

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА(IV) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА АНОДНОЙ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

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

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

Проведены исследования по использованию золотых углеродсодержащих электродов для определения Se(IV) с использованием метода анодной инверсионной вольтамперометрии. Выбраны оптимальные условия подготовки и регенерации электрода. Разработан способ определения Se(IV) при следующих оптимальных условиях: фоновый раствор – раствор 0,003 М лимонной кислоты, потенциал электролиза – (1,2...1,7) В; время электролиза 5...100 с, скорость изменения потенциала 40 мВ/с. Минимальная определяемая концентрация элемента – 0,05 мкг/л. Способ позволяет проводить определение Se(IV) при содержании хлоридов в растворе менее 150 мг/л.

Ключевые слова:

Селен, анодная инверсионная вольтамперометрия, золотой ультрамикрорезистор.

Key words:

Selenium, anodic stripping voltammetry, gold ultramicroelectrode.

Селен является одним из жизненно важных микроэлементов, выполняя роль мощного природного антиоксиданта. Селен предупреждает возникновение и развитие кардиологических и ряда онкологических заболеваний, участвует в метаболизме йода и поддерживает иммунологический статус организма, является составной частью множества белков, липосахаридов и ферментов. Дефицитом селена обусловлено около 20 патологий и 50 болезненных состояний [1, 2]. Однако селен имеет узкий интервал его количества, необходимого и безопасного для человека: от 50 до 220 мкг в сутки. Поэтому не только недостаточное, но и избыточное поступление селена в организм человека с водой, пищевыми продуктами и медицинскими препаратами может послужить причиной возникновения тяжелых заболеваний.

Для определения селена(IV) с помощью метода инверсионной вольтамперометрии (ИВ) используют два ее варианта: анодную и катодную ИВ. Анализ литературных данных показывает, что наиболее часто при идентификации селена применяют катодную ИВ с использованием ртутных электродов [1, 3–8]. Расчетный предел обнаружения, достигнутый разными исследователями, составляет 0,002...0,01 мкг/л. Недостатком большинства методик катодного вольтамперометрического определения селена является мешающее влияние кислорода и необходимость его удаления из раствора при анализе, а также применение токсичных ртутных электродов.

Указанных недостатков лишен метод анодной ИВ с применением золотых индикаторных электродов. Обзор литературных данных свидетельствует о немногочисленности работ по данному методу определения селена [9–13]. Авторы используют следующие типы золотых электродов: пленочный электрод на графитовой или стеклоуглеродной подложке [9, 10], вращающийся дисковый электрод [11], электроды, изготовленные из компакт-дисков

[12], ансамбли ультрамикрорезисторов [13]. Минимальной определяемой концентрации 0,04 мкг/л удалось достичь с применением золотого вращающегося дискового электрода, однако авторы указывают на строгие ограничения по содержанию селена в растворе электрохимической ячейки, связанные с появлением нескольких пиков [11].

Немногочисленность опубликованных работ в области анодного ИВ определения селена обусловлена существенными недостатками данного способа, такими как сложность изготовления золотых электродов и их короткий срок службы [9, 12, 13], а также мешающее влияние хлоридов, которые образуют с золотом прочные комплексы и сдвигают потенциал его растворения в катодную область, при этом маскируя ток анодного пика селена. Последнее значительно ограничивает использование анодной ИВ при анализе реальных объектов на содержание селена. Э.А. Захаровой с соавторами для устранения мешающего влияния хлоридов при определении селена в воде был использован прием смены электролита на стадии анодного растворения концентрата селена: электронакопление селена проводили в присутствии мешающих анионов, а анодное растворение концентрата – в чистом фоновом электролите [9]. Это усложняет процедуру анализа и приводит к увеличению погрешности результатов анализа.

Целью данной работы являлась разработка способа определения Se(IV) с помощью метода анодной ИВ при использовании простых в изготовлении, недорогих и имеющих длительный срок службы золотых пленочных электродов, позволяющих анализировать растворы с содержанием селена на уровне 0,05 мкг/л в присутствии хлорид-ионов в анализируемом растворе.

