

УДК 546.15:543.253

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНА МЕТОДОМ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ НА ЗОЛОТОМ МИКРОЭЛЕКТРОДНОМ АНСАМБЛЕ

М.Л. Москалева, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова

Томский политехнический университет

E-mail: ds_1@list.ru

Предложен способ определения нитрит-иона методом прямой вольтамперометрии с применением золотого микроэлектродного ансамбля на основе углеродного композитного твердого электрода. Выбраны оптимальные условия подготовки микроэлектродного ансамбля. Изучено влияние состава фонового раствора и параметров регистрации вольтамперограммы на аналитический сигнал нитрит-иона. На основе предложенного способа разработана методика определения нитрит-иона в питьевых и слабоминерализованных природных водах.

Ключевые слова:

Нитрит-ион, золотой микроэлектродный ансамбль, вольтамперометрия.

Key words:

Nitrite, gold microelectrode array, voltammetry.

Среди неорганических веществ, содержание которых в объектах окружающей среды требует постоянного контроля, важное место занимают нитрит-ионы, которые являются высокотоксичными канцерогенами [1–5]. При попадании в кровеносную систему в небольшом количестве они вызывают расширение сосудов вследствие частичного паралича сосудодвигательного центра [1], приводят к необратимому превращению гемоглобина в метгемоглобин, что вызывает острое кислородное голодание организма [2]. В кислой среде желудочно-кишечного тракта нитриты превращаются в канцерогенные нитрозоамины, что при постоянной интоксикации может привести к возникновению раковых опухолей [3, 4]. Нитрит-ионы относят к числу нормируемых компонентов. Предельно допустимая концентрация в водах питьевого и культурно-бытового назначения составляет 3,3 мг/дм³, в водах рыбохозяйственного назначения – 0,08 мг/дм³ [6].

Среди многообразия существующих методов определения нитрит-ионов преобладают спектрофотометрические и электрохимические [7] с использованием ртутного капельного [8, 9], компактного золотого [10], стеклоуглеродного, графитового электродов [7], а так же электродов, модифицированных различными органическими и неорганическими полимерными соединениями [11–13]. Предложено большое количество методик косвенного электрохимического определения нитрит-иона: через продукты реакции нитрозирования [14] или по току окисления образовавшегося при реакции с нитрит-ионом йода [15, 16].

Спектрофотометрические методы обладают достаточной чувствительностью, но требуют использования токсичных и/или канцерогенных реагентов. Электрохимические методики лишены этого недостатка, но не обеспечивают требуемой чувствительности определения нитрит-ионов, либо предложенные методы изготовления рабочих электродов сложны. Из электрохимических методов

наибольшей чувствительности определения нитрит-ионов позволяет достигнуть метод вольтамперометрии (ВА).

Целью данной работы являлся выбор условий высокочувствительного определения нитрит-иона в водах методом прямой ВА с применением золотого микроэлектродного ансамбля на основе углеродного твердого композитного электрода.

Экспериментальная часть

Измерения проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск) с тремя закрытыми трехэлектродными электрохимическими ячейками объемом 20 мл. Перемешивание растворов осуществляли путем вибрации индикаторного электрода. Частота колебаний электрода 40 Гц, амплитуда вибрации рабочей поверхности электрода ± 2 мм.

Индикаторный электрод – золотой микроэлектродный ансамбль (Au-МЭА) – готовили нанесением золота на углеродный композитный твердый электрод путем электролиза раствора золотохлористоводородной кислоты с концентрацией по золоту 1000 мг/дм³ в режиме заданного потенциала без перемешивания раствора. Время электролиза варьировали от 2 до 1000 с, потенциал – от –0,5 до 0,5 В. Обновление поверхности Au-МЭА проводили путем срезания тонкого слоя с торца электрода и нанесением золота на свежесрезанную поверхность.

Углеродный композитный твердый электрод серийно выпускается НПП «Томьаналит» (г. Томск) под торговой маркой «углеродсодержащий электрод». Метод изготовления Au-МЭА заключается в «литье под давлением» полиэтиленового концентрата технического углерода с содержанием технического углерода 30 % и полиэтилена 70 %.

