

На правах рукописи

Антонова Светлана Геннадьевна

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА
ИНВЕРСИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Специальность 02.00.02 – аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2010

Работа выполнена в государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» на кафедре физической и аналитической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ковалева Светлана Владимировна
кандидат химических наук, доцент
Шелковников Владимир Витальевич

Ведущая организация: ГОУ ВПО Уральский государственный экономический университет

Защита состоится **8 декабря 2010 г. в 16³⁰ час.** на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при ГОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ГОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: 634050, г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан ____ ноября 2010 г.

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

Гиндуллина Т.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Соединения селена обладают антиоксидантными и иммуномодулирующими свойствами, что позволяет считать селен жизненно важным микроэлементом. Дефицит селена обуславливает около 20 патологий и 50 болезненных состояний человека. Но как недостаточное, так и бесконтрольное поступление селена в организм человека с водой, пищевыми продуктами и медицинскими препаратами может послужить причиной возникновения тяжелых заболеваний. Безопасный и достаточный уровень суточного потребления селена составляет $50 \div 200$ мкг.

Для определения селена применяют ряд физико-химических методов анализа: атомно-абсорбционную спектрофотометрию, газовую и жидкостную хроматографию, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрию, флуориметрию, инверсионную вольтамперометрию. В данной работе для решения задачи определения селена, использован метод инверсионной вольтамперометрии (ИВ). Метод позволяет, при относительно простом аппаратном оформлении, разрабатывать методики анализа, отличающиеся простотой, экспрессностью, хорошей воспроизводимостью и высокой чувствительностью. Для определения селена в различных объектах методом ИВ применяют два ее варианта: анодную инверсионную вольтамперометрию (АнИВ) и катодную инверсионную вольтамперометрию (КатИВ), используя в качестве аналитически активной формы Se(IV). Метод КатИВ имеет более высокую чувствительность и позволяет проводить определение Se(IV) при его содержании в растворах от $0,05$ мкг/дм³. Однако известные методики на его основе предполагают применение инертного газа для устранения мешающего влияния кислорода, не безопасных ртутных индикаторных электродов или ртутьсодержащих фоновых растворов. Этих недостатков лишен метод АнИВ, но высокая стоимость применяемых в качестве индикаторных золотых электродов, их короткий срок службы, а также мешающее влияние хлорид-ионов, привели к немногочисленности работ по применению метода АнИВ для определения Se(IV). Поэтому практическое значение имеет разработка чувствительных ИВ- методик определения Se(IV), обладающих достаточно низкими пределами обнаружения на уровне 10^{-2} мкг/дм³. При этом следует обращать внимание на стоимость, экспрессность и экологическую безопасность анализа.

Работы, положенные в основу диссертационной работы, выполнялись в рамках программы «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.) (2007–2010 г.г.); Государственного контракта № 02.512.11.2311.

Цель работы - разработать способы определения селенит-ионов методом АнИВ и КатИВ, позволяющих анализировать растворы минерализованных проб различных объектов без применения инертного газа и токсичных электродов.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Исследовать закономерности получения аналитического сигнала Se(IV) методом АнИВ на золотом углеродсодержащем электроде (ЗУЭ), состоящем из нерегулярных ансамблей золотых микроэлектродов.

2. Изучить закономерности получения аналитического сигнала Se(IV) методом КатИВ на твердых и жидких амальгамных электродах.
3. Исследовать возможность и условия применения УФО для устранения мешающего влияния кислорода при регистрации аналитического сигнала Se(IV) методом КатИВ.
4. На основе проведенных исследований установить рабочие условия определения Se(IV) методами КатИВ и АНИВ, позволяющие анализировать растворы минерализованных проб различных объектов с содержанием селена на уровне 10^{-2} мкг/дм³.