Измерения проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томьяналит» (г. Томск) с тремя встроенными закрытыми трехэлектродными элек-

трохимическими ячейками объемом по 20 мл. Перемешивание растворов осуществляли путем вибрирования индикаторного электрода. Частота колебаний электрода составляла 40 Гц, амплитуда вибрирования рабочей поверхности электрода – ± 3 мм. В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ($\text{Ag}/\text{AgCl}/1\text{M KCl}$). В качестве индикаторного электрода использовали золотой углеродсодержащий электрод (ЗУЭ). Индикаторный ЗУЭ представляет собой дисковый углеродсодержащий электрод (УЭ) с диаметром рабочей поверхности 3 мм, изготовленный по технологии «литье под давлением» из электропроводящей смеси сажа:полиэтилен с соотношением 16:84, покрытый золотой пленкой путем электролиза раствора HAuCl_4 с концентрацией золота 500 мг/л. УЭ промышленно производится НПП «Томаналит» (г. Томск). Обновление поверхности УЭ проводили путем срезания слоя толщиной 1...2 мм. Вольтамперограммы были записаны и обработаны с использованием программного обеспечения VALabTx.

В работе применяли реактивы марки «о.с.ч.» или «х.ч.», а также государственные стандартные образцы (ГСО) состава водного раствора ионов селена (IV) 1 г/л. Все растворы были приготовлены с использованием бидистиллированной воды. Аттестованные смеси с содержанием ионов селена (IV) 100,0; 10,0; 1,0 и 0,20 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 селена (IV) использовали ток пика, регистрируемого на анодной вольтамперограмме в области потенциалов $+(0,77...0,83)$ 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_s) и проводили электролиз в течение 5...150 с при перемешивании растворов путем вибрирования индикаторных электродов. Потенциал, подаваемый на электроды, варьировали в диапазоне $+0,50...-2,1$ В.

Вольтамперную зависимость анодного электроокисления осадка, полученного при электролизе в оптимальных условиях, регистрировали при изменении потенциала от $+0,5$ до $+1,05$ В со скоростью 40 мВ/с. Для измерений концентрации Se(IV) в растворе электрохимической ячейки применяли метод добавок.

В ходе экспериментов было исследовано влияние условий подготовки рабочей поверхности ЗУЭ на следующие характеристики индикаторного электрода: время жизни, робастность, минимальная определяемая концентрация, рабочий диапазон, чувствительность. Нанесение пленки золота на УЭ проводили электролизом раствора HAuCl_4 концентрации 500 мг/л в режиме постоянного тока (0,050 мА) или постоянного потенциала

(0,0...–0,1 В) при различных временах электронакопления (30...90 с) без перемешивания раствора. Как показали Э.А. Захарова с коллегами [14], такие условия модифицирования УЭ позволяют формировать на его поверхности нерегулярный ансамбль золотых микроэлектродов с размером отдельных электродов 100...700 нм. Условиями электролиза золота можно влиять на размер получаемых электродов и их распределение на поверхности.

В ходе данной работы было установлено, что электролиз золота при постоянном токе 0,050 мА в течение 60 с позволяет получать ЗУЭ, имеющие лучшие характеристики: высокую чувствительность на уровне 0,05 мкг/л, длительное время жизни – в течение 14 дней, меньшую величину остаточного тока в рабочей области потенциалов определения селена (IV) 0,5...1,05 В. Высокая чувствительность ЗУЭ может быть объяснена тем, что окислительно-восстановительные реакции селена кинетически быстрее и более обратимы на золотых ультрамикроэлектродных ансамблях, чем на золотых макроэлектродах [13].

Проведены исследования по выбору оптимального фонового электролита для определения Se(IV) с помощью метода анодной ИВ на ЗУЭ. Из литературных источников известно, что регистрацию тока пика селена на золотых электродах необходимо проводить в фоновых растворах неорганических кислот, электрохимически неактивных в области потенциалов 0...1 В [10, 13]. В качестве фонового электролита изучены серная, азотная и хлорная кислоты. Выявлено, что на ток пика селена (IV) не оказывает влияние природа аниона кислоты, тогда как значение рН фонового электролита оказывает существенное влияние на форму остаточного тока и высоту тока пика селена. При рН фонового раствора более 5,5 ток пика Se(IV) не регистрируется при его концентрации в растворе менее 10 мкг/л. Снижение рН раствора до 4 приводит к увеличению величины тока пика и улучшению его воспроизводимости.