В качестве вспомогательного и электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод (Ag/AgCl/1M KCl). Вольтамперные кривые анод-

ного окисления нитрит-иона регистрировали при линейном изменении потенциала от 0,0 до 1,0 В со скоростью 60 мВ/с с последующим дифференцированием. Для измерений концентрации нитрит-иона в растворе электрохимической ячейки применяли метод добавок.

Измерения рН проводили на рН-метре-иономере ИТАН производства ООО НПП «Томьаналит» (г. Томск).

Изучение поверхности Au-МЭА проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips SEM515 при ускоряющем напряжении 25 кВ.

Все измерения проводились при температуре $20 \pm 5^\circ\text{C}$.

В работе применяли реактивы марки «ос.ч.» или «х.ч.», а также государственные стандартные образцы состава водного раствора нитрит-ионов, содержащие 1 мг/см³ (ОАО «Уральский завод химических реактивов»). Водные растворы нитрит-иона меньшей концентрации готовили кратным разбавлением стандартных образцов бидистиллированной водой и хранили в холодильнике.

Растворы фоновых электролитов готовили растворением точных навесок сухих солей «ос.ч.» (нитрат натрия, сульфат натрия, лимонная кислота, дигидротартрат калия) в бидистиллированной воде.

Растворы кислот (хлорной, азотной, серной) готовили из стандартных растворов кислот «ос.ч.» разбавлением в мерных колбах вместимостью 100 мл.

Результаты и их обсуждение

Ток и воспроизводимость пика нитрит-иона зависят от условий формирования золотого микроэлектродного ансамбля на поверхности углеродного композитного электрода. Оптимальные параметры электролиза золота подбирали экспериментально. Для всех Au-МЭА, полученных при осаждении золота в разных условиях, строили градуировочные зависимости тока пика нитрит-иона от его концентрации в растворе. Основными критериями выбора условий формирования Au-МЭА были: диапазон прямолинейного участка градуировочного графика, воспроизводимость тока пика нитрит-иона, отношение тока пика нитрит-иона к фоновому току (сигнал/помеха), а также время работы Au-МЭА без регенерации рабочей поверхности.

Электроосаждение золота на поверхность электрода, представляющего собой композит углерод-полиэтилен с преобладающим содержанием полиэтилена, позволяет формировать поверхность электрода в виде ансамбля золотых микроэлектродов, образующихся на поверхности частиц углерода. Как показало изучение поверхности Au-МЭА с использованием электронной микроскопии, количество золотых микроэлектродов, их диаметр и расстояние между ними зависят от времени и потенциала электролиза золота и изменяется от 250 до 2000 нм (рис. 1).

Установлено, что лучшими электродами для определения нитрит-ионов являются Au-МЭА, полученные путем электролиза золота при потенциале 0 В в течение 30...90 с. Образующиеся при этом золотые микроэлектроды имеют размер 0,4...1,4 мкм и неупорядоченно расположены на поверхности на расстоянии 0,5...12 мкм друг от друга.

Расстояние между микроэлектродами, превышающее их размер, позволяет избежать диффузионного влияния между соседними электродами и обеспечивает усиленный массоперенос нитрит-ионов к поверхности электродов радиальной диффузией. Такие ансамбли золотых микроэлектродов обеспечивают максимальный ток пика окисления нитрит-иона и наиболее широкий диапазон линейности градуировочного графика. Потенциал электролиза золота 0 В соответствует предельному току восстановления Au³⁺. При этом потенциале восстановлению золота не мешают параллельные реакции электровосстановления водорода и кислорода, присутствующих в растворе. Накопление пленки золота при потенциалах отрицательнее -0,1 В и времени более 90 с приводит к тому, что расстояние между отдельными микроэлектродами в сформированном ансамбле становится меньше их размера, что в свою очередь ведет к слиянию отдельных полей диффузии в линейный диффузионный слой и ансамбль начинает вести себя как единый макроэлектрод или ансамбль, состоящий из меньшего числа более крупных микроэлектродов. Вольтамперограммы нитрит-ионов, регистрируемые на таких электродах имеют более высокий фоновый ток (увеличивается наклон линии остаточного тока), что приводит к уменьшению соотношения сигнал/помеха, а также ухудшению воспроизводимости пика. Накопление пленки золота при потенциалах положительнее 0,1 В и времени менее 30 с приводит к уменьшению тока пика окисления нитрит-иона. Это связано с тем, что формируемый при этом Au-МЭА содержит микроэлектроды с меньшей величиной поверхности и, хотя массоперенос к ним осуществляется радиальной диффузией, небольшое количество микроэлектродов на поверхности (не все частицы углерода покрываются золотом) не позволяет получить максимальный ток окисления нитрит-ионов.

