

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА МЕТОДОМ КАТОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: ssa_36@mail.ru

Проведены исследования по определению Se(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением серебряного модифицированного электрода при ультрафиолетовом облучении анализируемого раствора и электродной системы. Разработан способ определения Se(IV) на фоне 0,75 М муравьиной кислоты и выбраны оптимальные условия измерений: потенциал электролиза $E_3=0,0$ В; время электролиза $t_3=30\text{...}90$ с, скорость изменения потенциала $V_0=50$ мВ/с. Использование ультрафиолетового облучения и муравьиной кислоты в качестве фонового электролита позволило исключить необходимость применения инертного газа для удаления кислорода, а также значительно повысить чувствительность определения микроэлемента до 0,03 мкг/л, что дало возможность оценки естественного содержания селена в различных объектах (вода, пищевые продукты, растения).

Ключевые слова:

Селен, катодная инверсионная вольтамперометрия, серебряный модифицированный электрод, УФ-облучение.

Key words:

Selenium, cathodic stripping voltammetry, silver modified electrode, UV-irradiation.

Проблема определения одного из жизненно важных микроэлементов — селена не теряет своей актуальности. Перспективным для определения селена является метод инверсионной вольтамперометрии (ИВА), обладающий высокой чувствительностью, простотой реализации и низкой стоимостью оборудования. Определение содержания селена в различных объектах методом ИВА чаще всего проводят, используя аналитический сигнал селена (IV), полученный при анодной или катодной развертке поляризующего напряжения. Наиболее часто используемым индикаторным электродом в анодной ИВА селена является золото-графитовый электрод [1–4]. Однако чувствительность данного способа определения недостаточна для анализа объектов с естественным содержанием селена (на уровне 0,05 мкг/л (мкг/кг) и ниже), к тому же мешающее влияние хлоридов осложняет процедуру анализа и негативно сказывается на работе электрода.

Целью данной работы являлась разработка способа определения селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии и выбор оптимальных параметров определения, а также изучение возможности использования ультрафиолетового облучения при определении Se (IV).

Анализ литературных данных показывает, что наиболее часто при идентификации селена (IV) применяют катодную ИВА [1, 2, 5–15]. В качестве индикаторных электродов обычно используют: ртутный в виде висящей капли [7, 8, 10, 11, 16, 17], ртутно-пленочный [5, 14], ртутно-графитовый «*in situ*» [15], толстопленочный графитовый [2], серебряный [6], серебряный дисковый [9] электроды. Расчетный предел обнаружения, достигнутый разными исследователями, составляет 0,002...0,01 мкг/л (мкг/кг), что значительно превосходит метод анодной ИВА и позволяет использовать метод катодной ИВА в анализе объектов с низким содержанием селена (пищевые продукты, биологические объекты, воды, растения). Недо-

статком большинства методик катодного вольтамперометрического определения селена является мешающее влияние кислорода и необходимость его удаления из раствора при анализе, а также применение токсичных ртутных электродов.

Способ дезактивации кислорода в растворах муравьиной кислоты, оксикислот и их солей под действием ультрафиолетового облучения (УФО) с длиной волны 200...300 нм с целью снижения тока фона в вольтамперометрических методах анализа предложен Г.М. Мокроусовым, Э.А. Захаровой, В.Н. Волковой [18, 19]. Несомненные преимущества способа, такие, как исключение работы со сжатым газом, возможность устранения мешающего влияния растворенных органических веществ, привели к созданию серии вольтамперометрических анализаторов: АМВ-1, ТА, СТА со встроенной УФ-лампой. Конструкция лампы в форме дуги, окружающей три стаканчика с пробой, позволила проводить облучение анализируемого раствора непосредственно в электрохимической ячейке. Авторами работ [20–26] были разработаны методики определения марганца, цинка, кадмия, индия, свинца, меди, сурьмы, висмута и йода в условиях УФО анализируемого раствора при проведении измерений. Обзор работ по использованию фотохимических реакций в вольтамперометрическом анализе приведен в статье Э.А. Захаровой [18].

Из работы [27] известно, что УФО может быть использовано для фотохимического восстановления многих металлов из растворов их солей. Так, УФО раствора муравьиной кислоты способствует фотовосстановлению ионов меди, серебра, ртути, золота, платиновых металлов, а также селена и теллура [27]. Таким образом, УФО может создавать благоприятные условия для формирования осадка Se⁰ на поверхности СЭМ.