Научная новизна работы

1. Впервые для определения Se(IV) методом АНИВ использованы в качестве фонов: растворы муравьиной и лимонной кислот; индикаторный электрод – композитный золото-углеродсодержащий (ЗУЭ), представляющий нерегулярный ансамбль золотых микроэлектродов. При этих условиях возможно определение Se(IV) на уровне 0,05 мкг/дм³ при содержании хлорид-ионов в растворе до 150 мг/дм³.

2. При изучении зависимости тока анодного пика селена от потенциала электроконцентрирования обнаружено, что электроконцентрирование осадка селена на поверхности ЗУЭ при потенциалах отрицательнее минус 1,4 В приводит к увеличению чувствительности определения Se(IV) методом АНИВ за счет параллельного протекания химической реакции диспропорционирования с образованием Se(0).

3. Впервые для определения Se(IV) на уровне 0,01 мкг/дм³ методом КатИВ использованы: в качестве индикаторного электрода нетоксичный серебряный электрод, модифицированный амальгамой серебра (СЭМ), имеющий фазовую структуру твердого раствора; в качестве фонового раствора - оксикислоты.

4. При использовании УФО для устранения мешающего влияния кислорода в среде оксикислот при электроконцентрировании селена на поверхность СЭМ обнаружено значительное увеличение чувствительности определения Se(IV) методом КатИВ. Предполагается, что этот факт обусловлен параллельно протекающим фотокаталитическим процессом выделения селена на поверхности электрода, содержащего осадки полупроводниковой природы в растворах муравьиной кислоты.

5. Найдены условия одновременной регистрации аналитических сигналов селенит- и иодид-ионов в водных растворах муравьиной кислоты методом КатИВ.

Практическая значимость работы

1. Разработан способ определения Se(IV) методом КатИВ в интервале определяемых содержаний 0,01-100 мкг/дм³, отличительными особенностями которого являются:
 - использование в качестве индикаторного серебряного модифицированного электрода, не требующего применения металлической ртути или ее солей;

- использование УФ-облучения анализируемого раствора, что исключает необходимость применения инертного газа для устранения мешающего влияния кислорода и упрощает процедуру анализа.

Нижняя граница определяемой концентрации Se(IV) разработанным способом $0,01 \text{ мкг/дм}^3$, что позволяет оценивать естественное содержание селена в различных объектах.

2. Разработан способ определения Se(IV) методом АНИВ в интервале определяемых содержаний $0,05\text{--}100 \text{ мкг/дм}^3$, особенностями которого являются:

- использование в качестве индикаторного ЗУЭ, который представляет собой нерегулярный ансамбль золотых микроэлектродов. Этот электрод отличается длительным временем активной работы (не менее 14 дней), простотой изготовления, низкой стоимостью;
- возможность проводить определение Se(IV) в фоновых растворах органических (муравьиная, лимонная) кислот при содержании до 150 мг/дм^3 хлорид-ионов.

3. Разработан простой и быстрый способ подготовки и регенерации ЗУЭ, путем выдерживания его при потенциале $+(1,0\text{--}1,2) \text{ В}$ в течение 20 с в растворе $0,001 \text{ М КСл}$. Способ позволяет повысить чувствительность и стабильность работы ЗУЭ.

4. Разработана, аттестована и включена в Федеральный реестр методика определения селена в пищевых продуктах, продовольственном сырье, БАДах методом инверсионной вольтамперометрии.

5. Разработана и аттестована методика выполнения измерений массовой концентрации селена в биологических жидкостях (крови, плазме крови, сыворотке крови, слюне, моче) методом инверсионной вольтамперометрии.

6. Получено положительное решение о выдаче патента от 05.10.2010г. по заявке №2009145810 на способ одновременного определения селенит- и иодид-ионов.