Изучена возможность определения нитрит-иона в растворах следующих фоновых электролитов: серной, хлорной, азотной, лимонной, уксусной кислот, а также фторида аммония, дигидротартрата калия, сульфата натрия и дигидрофосфата натрия с добавкой серной кислоты. Во всех подкисленных растворах фоновых электролитов с добавкой нитрит-ионов в режиме первой производной при потенциале 0,7...0,8 В регистрируется пик (или волна) тока, зависящий от концентрации нитрит-ионов в растворе, что позволяет использовать его в качестве аналитического сигнала (рис. 2).

Появление пика на вольтамперной кривой обусловлено реакцией электроокисления нитрит-иона [17]:



Изучено влияние pH фонового раствора на ток и форму пика окисления нитрит-иона для фоновых электролитов, обеспечивающих наилучшую

для измерений форму аналитического сигнала – серной, хлорной и азотной кислот. Зависимость тока пика от pH раствора имеет одинаковый характер (рис. 3).

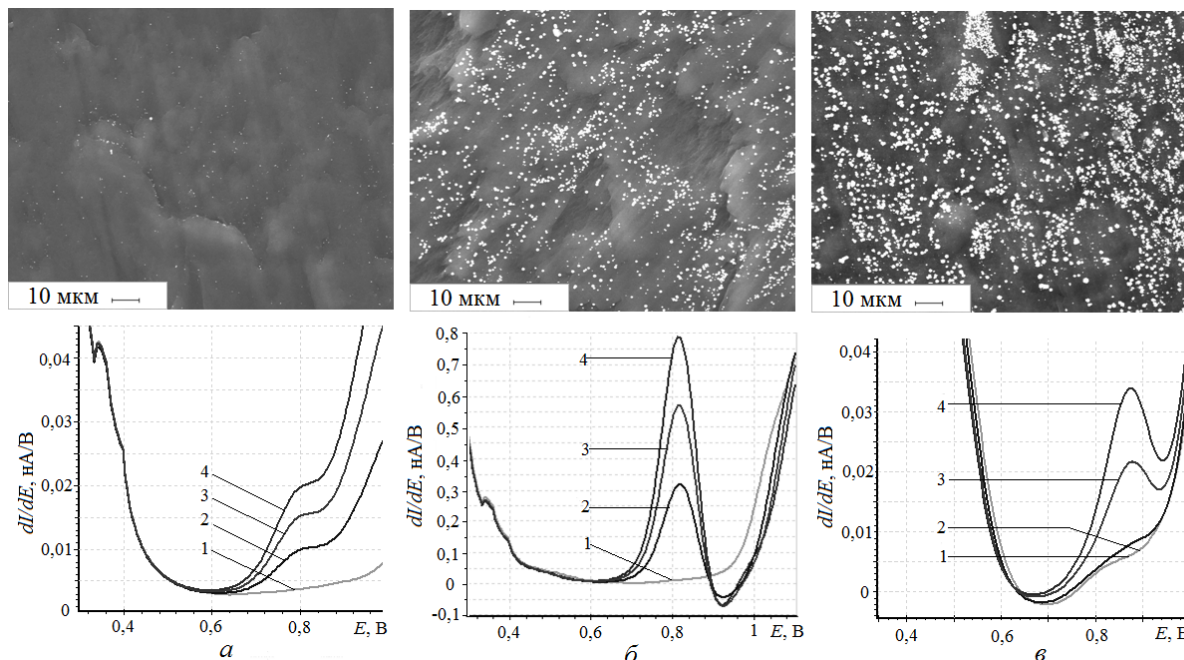


Рис. 1. Распределение золотых микроэлектродных ансамблей на поверхности углеродного композитного электрода, полученного при электроосаждении золота в течение: а) 2; б) 45; в) 180 с, и анодные вольтамперограммы окисления нитрит-иона, полученные на них: 1) фоновый раствор; 2–4) добавка 0,05 мг/л нитрит-иона