В ходе исследований была изучена возможность использования серебряного модифицированного электрода (СЭМ) для определения селена методом

катодной ИВА. Измерения проводили на компьютеризованном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск) с двумя встроенными УФ-лампами (ртутные газоразрядные лампы низкого давления TUV 11W PL-S, излучающие коротковолновое ультрафиолетовое излучение, максимум энергии излучения в области $\lambda_{\max}=253,7$ нм; потребляемая мощность 11 Вт) и тремя закрытыми трехэлектродными электрохимическими ячейками: объемом по 20 мл. Перемешивание растворов осуществляли путем вибрирования индикаторного электрода. Частота колебаний электрода составляла 40 Гц, амплитуда вибрирования рабочей поверхности электрода (кончика электрода) – ± 3 мм. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl/1M KCl).

Индикаторный СЭМ готовили в соответствии с [28] путем последовательного электрохимического нанесения ртути и серебра. Для этого серебряную проволоку диаметром 1,1 мм и длиной 8...9 мм, запрессованную в полимерный стержень, опускали на 1...2 с в концентрированную азотную кислоту и хорошо промывали бидистиллированной водой. Проводили электролитическое осаждение ртути на серебряную проволоку из насыщенного раствора $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ при постоянном токе 1,5 мА в течение 600 с при слабом перемешивании раствора. Полученный ртутно-пленочный электрод промывали бидистиллированной водой, опускали в 0,01 М раствор нитрата серебра и проводили электролиз при постоянном токе 1,0 мА и слабом перемешивании раствора в течение 40...50 с до исчезновения металлического блеска рабочей поверхности электрода. Готовый СЭМ выдерживали в бидистиллированной воде не менее 12 ч, после чего хранили на воздухе в специальных чехлах [28]. Рабочая поверхность СЭМ представляет собой твердый раствор ртути в серебре с соотношением ртути и серебра не менее 1:10 (1:10 – 1:50).

В работе применяли реактивы марки ос.ч. или х.ч., а также использовали государственные стандартные образцы раствора Se(IV) 1000 мг/л. Аттестованные смеси с содержанием ионов SeO_3^{2-} 100,0; 10,0; 1,0 и 0,2 мг/л готовили методом последовательного разбавления растворов в мерных колбах вместимостью 50 мл бидистиллированной водой с добавлением 0,1 мл концентрированной HNO_3 .

В качестве аналитического сигнала Se(IV) использовали высоту пика, регистрируемого на катодной вольтамперограмме в области потенциалов от $-0,45$... $-0,8$ В. Регистрацию вольтамперограмм проводили следующим образом. Исследуемый раствор с добавкой фонового электролита и ионов Se(IV) помещали в электрохимические ячейки анализатора ТА-4. На индикаторные электроды подавали потенциал (E_3) и проводили электролиз в течение 5...300 с при перемешивании растворов путем вибрирования индикаторных электродов. Потенциал, подаваемый на катоды, варьировали от $-1,0$... $+0,9$ В.

Вольтамперную кривую катодного электрорастворения осадка, полученного при электролизе в оптимальных условиях, регистрировали при изменении потенциала от 0,0 В до $-1,0$ В со скоростью 50 мВ/с. С целью увеличения чувствительности определения на стадии регистрации вольтамперограмм использовали дифференциальный импульсный режим развертки поляризирующего напряжения со следующими параметрами: шаг развертки – 5 мВ; задержка измерения – 25 мс; амплитуда волны – 30 мВ. Для измерений концентрации Se(IV) в растворе электрохимической ячейки применяли метод добавок.

В присутствии растворенного кислорода в анализируемых растворах не удалось получить аналитический сигнал Se(IV). Барботаж анализируемого раствора инертным газом (азотом) в течение 120 с перед регистрацией вольтамперограмм позволил получить максимум тока селена при его концентрации 0,2 мкг/л. Применение инертного газа усложняет анализ, поэтому были впервые проведены исследования электрохимического поведения селена (VI) на фоне муравьиной кислоты при фотохимической дезактивации растворенного кислорода.