На защиту выносятся:

1. Условия определения Se(IV) методом анодной инверсионной вольтамперометрии, обеспечивающие возможность определения Se(IV) в растворах на уровне $0,05\text{--}100 \text{ мкг/дм}^3$ в присутствии до 150 мг/дм^3 хлорид-ионов.
2. Схема электрохимических реакций при электроконцентрировании Se(IV) на электродах различных типов: композитном углеродсодержащем, ртутном пленочном (РПЭ), СЭМ, ЗУЭ.
3. Влияние УФ-облучения на процесс электроконцентрирования Se(IV) на поверхности СЭМ, РПЭ.
4. Условия определения Se(IV) методом КатИВ, которые обеспечивают возможность определения Se(IV) в растворах на уровне $0,01\text{--}100 \text{ мкг/дм}^3$.
5. Методика выполнения измерений содержания селена в пищевых продуктах, продовольственном сырье и БАДах методом КатИВ.

6. Способ одновременного определения селенит- и иодид-ионов в водных растворах муравьиной кислоты методом КатИВ.

Апробация работы

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-практических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: II Всероссийской конференции «Аналитика России 2007» (г.Краснодар, 2007 г.); Международной конференции «Химическая технология'07» (г.Москва, 2007 г.); Euroanalysis XIV (Belgium, 2007); VIII, XI Всероссийских студенческих научно-практических конференциях «Химия и химическая технология в XXI веке» (г.Томск, 2007, 2010 гг.); Университетской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Н.В. Никитина (г.Томск, 2007 г.); Региональной научно-практической конференции «Электрохимические методы анализа в контроле и производстве», посвященной 70-летию со дня рождения А. А. Каплина (г.Томск, 2007 г.); VII Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа «ЭМА-2008» (г.Уфа, 2008 г.); VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (г.Томск, 2008 г.); 5th International conference on chemistry and chemical education «Sviridov readings 2010» (Minsk, Belarus, 2010); Международной научно-технической конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г.Плес, 2010 г.); Симпозиуме с международным участием, посвященном 100-летию со дня рождения Стромберга А.Г. «Теория и практика электроаналитической химии» (г.Томск, 2010 г.).

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 17 работах, включая 4 статьи в отечественной печати, из них 1 в журнале рекомендованном ВАК, 1 патент.

Объем и структура диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 130 наименований и приложений. Работа изложена на 120 страницах машинописного текста, содержит 18 таблиц и 35 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы исследований, сформулированы цель работы и задачи, которые необходимо решить для достижения поставленной цели, приведены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе приведены литературные данные о современном состоянии проблемы определения селена вольтамперометрическими методами, проведен сравнительный анализ способов определения Se(IV) методами КатИВ и АниВ, описаны механизмы электрохимических реакций, протекающих при электроконцентрировании элемента и электрорастворении образующихся осадков на различных типах электродов. На основании справочных данных был

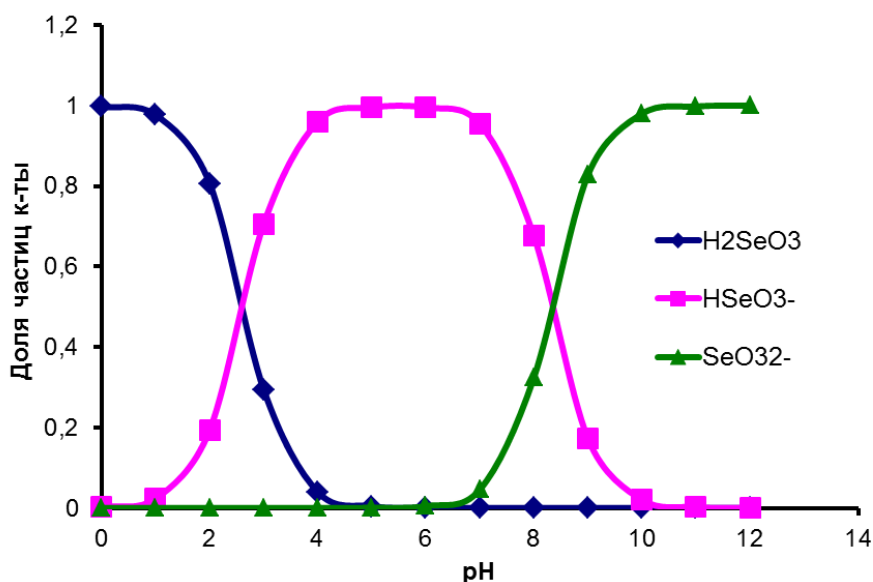


Рис. 1 - Состав раствора селенистой кислоты H_2SeO_3 как функция pH.