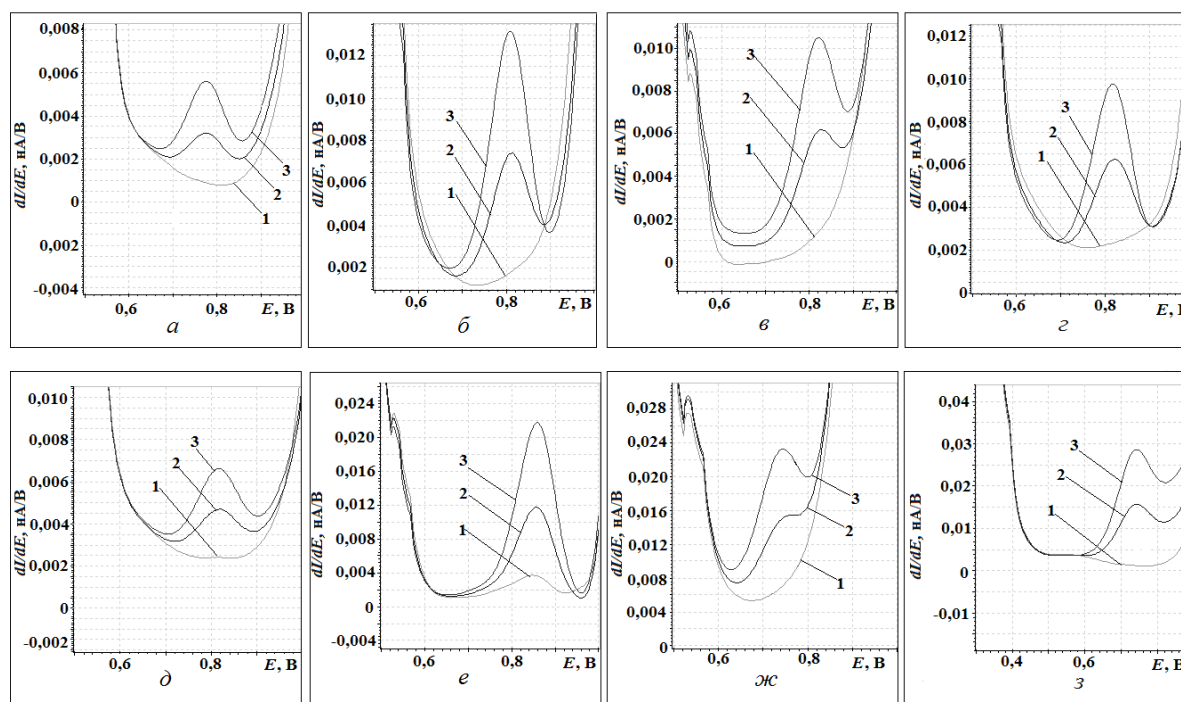


Рис. 2. Анодные вольтамперограммы окисления нитрит-иона на фоне а) 0,05 М $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,002$ М H_2SO_4 , pH 2,4; б) 0,01 М HClO_4 , pH 2; в) 0,012 М H_3Cit , pH 2,6; г) 0,002 М H_2SO_4 , pH 2,4; д) 0,005 М H_2SO_4 , pH 2; е) 0,005 М HNO_3 , pH 2,3; ж) 0,01 М KHTart , pH 4,82; з) 0,01 М CH_3COOH , pH 3,86: 1) фоновый раствор; 2) фоновый раствор с добавкой 0,02 мг/л нитрит-иона; 3) фоновый раствор с добавкой 0,04 мг/л нитрит-иона