Максимальное соотношение между величиной тока пика селена и величиной остаточного тока достигнуто при концентрации кислот в фоновом растворе 0,002...0,005 М, что соответствует рН=3...4 (рис. 1). Аналитический сигнал Se(IV) имеет одинаковый вид и одинаковую высоту (в рамках воспроизводимости) на фоне серной, азотной и хлорной кислот, а минимальная определяемая концентрация селена составляет 0,05 мкг/л. Дальнейшее увеличение концентрации кислот, а следовательно – уменьшение рН фонового раствора, вызывает увеличение наклона остаточного тока и смещение потенциала начала растворения золота с поверхности ЗУЭ в более отрицательную область потенциалов. Это приводит к падению чувствительности электродов и ухудшению воспроизводимости тока пика селена. При кислотности фонового раствора рН=1...2 минимальная определяемая концентрация селена(IV) составляет более 0,2 мкг/л. Также было выявлено, что работа в более кислых фоновых растворах уменьшает время жизни ЗУЭ.

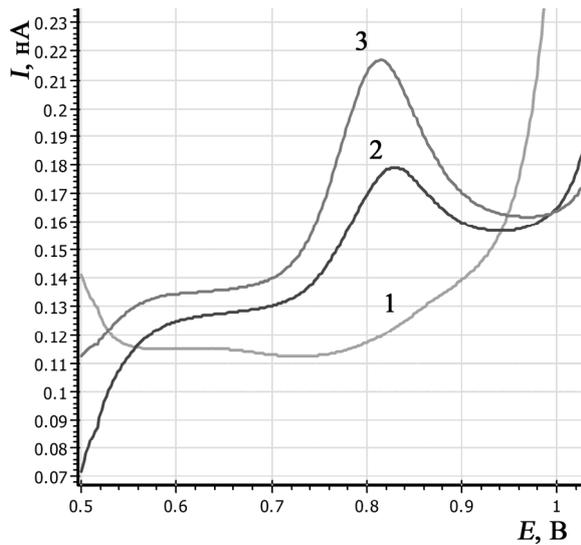


Рис. 1. Анодные вольтамперограммы на ЗУЭ раствора $0,003 \text{ M HClO}_4$, содержащего: 1) фоновый раствор; 2) 0,5; 3) 1,0 мкг/л ионов Se(IV) ($E_s = -1,5 \text{ V}$, $t_s = 40 \text{ c}$)

Впервые была исследована возможность использования муравьиной и лимонной кислот при анодном определении селена (IV) (рис. 2). При этом аналитический сигнал селена (IV) в растворе 5 мМ лимонной кислоты примерно в 2 раза меньше аналогичного сигнала, полученного с использованием неорганических кислот. Было отмечено, что добавление в электрохимическую ячейку с лимонной кислотой 0,005...0,01 мл раствора 1 М хлорида калия увеличивает ток анодного пика селена на 40...60 %. При этом происходит смещение как потенциала анодного пика селена (IV), так и потенциала растворения золота в катодную область. На фоне 0,005 М муравьиной кислоты ток пика селена регистрируется только в присутствии 1 мМ хлорида калия.

Отмечено, что работа ЗУЭ в растворах, содержащих незначительное количество хлоридов на уровне 0,5...1 мМ, улучшает воспроизводимость аналитического сигнала Se(IV) , повышая робастность ЗУЭ. Учитывая этот факт, был разработан простой и быстрый способ подготовки и регенера-

ции ЗУЭ, состоящий в выдерживании ЗУЭ в растворе 1 мМ хлорида калия при потенциале $+ (1,0 \dots 1,2)$ в течение 20 с, что повышает чувствительность и стабильность работы электродов.