рассчитан и представлен графически состав раствора селенистой кислоты в зависимости от pH раствора (рис. 1).

Определение Se(IV) методами инверсионной вольтамперометрии возможно с использованием активных (ртутные, серебряные, медные) и инертных электродов (золотые, платиновые, графитовые). В зависимости от ти-

па индикаторного электрода при электроконцентрировании Se(IV) на поверхности электрода происходит образование Se(0) в случае использования инертных электродов или селенидов металлов (ртути, серебра, меди) в случае использования активных электродов. Отмечается, что в литературе нет работ по использованию УФО для удаления кислорода, мешающего определению селена методом КатИВ; не изучено электрохимическое поведение селена в растворах оксикислот в качестве фоновых.

Во второй главе приведено описание используемого оборудования, электродов, реактивов, а также описана методика получения аналитического сигнала Se(IV) методами КатИВ и АниВ.

Измерения проводили на компьютеризированном вольтамперометрическом анализаторе ТА-4 производства НПП «Томьаналит» (г. Томск) с двумя встроенными УФ-лампами (ртутные газоразрядные лампы низкого давления TUV 11W PL-S, излучающие коротковолновое УФ излучение с длиной волны $\lambda_{max}=253,7$ нм; потребляемая мощность 11 Вт) и тремя закрытыми трехэлектродными электрохимическими ячейками объемом по 20 мл. С целью увеличения чувствительности определения селена методом КатИВ на стадии регистрации вольтамперограмм использовали дифференциальный импульсный режим развертки поляризующего напряжения со следующими параметрами: амплитуда импульса – 30 мВ; длительность импульса – 45 мс; время между импульсами – 0,1 с; момент измерения сигнала – 25 мс. При определении селена методом АниВ использовали постоянноточковый режим развертки поляризующего напряжения со скоростью от 2 до 350 мВ/с. Вольтамперограммы были записаны и обработаны с использованием программного обеспечения VAlabTx.

В качестве вспомогательного электрода и электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ($Ag/AgCl/1M\ KCl$). В качестве индикаторного электрода при исследованиях электрохимического поведения Se(IV) методом

КатИВ использовали ртутно-пленочный электрод (РПЭ) и серебряный электрод модифицированный (СЭМ), представляющие собой жидкий и твердый амальгамные электроды, композитный углеродсодержащий электрод (УЭ), а также УЭ, модифицированный ртутью или амальгамой. Индикаторный РПЭ готовили путем электрохимического нанесения металлической ртути на серебряную проволоку диаметром 1,1 мм и длиной 8–9 мм, запрессованную в полимерный стержень. Индикаторный СЭМ промышленно производится НПП «Томьаналит» в соответствии с патентом №223788 путем последовательного электрохимического нанесения ртути и серебра на серебряную проволоку диаметром 1,1 мм и длиной 8–9 мм, запрессованную в полимерный стержень. Рабочая поверхность СЭМ представляет собой нетоксичную твердую амальгаму с соотношением ртути и серебра не менее 1:10 (1:10 – 1:50) и не требует дополнительного нанесения ртути при использовании электрода.

УЭ состоит из полиэтиленового корпуса, который по технологии «литье под давлением» заполнен электропроводящей смесью термостабилизированного полиэтилена высокого давления с добавкой технического углерода. Соотношение (мас.%): технический углерод – 30, термостабилизированный полиэтилен высокого давления – 70. УЭ промышленно производится НПП «Томьаналит» (г. Томск). Регенерацию рабочей поверхности электрода осуществляли путем срезания тонкого слоя (0,1–0,3 мм).