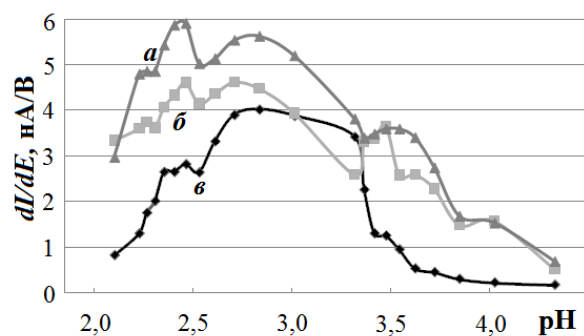


Рис. 3. Зависимость тока пика электроокисления нитрит-иона от pH раствора а) азотной; б) хлорной; в) серной кислоты при концентрации нитрит-иона в растворе 0,5 мг/л

Как видно из рис. 3, максимальный ток электроокисления нитрит-ионов наблюдается при pH фонового электролита в области 2,3...3,3. Уменьшение тока окисления нитрит-иона в более кислых фоновых растворах может быть связано с нестабильностью нитрит-иона в сильно кислых средах из-за его реакции разложения. Осложнение процесса окисления нитрит-иона в фоновых растворах с pH более 4 может быть связано с нехваткой протона. Для дальнейших исследований в качестве фонов нами были выбраны раствор хлорной и раствор серной кислот pH 2,8. Азотная кислота была отвергнута в качестве фона вследствие постоянного присутствия в ней некоторого количества нитрит-ионов.

Изучена зависимость тока пика от концентрации нитрит-иона на фоне 0,002 М серной кислоты (рис. 4).

Как видно из рис. 4, пропорциональная зависимость тока пика от концентрации нитрит-иона в растворе на фоне 0,002 М серной кислоты наблюдается в диапазоне содержаний 0,005...2 мг/л.

Установлено, что определению не мешает более чем 10000-кратный избыток сульфат-, карбонат-, фосфат-, нитрат-ионов, а также ионы кальция, магния, алюминия и железа. Это позволяет использовать метод прямой вольтамперометрии с Au-МЭА в качестве рабочего электрода для определения нитрит-ионов в питьевых и природных

водах. Мешающее влияние проявляют: хлорид-ионы в концентрации более 70 мг/л; ионы ртути (II), серебра (I) и золота (III) в концентрациях более 0,01 мг/л (существенно изменяется форма фоновой кривой).

Влияние хлорид-ионов на форму аналитического сигнала может быть уменьшено при повышении pH фонового электролита до 3,5...3,8. Однако при этом чувствительность метода ухудшается: нижняя граница определяемых содержаний повышается до 0,05 мг/л.

Анализ проводят без удаления кислорода, так как в этой области на Au-МЭА кислород не электроактивен.

Разработанный способ определения нитрит-иона методом вольтамперометрии реализуется следующим образом. Производят отбор проб воды в емкости с плотно притертыми крышками. Для получения достоверных результатов анализа емкости предварительно ополаскивают отбираемой жидкостью, затем наполняют пробой, не допуская свободного объема воздуха под крышкой. Подкислять пробу для консервации недопустимо, так как это приведет к потерям нитрит-иона. Подкисление пробы необходимо проводить непосредственно перед анализом в ячейке.

В кварцевый стаканчик емкостью 20 мл помещается 10 мл 0,002 М раствора серной кислоты и устанавливается в анализатор. Осуществляется регистрация вольтамперограмм фона при выбранных параметрах определения: диапазон потенциалов развертки 0,0...1,0 В, скорость изменения потенциала $V_p=60$ мВ/с, постоянноточковый режим развертки поляризующего напряжения, режим первой производной. Затем в электрохимическую ячейку вносится аликвота анализируемой пробы, содержащей NO_2^- . Объем аликвоты для природных и питьевых вод составляет 1 мл.