В процессе исследований нами выявлено, что использование УФО приводит к снижению нижней границы определяемых содержаний селена (IV) на СЭМ до 0,03 мкг/л (ранее достигнутая нижняя граница определяемых содержаний при использовании инертного газа – 0,2 мкг/л) [29]. На рис. 1 представлен пик селена, регистрируемый при устранении мешающего влияния кислорода с помощью инертного газа и УФО. Этот эффект наблюдается только при использовании в качестве фонового электролита раствора муравьиной кислоты и воздействии УФО непосредственно в процессе накопления осадка селена на поверхности СЭМ. Предварительное облучение анализируемого раствора не приводит к увеличению чувствительности определения. На рис. 1 представлены вольтамперограммы SeO_3^{2-} , полученные на СЭМ в растворе 0,75 М муравьиной кислоты с использованием УФО или инертного газа для удаления кислорода из раствора электрохимической ячейки.

Так как при развертке потенциала УФО электрохимической ячейки не проводилось, то резкое увеличение высоты пика селена при УФО анализируемого раствора указывает на влияние УФО на механизм электроконцентрирования селена (IV) на поверхности СЭМ.

Из анализа литературных данных, известно, что электропревращение SeO_3^{2-} на ртутьсодержащих или серебросодержащих электродах протекает с образованием как Se^0 так и HgSe (Ag_2Se) на поверхности электрода в зависимости от условий катодного электроконцентрирования [30]. Нами выдвинуто предположение, что электропревращение Se(IV) на поверхности СЭМ в растворе муравьиной кислоты в условиях УФО может протекать по приведенному ниже механизму.

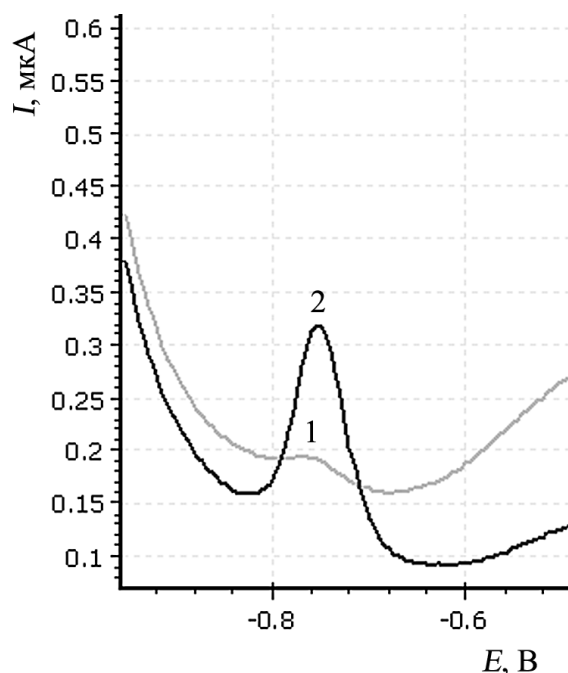
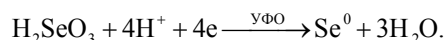
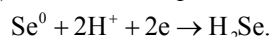


Рис. 1. Катодные инверсионные вольтамперограммы на СЭМ в растворе 0,75 М НСООН, содержащем 1 мкг/л SeO_3^{2-} ($E_s=0,0$ В, $t_s=30$ с) при удалении кислорода из раствора с помощью: 1) инертного газа (N_2); 2) УФО

1. Восстановление ионов Se(IV) при УФО раствора и присутствии муравьиной кислоты по реакции:



2. Появление пика при потенциале $-0,7$ В на катодных вольтамперограммах связано с восстановлением Se(0) до селеноводорода:



С одной стороны УФО приводит к восстановлению ионов ртути $\text{Hg}^{2+} \rightarrow \text{Hg}^0$, образующихся вследствие электрорастворения с поверхности СЭМ при потенциале электронакопления селена, что препятствует образованию HgSe , с другой стороны – к восстановлению селенит-ионов до Se^0 . Таким образом, УФО создает благоприятные условия для формирования осадка Se^0 , приводя к увеличению высоты катодного тока Se(IV) (рис. 1).

Исследована зависимость тока катодного пика селена от потенциала электролиза (рис. 2). Как видно из рис. 2, зависимость имеет сложный характер. На это указывает наличие второго плохо выраженного максимума при потенциале $+0,2$ В, что подтверждает образование двух селенсодержащих фазовых структур на поверхности СЭМ, электро-растворение которых происходит при близких потенциалах. К тому же зависимость на рис. 2 имеет нехарактерное резкое падение тока в области потенциалов положительнее $+0,2$ В, что связано с интенсивным растворением ртути и серебра, которое препятствует накоплению селенида ртути на поверхности СЭМ (рис. 2).