При исследовании электрохимического поведения Se(IV) методом АНИВ использовали композитный углеродсодержащий электрод, модифицированный золотом (ЗУЭ).

Для минерализации проб использовали программируемую двухкамерную печь ПДП-18М (ООО «НПП «Томьаналит»). Все растворы готовили на бидистиллированной воде с применением ГСО, реактивов квалификации «ос.ч.» или «х.ч.».

В третьей главе рассмотрены условия анодного инверсионно-вольтамперометрического (АНИВ) определения Se(IV).

В качестве индикаторного электрода при определении Se(IV) методом АНИВ использовали ЗУЭ. 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 определения. Нанесение пленки золота на УЭ проводили электролизом раствора HAuCl_4 с концентрацией по золоту от 20 до 5000 мг/дм³ в режиме постоянного тока (от 0,02 до 0,30 мА) или постоянного потенциала (от –0,1 до +0,2 В) при различных временах электроконцентрирования (от 2 до 1200 с). Электролиз проводился как с перемешиванием, так и без перемешивания раствора. Такие условия модифицирования УЭ позволяют формировать на его поверхности нерегулярный ансамбль золотых микроэлектродов с размером отдельных электродов 100...1000 нм. Условиями электроконцентрирования золота можно влиять на размер получаемых ансамблей и их распределение на поверхности. Было установлено, что электролиз золота при постоянном токе 0,050 мА в течение 60 с

позволяет получать ЗУЭ, имеющие лучшие аналитические характеристики для определения Se(IV): минимальную определяемую концентрацию Se(IV) на уровне $0,05 \text{ мкг/дм}^3$, длительное время жизни в течение 14 дней, меньшую величину остаточного тока в рабочей области потенциалов определения Se(IV) ($0,5 \dots 1,05 \text{ В}$). Высокая чувствительность ЗУЭ может быть объяснена тем, что окислительно-восстановительные реакции селена кинетически быстрее и более обратимы на золотых микроэлектродных ансамблях, чем на золотых макроэлектродах из компактного золота.

В качестве фонового электролита для определения Se(IV) методом АНИВ изучены серная, азотная и хлорная кислоты. Выявлено, что на пик Se(IV) не оказывает влияние природа аниона кислоты, тогда как значение pH фонового электролита и наличие хлоридов свыше 50 мг/дм^3 оказывают существенное влияние на форму остаточного тока и высоту анодного пика селена. При pH фонового раствора более 5,5 пик Se(IV) не регистрируется при его концентрации в растворе менее 10 мкг/дм^3 . Максимальное соотношение между высотой тока анодного пика селена и величиной остаточного тока достигнуто при pH=3. Работа в более кислых фоновых растворах уменьшает время жизни ЗУЭ. Впервые была исследована возможность использования муравьиной и лимонной кислот при АНИВ определении Se(IV). Добавление в электрохимическую ячейку с раствором лимонной кислоты $0,0005 \dots 0,001 \text{ М КСl}$ увеличивает ток анодного пика селена на $40 \dots 60 \%$ (рис. 2). При этом происходит смещение как потенциала анодного пика Se(IV), так и потенциала растворения золота в катодную область. На фоне $0,005\text{--}0,02 \text{ М НСOОН}$ пик селена регистрируется только в присутствии $0,001 \text{ М}$ хлорида калия.