На анодной вольтамперограмме регистрируется пик при потенциале 0,75...0,08 В, ток которого зависит от концентрации нитрит-иона в анализируемом растворе. Для измерений концентрации нитрит-иона в растворе электрохимической ячейки применяется метод добавок, в анализируемый раствор вносят известную добавку аттестованной

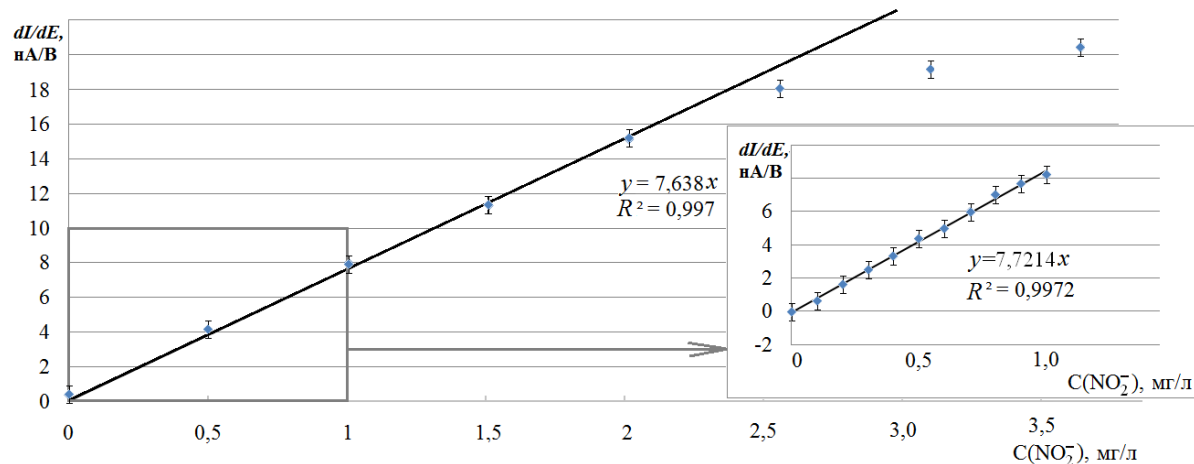


Рис. 4. Зависимость тока пика от концентрации нитрит-иона на фоне 0,002 М серной кислоты

смеси нитрит-иона и регистрируют вольтамперограммы пробы с добавкой. Разработанный способ позволяет проводить определение нитрит-иона при его содержании в растворе электрохимической ячейки в диапазоне: от 0,005 до 2 мг/л.

Определенная с использованием 3σ -критерию нижняя граница определяемых содержаний нитрит-иона методом вольтамперометрии составляет 0,003 мг/л. Результаты определения нитрит-ионов в различных водных объектах приведены в таблице.

Таблица. Результаты определения нитрит-ионов в водах ($P=0,95$; $n=6$)

Проба воды	Найдено, мг/л	Введено, мг/л	Найдено с добавкой, мг/л
Снеговая (снег отобран за городом)	0,0070±0,0020	0,0050	0,012±0,002
Снеговая (снег отобран в центре города)	0,054±0,015	0,025	0,078±0,002
Речная	0,086±0,023	0,050	0,13±0,02
Водопроводная (холодное водоснабжение)	0,017±0,005	0,010	0,028±0,007
Водопроводная (горячее водоснабжение)	<0,0050	0,0050	0,007±0,002
Минеральная «Карачинская»	0,0085±0,0021	0,0050	0,013±0,002
Минеральная «Чажемто»	0,0050±0,0010	0,0050	0,010±0,002

Как видно из таблицы, наибольшие содержания нитрит-иона наблюдались в снеговой и речной водах, отобранных в черте города. В водопроводной воде горячего водоснабжения нитрит-иона обнаружено не было, что связано с ее технологической подготовкой: вода хлорируется, при этом нитрит-

ион окисляется. Правильность анализа подтверждена отсутствием значимой систематической погрешности при анализе стандартных образцов, а также методом «введено – найдено». Погрешность определения нитрит-иона не превышает 30 %