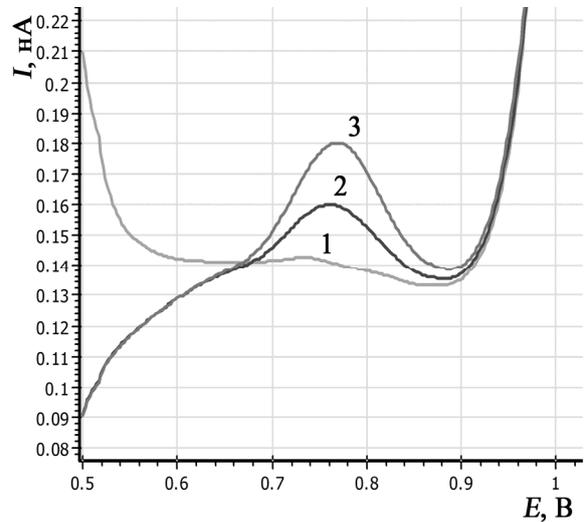


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы на ЗУЭ раствора $0,003 \text{ M H}_2\text{Cit} + 0,001 \text{ M KCl}$, содержащего: 1) фоновый раствор; 2) 0,5; 3) 1,0 мкг/л ионов Se(IV) ($E_s = -1,5 \text{ V}$, $t_s = 40 \text{ c}$)

Изучена зависимость аналитического сигнала селена (IV) от потенциала электроконцентрирования на ЗУЭ в растворах неорганических кислот при различных значениях pH фоновых растворов (рис. 3).

Как видно из рис. 3, а, при кислотности фоновых растворов $\text{pH} = 4$ потенциал электроконцентрирования, при котором регистрируется максимальный ток пика селена (IV), находится в области $- (1,3 \dots 1,7) \text{ V}$. В то время как в кислых фоновых растворах с $\text{pH} = 2$ оптимальный потенциал электроконцентрирования приходится на $-0,7 \text{ V}$.

Наличие тока пика на анодной вольтамперограмме раствора, содержащего селен (IV), может быть объяснено следующими электрохимическими процессами, протекающими на поверхности ЗУЭ.

При электроконцентрировании:

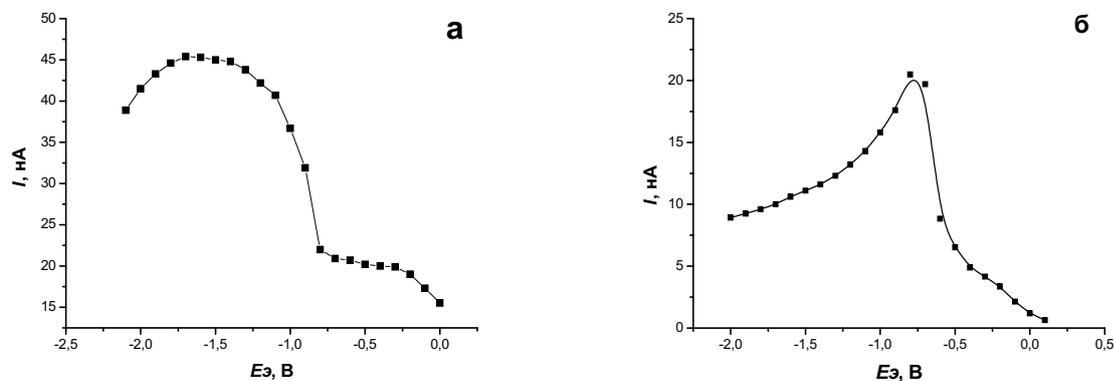
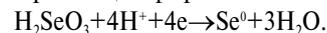
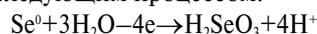
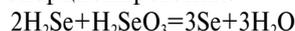


Рис. 3. Зависимость тока анодного пика селена (IV) от потенциала электролиза на ЗУЭ при $C_{\text{Se}} = 2 \text{ мкг/л}$, $t_s = 15 \text{ c}$ в растворах с концентрацией HClO_4 : а) 0,003 М; б) 0,023 М

При регистрации анодных вольтамперограмм наличие тока пика при потенциале $0,80 \pm 0,03$ В обусловлено следующим процессом:



Смещение потенциала электроконцентрирования в катодную область $-(1,0 \dots 1,3)$ В делает возможным восстановление селена (IV) до H_2Se с последующим протеканием в средней области pH реакции диспропорционирования:



Авторы [11, 12] показали, что при отрицательных потенциалах электроконцентрирования, при которых происходит восстановление Se(IV) до Se(II) , образующийся H_2Se может реагировать с селенистой кислотой с образованием элементарного селена.

