОДЫ

1. Разработана и использована для анализа реальных проб методика определения арсенат-, арсенит-, диметиларсинит- и монометиларсонат- ионов в природных и техногенных водах с применением высокоэффективной жидкостной хроматографии и атомно-абсорбционным детектированием с электротермической атомизацией. Пределы обнаружения составляют 0,05-0,07 мг/л, относительная погрешность - 20-30%.

2. Выбраны оптимальные условия одновременного образования гетерополикомплексов для всех определяемых форм мышьяка в растворах с содержанием мышьяка ниже 1 мг/л. Определен состав и спектрофотометрические характеристики молибдомышьяковых комплексов определяемых химических форм мышьяка.

3. Оптимизированы условия разделения и спектрофотометрического детектирования определяемых форм мышьяка методом капиллярного электрофореза.

4. Разработана и использована для анализа реальных проб методика определения арсенит-, арсенат-, монометиларсонат- и диметиларсинит-ионов в природных и техногенных водах с применением капиллярного электрофореза с дериватизацией *in-situ* и спектрофотометрическим детектированием с пределами обнаружения на уровне 0,005 – 0,02 мг/л.

Основное содержание работы изложено в следующих работах.

1. Shuvaeva O.V., Koscheeva O.S., Beisel N.F. Arsenic speciation in waters using HPLC with graphite furnace atomic absorption spectrometry as detector // *Analytical Sciences*. – 2001. V.17 supplement. – P. a179-a181.
2. Шуваева О.В., Кошчева О.С., Бейзель Н.Ф. Определенис химических форм мышьяка в водах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с детектированием атомно-абсорбционной спектрометрией с электротермической атомизацией // *Журнал аналитической химии*. – 2002. - Т. 57, № 11. – С. 1037-1041.
3. Кошчева О.С., Шуваева О.В., Кузнецова Л.И. Использование реакции с изополимолибдатом для определение арсенат-, арсенит-, диметиларсинит- и монометиларсонат-ионов в природных водах методом капиллярного электрофореза со спектрофото-

- метрическим детектированием // Труды всероссийской конференции молодых ученых «Материаловедение, технологии и экология в третьем тысячелетии». – Томск, 2003. - С. 221–224.
4. Кощева О.С., Шуваева О.В., Штадлер Д.В., Кузнецова Л.И. Применение гетерополисоединений для определения химических форм мышьяка в природных водах // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – Т. 13, № 3. – С. 469–477.
 5. Кощева О.С., Шуваева О.В. Определение химических форм мышьяка в пресных водах методом капиллярного электрофореза с дериватизацией *in situ* // Третья всероссийская конференция молодых ученых «Фундаментальные проблемы новых технологий в 3 – м тысячелетии». – Томск, 2006. - С. 532–535.
 6. Кощева О.С., Шуваева О.В. Применение пост-колоночных реакций в ВЭЖХ для определения химических форм мышьяка в водных растворах // VI Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока – 2000». - Новосибирск, 2000. - С. 439.
 7. Кощева О.С., Шуваева О.В., Корда Т. М. Определение химических форм мышьяка в водных экосистемах методом ВЭЖХ-ЭТА-ААС // VI Конференция «Аналитика Сибири и Дальнего востока – 2000». - Новосибирск, 2000. - С. 440.
 8. Shuvaeva O.V., Kuznetsova L.I. The use of heteropoly complexes for the arsenic speciation in environmental analysis // NATO ASI on polyoxometallate molecular science. - Santiago del Teide, Tenerife, Spain, 2001.
 9. Shuvaeva O.V., Koscheeva O.S. The use of capillary electrophoresis for arsenic speciation in waters // 8th Analytical Russian-German-Ukrainian Symposium (ARGUS). - Telekom Tagungshotel Hamburg, 2003.
 10. Кощева О.С., Шуваева О.В. Определение химических форм мышьяка в природных водах методом капиллярного электрофореза с дериватизацией *in-situ* // VII Конференция "Аналитика Сибири и Дальнего востока - 2004". - Новосибирск, 2004. - Т. 1. - С. 50.



Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет .6.09.2006.

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура "Times New Roman".

Печать оперативная. Печ. л. 1,1. Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100. Заказ № 75.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090.