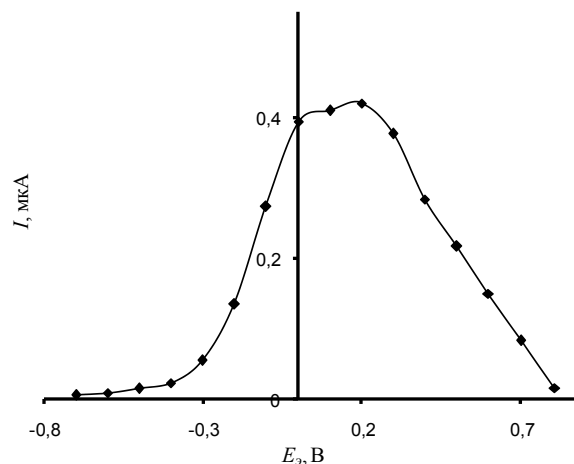


Рис. 2. Зависимость тока катодного пика от потенциала электролиза на СЭМ при $C_{\text{Se}}=0,1$ мкг/л, $t_s=30$ с

В результате проведенных исследований разработан способ определения селена методом катодной инверсионной ИВА на СЭМ при использовании УФО в процессе анализа. Фоновым раствором служил 0,75 М НСООН, растворенный кислород удаляли путем облучения анализируемого раствора УФ-лампами предварительно и на всех этапах регистрации вольтамперограмм, кроме этапа развертки потенциала. При концентрации ионов Se(IV) в растворе свыше 0,03 мкг/л на катодной инверсионной вольтамперограмме регистрировали пик при потенциале $-0,70 \pm 0,02$ В (рис. 3), высота которого зависит от концентрации Se(IV) в анализируемом растворе.

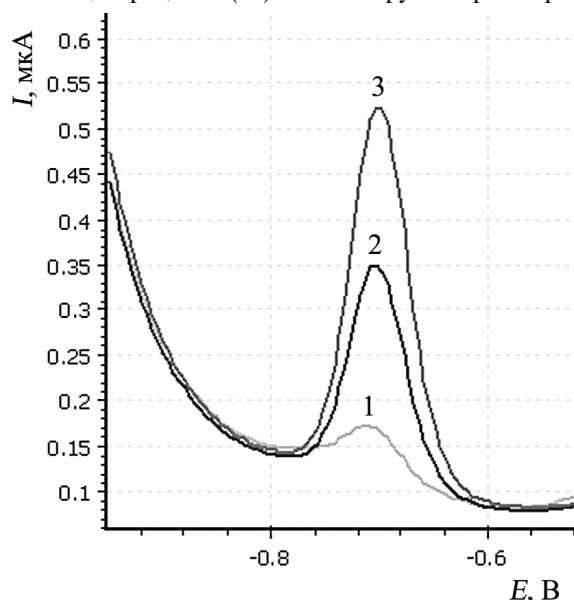


Рис. 3. Катодные инверсионные вольтамперограммы на СЭМ с УФО раствора 0,75 М НСООН, содержащего: 1) фоновый раствор; 2) 1,0; 3) 2,0 мкг/л ионов Se(IV) ($E_s=0,0$ В, $t_s=30$ с)

Для аналитического сигнала Se(IV) , полученного на СЭМ, были исследованы зависимости тока пика от потенциала электролиза (рис. 2), времени электролиза (рис. 4).

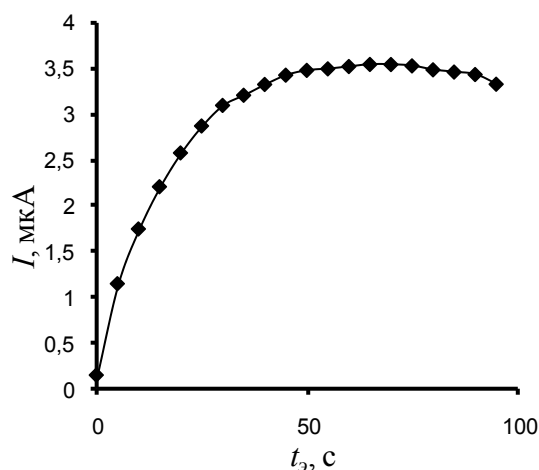


Рис. 4. Зависимость тока катодного пика от времени электролиза на СЭМ при $C_{\text{Se}}=1 \text{ мкг/л}$, $E_3=0,0 \text{ В}$