Выводы

Методом прямой вольтамперометрии исследовано анодное окисление нитрит-ионов на золотом микроэлектродном ансамбле с использованием в качестве фонов серной, хлорной, азотной, винной, лимонной и уксусной кислот, а также подкисленных до pH 2...4 растворов фторида или сульфата натрия. В присутствии нитрит-ионов на анодной вольтамперограмме в режиме первой производной при 0,7...0,8 В регистрируется кривая, ток пика или волны которой зависит от концентрации NO_2^- в растворе, что позволяет использовать этот сигнал в качестве аналитического. На ток пика оказывают влияние природа и концентрация фонового электролита, скорость изменения потенциала. Фоновыми растворами, обеспечивающими более высокую чувствительность при анодной развертке потенциала от 0,0 до 1,0 В являются 0,002 М серная и 0,005 М хлорная кислота. Наблюдается линейная зависимость тока пика от концентрации NO_2^- в растворе в диапазоне содержаний нитрит-ионов 0,005...2 мг/л. Определению не мешает присутствие кислорода, 10000-кратный избыток нитрата и 100-кратный избыток хлорида, что позволяет использовать данную методику при анализе природных вод.

Коллектив авторов выражает благодарность к.х.н. Эльзе Арминовне Захаровой за содействие в подготовке материалов статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вредные вещества в промышленности: Справочник / под общ. ред. Н.В. Лазарева. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. – С. 112.
2. Райс Р.Х., Гуляева Л.Ф. Биологические эффекты токсических соединений. – Новосибирск: Новосибирский гос. ун-т, 2003. – С. 72–73.
3. Walters C.L. The Exposure of Humans to Nitrite // *Oncology*. – 1980. – V. 37. – № 4. – P. 289–296.
4. Greenway G.M., Haswell S.J., Petsul P.H. Characterisation of a micrototal analytical system for the determination of nitrite with spectrophotometric detection // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – V. 387. – № 1. – P. 1–10.
5. Зайко Н.Н., Быць Ю.В., Атаман А.В. и др. Патологическая физиология. – М.: Медпресс-Информ, 2008. – С. 424–425.
6. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В., Свиридова О.А., Бадакова С.А., Золотов Ю.А. Использование реакций диазотирования и азосочетания с участием пенополиуретана для определения нитрит-ионов с помощью спектроскопии диффузного отражения и цветометрических сканер-технологий // *Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия*. – 2004. – Т. 45. – № 2. – С. 131–138.
7. Moorcroft M.J., Davis J., Compton R.G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review // *Talanta*. – 2001. – V. 54. – № 5. – P. 785–803
8. Крюкова Т.А., Сиглякова С.А., Арефьева Т.Б. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
9. Seiler B.D., Avery J.P. Electrochemical determination of nitrite ion in basic solution // *Analytica Chimica Acta*. – 1980. – V. 119. – № 2. – P. 277–282.
10. Tumanova N.Ch., Delimarsky Ju.K. Analyse anorganischer Stoffe // *Fresenius J. Anal.Chem.* – 1965. – V. 210. – P. 372–373.
11. Sljukic B., Banks C.E., Crossley A., Compton R.G. Lead (IV) oxide-graphite composite electrodes: Application to sensing of ammonia, nitrite and phenols // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 587. – P. 240–246.
12. Chen X., Wang F., Chen Z. An electropolymerized Nile Blue sensing film-based nitrite sensor and application in food analysis // *Analytica chimica acta*. – 2008. – V. 623. – P. 213–220.
13. Ojani R., Raoof J.-B., Norouzi B. Cu (II) Hexacyanoferrate (III) Modified Carbon Paste Electrode: Application for Electrocatalytic Detection of Nitrite // *Electroanalysis*. – 2008. – V. 20. – № 18. – P. 1996–2002.
14. Davis J., McKeegan K.J., Cardosi M.F., Vaughan D.H. Evaluation of phenolic assays for the detection of nitrite // *Talanta*. – 1999. – V. 50. – № 1. – P. 103–112.
15. Desideri P.G., Lepri L., Heimler D., Bard A.J. Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements. – N.Y.: Dekker, 1973. – V. 1. – P. 104.
16. Sachetto G.A., Favaro G., Pastore P., Fiorani M. Optimization of the amperometric detection of nitrite by reaction with iodide in a post-column reactor for liquid chromatography of non-volatile nitrosamines // *Analytica Chimica Acta*. – 1994. – V. 294. – № 3. – P. 251–260.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 480 с.

Поступила 10.03.2011 г.