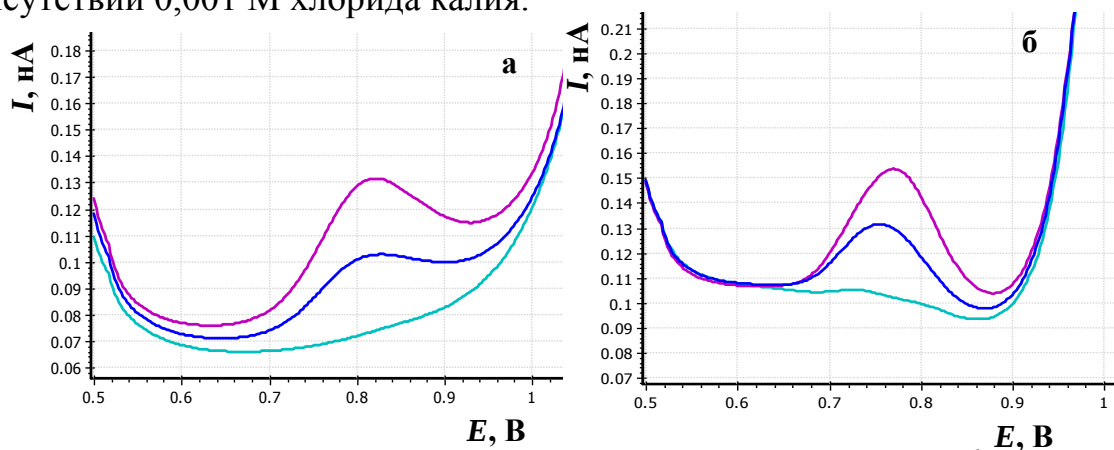


Рис.2 – Анодные вольтамперные кривые селена на ЗУЭ. Условия опыта: фоновый раствор - $0,003 \text{ М Н}_3\text{Cit}$ (а); $0,003 \text{ М Н}_3\text{Cit} + 0,001 \text{ М КСl}$ (б); $C_{\text{Se(IV)}} = 0(1); 2(2); 4(3) \text{ мкг/дм}^3$; $E_3 = -1,4 \text{ В}$; $\tau_3 = 30 \text{ с}$.

Изучена зависимость тока анодного пика Se(IV) от потенциала электроконцентрирования на ЗУЭ в растворах неорганических кислот при различных значениях pH фонового электролита (рис. 3). При кислотности фонового раствора pH=3 потенциал электроконцентрирования, при котором регистрируется максимальный анодный ток селена, находится в области $-(1,3 \dots 1,7) \text{ В}$. В более кислых фоновых электролитах ($\text{pH} \leq 2$) предельный ток электроконцентрирования приходится на область потенциалов $-(0,7 \dots 0,8) \text{ В}$ (рис. 3).

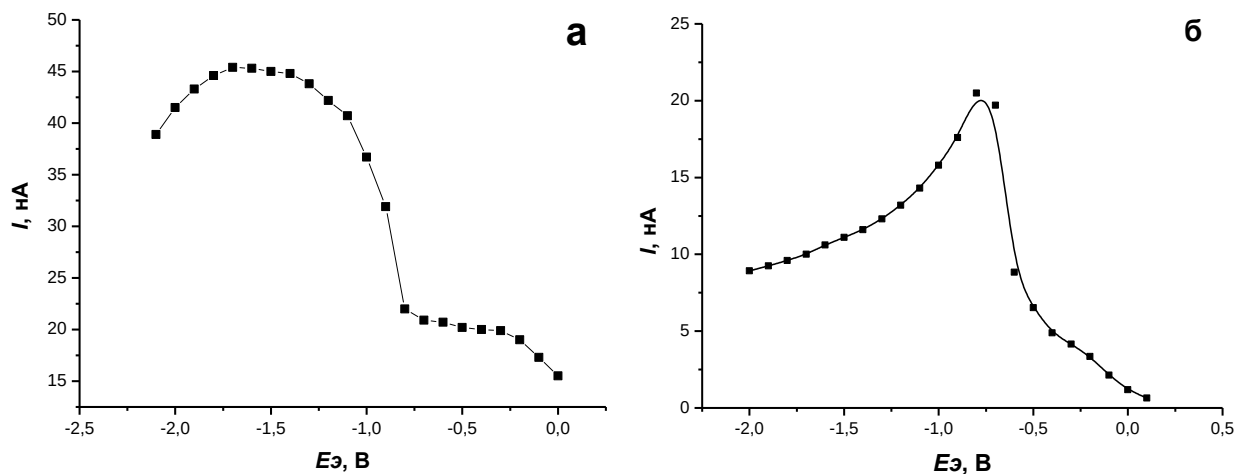


Рис. 3 – Зависимость тока анодного пика селена от потенциала электроконцентрирования ($E_э$) на ЗУЭ. Условия опыта: фоновый раствор – 0,003 М (а); 0,023 М (б) HClO_4 ; $C_{\text{Se(IV)}} = 2 \text{ мкг/дм}^3$; $\tau_э = 15 \text{ с}$.