Значительное увеличение аналитического сигнала селена при потенциалах электроконцентрирования отрицательнее $-0,8$ В предположительно связано с дополнительным образованием Se(0) за счет параллельного протекания реакции диспропорционирования. Реакция протекает при $\text{pH}=3 \dots 4$. При $\text{pH}=2$ реакция не идет, а уменьшение высоты аналитического сигнала селена при потенциалах накопления отрицательнее $-0,7$ В в растворах с pH менее 2 (рис. 3, б) связано с возрастающей конкуренцией образования H_2 на свободной золотой поверхности. Данное предположение согласуется с мнением авторов [11].

Таким образом, изменяя потенциал электроконцентрирования и концентрацию раствора фонового электролита, возможно создание оптимальных условий для протекания процесса восстановления селена (IV) на поверхности ЗУЭ по двум механизмам. На данный факт также указывают и градуировочные графики, построенные при различных потенциалах электроконцентрирования в различных значениях pH и имеющие различную чувствительность и рабочий диапазон определения селена (IV) (рис. 4).

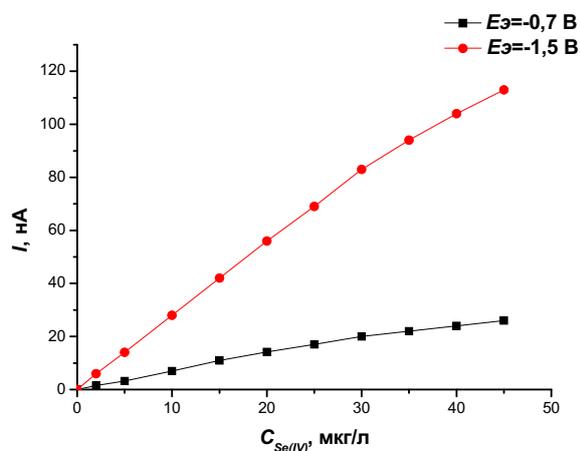


Рис. 4. Зависимость тока анодного пика от концентрации Se(IV) на ЗУЭ при различных значениях потенциала электроконцентрирования (E_z), $t_s=5$ с

Разработанный способ определения Se(IV) методом анодной ВА на ЗУЭ реализуется следующим образом. В кварцевые стаканчики объемом 20 мл помещали фоновый раствор $0,003$ М H_3Cit и устанавливали в анализатор. Съемку вольтамперограмм осуществляли при выбранных параметрах определения (потенциал электролиза $E_s = -1,5$ В, время электролиза $t_s = 5 \dots 100$ с, скорость изменения потенциала $V_p = 40$ мВ/с). В связи с тем, что разработанный способ обеспечивает высокую чувствительность определения Se(IV) , возможно фиксирование тока анодного пика элемента в фоновом растворе, значение которого учитывается при расчете результатов определения. Затем вносили в электрохимическую ячейку аликвоту анализируемой пробы, содержащей Se(IV) . На анодной вольтамперограмме регистрировали ток пика при потенциале $+0,80 \pm 0,03$ В, высота которого зависит от концентрации Se(IV) в анализируемом растворе. Для измерений концентрации Se(IV) в растворе электрохимической ячейки применяли метод добавок: вносили в анализируемый раствор добавку аттестованной смеси ионов Se(IV) и регистрировали вольтамперограммы пробы с добавкой. Разработанный способ позволяет проводить определение Se(IV) при его содержании в растворе электрохимической ячейки от $0,05$ до 40 мкг/л.

Аналитический сигнал селена остается неизменным в присутствии избытка меди (100:1), железа (500:1), мышьяка (50:1), щелочных и щелочноземельных металлов (10000:1). Не мешают определению все ионы металлов, которые восстанавливаются электрохимически при потенциале отрицательнее $-0,4$ В. Из анионов не мешают перхлораты, сульфаты, фосфаты, нитраты. Нитриты, бромиды, иодиды незначительно изменяли величину остаточного тока и уменьшали чувствительность определения селена, не влияя на правильность результатов измерений. Мешающее влияние оказывают хлорид-ионы при их содержании в растворе свыше 50 мг/л с использованием в качестве фонового электролита азотной, серной или хлорной кислоты, свыше 150 мг/л – лимонной или муравьиной кислоты.