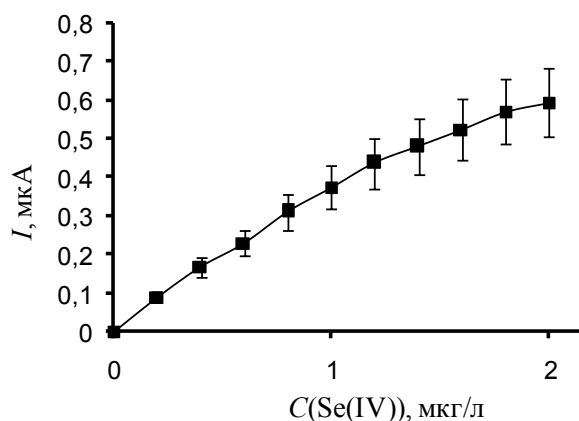


Рис. 5. Зависимость тока катодного пика (при $E_3=-0,70 \text{ В}$) от концентрации Se(IV) на СЭМ при $E_3=0,0 \text{ В}$, $t_3=30 \text{ с}$

Исходя из полученных зависимостей, были выбраны оптимальные условия определения селена (IV) с использованием СЭМ при УФО анализируемого раствора: $E_3=0,0 \text{ В}$; $t_3=30\text{...}90 \text{ с}$. При выбранных условиях изучена зависимость аналитического сигнала селена (IV) от концентрации селена (IV) в растворе (рис. 5).

Из зависимости (рис. 5) видно, что градуировочный график линеен в диапазоне концентраций от 0,03 до 1 мкг/л, что позволяет использовать данный способ определения при анализе различных по содержанию селена продуктов. Способ обеспечивает чувствительность на уровне 0,01 мкг/л.

Выводы

Для упрощения процедуры аналитического определения микроколичеств Se(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии с применением в качестве индикаторного серебряного модифицированного электрода на фоне HCOOH впервые использовали фотохимическую дезактивацию растворенного кислорода. Разработан способ определения Se(IV) с оптимальными условиями: фон 0,75 М HCOOH , $E_3=0,0 \text{ В}$; $t_3=30\text{...}90 \text{ с}$, $V_p=50 \text{ мВ/с}$. Достигнута чувствительность определения Se(IV) на уровне 0,01 мкг/л. УФО для дезактивации растворенного кислорода упрощает процедуру анализа, а использование серебряного модифицированного электрода повышает экологическую безопасность анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта У.М.Н.И.К.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. – М.: Наука, 1971. – 252 с.
- Стожко Н.Ю., Шалыгина Ж.В., Молахова Н.А. Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 4. – С. 421–428.
- Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Пикула Н.П. Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. – 1999. – Т. 65. – № 2. – С. 3–6.
- Ting-guo Wu, Wei-zhi Xiang, Fu-zheng Zhang, Jia-gi Deng. Differential anodic stripping voltammetric determination of selenium in hair and flour at a gold-film electrode // Analyst. – 1988. – V. 113. – № 9. – P. 1431–1433.
- Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М., Гладышев В.П. Определение селена (IV) на рутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 2. – С. 187–192.
- Zhang B., Xu H., Yu J.C. Determination of total gaseous selenium in atmosphere by honeycolmb denuder/differential pulse cathodic stripping voltammetry // Talanta. – 2002. – V. 57. – № 2. – P. 323–331.
- Stoica A.-I., Babaua G.-R., Iorgulescu E.-E., Marinescu D., Baiulescu G.-E. Differential pulse cathodic stripping voltammetric determination of selenium in pharmaceutical products // Journal pharmaceutical and biomedical analysis. – 2002. – V. 30. – № 4. – P. 1425–1429.
- Quentel F., Elleoet C. Speciation analysis of selenium in seawater by cathodic stripping voltammetry // Electroanalysis. – 1999. – V. 11. – № 1. – P. 47–51.
- Takashi Ishiyama, Tatsuhiko Tanaka. Cathodic Stripping voltammetry of selenium (IV) at a silver disk electrode // Analytical chemistry. – 1996. – V. 68. – № 21. – P. 3789–3792.
- Elleouet C., Quentel F., Madec C. Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry // Water research. – 1996. – V. 30. – № 4. – P. 909–914.
- Ochsenkuhn-Petropoulou M., Tsopelas F. Speciation analysis of selenium using voltammetric techniques // Analytica chimica acta. – 2002. – V. 467. – № 1–2. – P. 167–178.
- Стожко Н.Ю., Моросанова Е.И., Колядина Л.И., Фомина С.В. Керамический композиционный электрод для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61. – № 2. – С. 170–178.
- Lange B., Van Den Berg C.M.G. Determination of selenium catalytic cathodic stripping voltammetry // Analytica chimica acta. – 2000. – V. 418. – № 1. – P. 33–42.

14. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федулов Д.М., Еременко Е.А., Дедов А.Г. Определение Se(IV) методом катодной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью // Журнал аналитической химии. – 2006. – Т. 61. – № 1. – С. 85–91.
15. Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59. – № 5. – С. 541–546.
16. Inam R., Somer G. A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry // Food chemistry. – 2000. – V. 69. – № 3. – P. 345–350.
17. Lambert D.F., Turoczy N.J. Comparison of digestion method for the determination of selenium in fish tissue by cathodic stripping voltammetry // Analytica chimica acta. – 2000. – V. 408. – № 1–2. – P. 97–102.
18. Захарова Э.А. Применение фотохимических реакций в вольтамперометрическом анализе // Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии: Матер. симп. – Томск, 28.09–1.10.2000. – Томск: ТПУ, 2000. – С. 85–99.
19. Пат. 957090 РФ. МПК⁵ G01N 27/48. Способ полярографического анализа / Г.М. Мокроусов, Э.А. Захарова, Т.Н. Клевцова, Г.А. Катаев, В.Н. Волкова; Заявлено 25.07.1980; Опубл. 07.09.1982.
20. Захарова Э.А., Мокроусов Г.М., Волкова В.Н., Лисецкий В.Н. Фотохимический способ устранения влияния кислорода в полярографических методах анализа // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т. 38. – В. 9. – С. 1584–1586.
21. Волкова В.Н. Метод инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением для устранения влияния растворенного кислорода и применение его к анализу вод: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Свердловск, 1984. – 19 с.
22. Волкова В.Н., Захарова Э.А., Хустенко Л.А. Выбор условий и оценка метрологических характеристик определения тяжелых металлов в природных и сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением // Журнал аналитической химии. – 1987. – Т. 42. – № 2. – С. 246–251.
23. Хустенко Л.А., Захарова Э.А., Иванов Ю.А. Оптимизация условий получения аналитического сигнала в инверсионной вольтамперометрии с УФ-облучением // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47. – № 2. – С. 319–324.
24. Захарова Э.А., Волкова В.Н. Инверсионная вольтамперометрия с УФ-облучением. Механизм дезактивации растворенного кислорода // Журнал аналитической химии. – 1984. – Т. 39. – № 4. – С. 536–641.
25. Пат. 2135989 РФ. МПК⁶ G01N 27/48. Способ полярографического анализа неорганических веществ в растворе / Ю.А. Иванов, Э.А. Захарова, Л.А. Хустенко; Заявлено 27.11.1997; Опубл. 27.08.1999.
26. Носкова Г.Н., Толмачева Т.П., Иванова Е.Е. Определение различных соединений йода в водах методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2004. – Т. 70. – № 11. – С. 9–13.
27. Немодрук А.А. Фотохимические реакции в аналитической химии. – М.: Химия, 1972. – 168 с.
28. Пат. 2237888 РФ. МПК⁷ G01N 27/30, 27/48. Способ изготовления модифицированного электрода для одновременного инверсионно-вольтамперометрического определения следов тяжелых металлов и иодид-ионов / Г.Н. Носкова, А.В. Заичко, Е.Е. Иванова, Т.П. Толмачева, А.Н. Мержа; Заявлено 17.07.2003; Опубл. 10.10.2004.
29. Антонова С.Г., Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Использование ультрафиолетового облучения при определении селена методом инверсионной вольтамперометрии // Электрохимические методы анализа – 2008: Матер. VII Всеросс. конф. – г. Уфа, 1–6 июня 2008. – Уфа: ГУП НИИ БЖД РБ, 2008. – С. 6.
30. Zuman P., Somer G. Polarographic and voltammetric behavior of selenious acid and its use in analysis // Talanta. – 2000. – V. 51. – P. 645–665.

Поступила 18.09.2009 г.