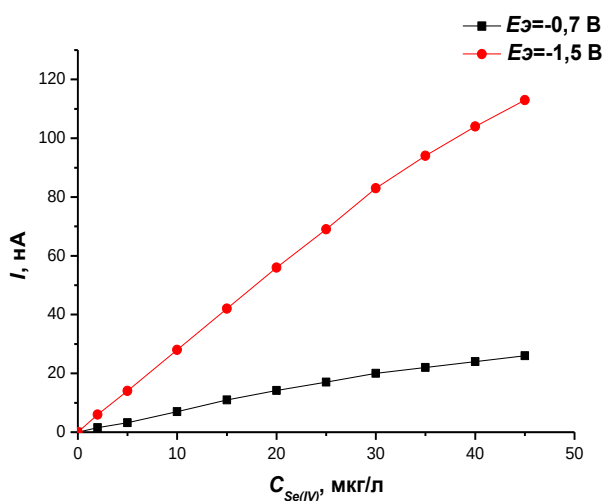
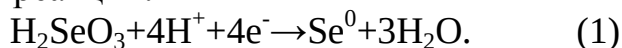


Рис.4 – Зависимость тока анодного пика селена от концентрации Se(IV) в растворе на ЗУЭ при различных значениях потенциала электроконцентрирования ($E_э$). Условия опыта: Фоновый раствор 0,003 М HClO_4 , $\tau_э = 5 \text{ с}$.

протекающими на поверхности ЗУЭ. При электроконцентрировании Se(IV) восстанавливается до Se(0) по реакции:



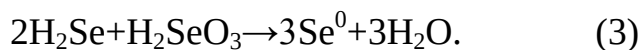
При регистрации анодных вольтамперных кривых происходит окисление Se(0) по реакции:



Смещение потенциала электроконцентрирования в катодную область делает возможным восстановление Se(IV) до H_2Se . Значительное увеличение тока анодного пика селена при потенциалах электроконцентрирования отрицательнее $-0,8 \text{ В}$, предположительно, связано с дополнительным образованием Se(0) за счет параллельного протекания химической реакции диспропорционирования на поверхности электрода:

На факт увеличения чувствительности определения селена при увеличении рН фонового электролита указывают данные рис. 3. Увеличению чувствительности определения селена методом АНИВ способствует смещение потенциала электроконцентрирования в катодную область (рис. 4).

Наличие тока пика при потенциале $(0,80 \pm 0,05) \text{ В}$ на анодной вольтамперной кривой в растворе, содержащем Se(IV) , может быть объяснено следующими электрохимическими процессами, протекающими на поверхности электрода:



Уменьшение тока пика селена при потенциалах электроконцентрирования отрицательнее $-0,7$ В в растворах с $\text{pH} \leq 2$ (рис.3б) связано с блокировкой поверхности золотого электрода выделяющимся H_2 .

Выбраны следующие рабочие условия определения Se(IV) методом АНИВ при использовании ЗУЭ: фоновый раствор $0,003$ М H_3Cit ; $E_3 = -1,5$ В; $\tau_3 = 5 \dots 100$ с, скорость изменения потенциала $V_p = 40$ мВ/с; постоянноточковый режим развертки поляризующего напряжения. При отсутствии хлорид-ионов в анализируемой пробе был использован фоновый электролит с добавкой $0,0005 \dots 0,001$ М KCl .