Выводы

Для определения микроконцентраций Se(IV) методом анодной вольтамперометрии использован простой в изготовлении, недорогой и имеющий длительный срок службы золотой углеродсодержащий электрод, позволяющий проводить определение элемента при содержании хлоридов в растворе менее 150 мг/л. Разработан способ определения Se(IV) с оптимальными условиями регистрации аналитического сигнала: фоновый раствор – $0,003$ М лимонная кислота, потенциал электролиза $-(1,2 \dots 1,7)$ В; время электролиза $5 \dots 100$ с; скорость изменения потенциала 40 мВ/с; минимальная определяемая концентрация $0,05$ мкг/л.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. – М.: Наука, 1971. – 252 с.
2. Тутельян В.А., Кныжев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. – М.: Изд-во РАМН, 2002. – 224 с.
3. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Кулагин Е.М., Гладышев В.П. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии // Журнал аналитической химии. – 2003. – Т. 58. – № 2. – С. 187–192.
4. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Tsopeles F. Speciation analysis of selenium using voltammetric techniques // Analytica chimica acta. – 2002. – V. 467. – № 1–2. – P. 167–178.
5. 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.
6. Lange B., Van Den Berg C.M.G. Determination of selenium catalyzed cathodic stripping voltammetry // Analytica chimica acta. – 2000. – V. 418. – № 1. – P. 33–42.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. 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. – P. 1431–1433.
11. Andrews R.W., Johnson D.C. Voltammetric deposition and stripping of selenium (IV) at a rotating gold-disk electrode in 0.1 M perchloric acid // Analytical chemistry. – 1975. – V. 47. – № 2. – P. 294–299.
12. Pereira C.F., Gonzaga F.B., et al. Determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry using gold electrodes made from recordable CDs // Talanta. – 2006. – V. 69. – P. 877–881.
13. Tan S.H., Kounaves S.P. Determination of selenium (IV) at a micro-fabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry // Electroanalysis. – 1998. – V. 10. – № 6. – P. 364–368.
14. Захарова Э.А., Носкова Г.Н. Электрохимические методы изучения поверхности электродных материалов: золотые микроансамбли // Методы исследования состава и структуры функциональных материалов: Труды I Всеросс. научной конф. – Новосибирск, 2009. – С. 342.

Поступила 31.05.2010 г.

УДК 544.06;541.13

ОЦЕНКА ФАЗОВОГО СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ОСАДКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНУ

Э.М. Габдурахманова, Э.В. Горчаков, Т.С. Глызина, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет
E-mail: nak@anchem.chtd.tpu.ru

Предложен способ расчета для величины смещения потенциала ($\Delta E_{\text{на}}$) в случае селективного электроокисления электроотрицательного компонента (Hg, Bi, In) из электролитического осадка. По этой величине и потенциалу пика электроокисления чистого металла проводится оценка потенциала максимума селективного электроокисления электроотрицательного компонента из интерметаллического соединения. Сравнение расчетных данных с данными эксперимента, полученными при электроокислении осадка, позволяет оценить фазовый состав (A_xB_y) образующихся на электроде интерметаллических соединений.

Ключевые слова:

Фазовый анализ, электрохимические методы, инверсионная вольтамперометрия, висмут, индий, платина, ртуть.

Key words:

Phase analysis, electrochemical method, stripping voltammetry, bismuth, indium, platinum, mercury.

Введение

Вопросы фазового состава электролитических осадков, при совместном электроосаждении двух или нескольких элементов, являются предметом особого интереса в методе инверсионной вольтамперометрии (ИВ), так как введение посторонних металлов в электролитический осадок часто изменяет поляризационные характеристики электроокисления индивидуальных компонентов [1–3]. Как правило, электролитические осадки состоят всего из 4–10 атомных слоев, поэтому для оценки фазового состава электролитических осадков иног-

да используют нейтроноактивационный анализ. Чрезвычайно редко используются методы анализа фазового состава образующихся бинарных электролитических осадков, такие как рентгенофазовый анализ, электронография, очевидно, из-за больших экспериментальных трудностей, связанных с малыми количествами образующегося на электроде вещества.

Целью данной работы было оценить фазовый состав бинарных электролитических осадков на основе платины, используя метод инверсионной вольтамперометрии.