Изучено мешающее влияние различных ионов, присутствующих в анализируемом растворе, на анодный пик селена при использовании ЗУЭ. Пик селена остается неизменным в присутствии избытка меди (100:1), железа (500:1), остается неизменным в присутствии избытка ионов меди (100:1), мышьяка (50:1), щелочных и щелочноземельных металлов (10000:1). Из анионов не мешают перхлораты, сульфаты, фосфаты, нитраты. Нитриты незначительно изменяют наклон остаточного тока и уменьшают чувствительность определения селена, не влияя при этом на правильность результатов измерений. Мешающее влияние оказывают хлорид-ионы при их содержании в растворе свыше 50 мг/дм³ при использовании в качестве фонового раствора азотной, серной или хлорной кислоты, и свыше 150 мг/дм³ – при использовании в качестве фонового раствора лимонной или муравьиной кислот. Отмечено, что работа ЗУЭ в растворах, содержащих незначительное количество хлоридов ($0,0005 \dots 0,001$ М), улучшает воспроизводимость анодного пика Se(IV) , повышая стабильность работы ЗУЭ. На основании этого был разработан простой и быстрый способ подготовки для работы и регенерации ЗУЭ, состоящий в выдерживании ЗУЭ в растворе $0,001$ М KCl при потенциале $+(1,0 \dots 1,2)$ В в течение 20 с, что повышает чувствительность и стабильность работы электрода.

Проверку правильности определения Se(IV) в водах проводили методом «введено-найдено». Разработанный способ позволяет проводить определение Se(IV) при его содержании в растворе электрохимической ячейки в диапазоне: от $0,05$ мкг/дм³ до 2 мкг/дм³ с погрешностью не более 45% ; от 2 мкг/дм³ до 40 мкг/дм³ с погрешностью не более 35% .

В четвертой главе рассматриваются условия катодного инверсионно-вольтамперометрического (КатИВ) определения Se(IV) .

Для определения Se(IV) методом КатИВ использованы следующие типы индикаторных электродов: жидкий (РПЭ) и твердый (СЭМ) амальгамные электроды, композитный углеродсодержащий электрод (УЭ), композитный углеродсодержащий электрод, модифицированный ртутью (HgЭ) или амальгамой (HgAgЭ). В зависимости от типа индикаторного электрода и наличия УФО, на вольтамперной кривой регистрируется один или два катодных пика, зависящих от концентрации Se(IV) в области потенциалов $-(0,54 \dots 0,60)$ В и $-(0,60 \dots 0,75)$ В (таблица 1). Наибольшей чувствительности определения Se(IV) на уровне $0,01$ мкг/дм³ удалось достичь при использовании в качестве

индикаторного СЭМ, представляющего собой твердую амальгаму, и проведение измерений в растворе муравьиной кислоты с УФО.

Таблица 1 – Характеристика катодных пиков Se(IV) на различных электродах.

Электрод	Фон	Способ удал. O ₂	Е _{п1} — (0,54...0,60) В	Е _{п2} — (0,60...0,75) В	C _{min} (Se(IV)), мкг/дм ³ пик1/пик2	Форма осадка на пов. Э
УЭ	H ₂ SO ₄	N ₂	—	+	200	Se ⁰
HgAgЭ	H ₂ SO ₄	N ₂	+	+	60/1560	HgSe/Se ⁰
HgЭ	H ₂ SO ₄	N ₂	+	+	30/930	HgSe/Se ⁰
РПЭ	H ₂ SO ₄	N ₂	+	—	2,0	HgSe
	HCOOH	УФО	+	+	0,2/1,5	Se ⁰ /HgSe
СЭМ	H ₂ SO ₄	N ₂	—	+	0,1	Se ⁰
	HCOOH	N ₂	—	+	0,2	Se ⁰
	HCOOH	УФО	—	+	0,01	Se ⁰

Выявлены следующие положительные характеристики твердых амальгамных электродов: простота изготовления, стабильность работы в течение длительного времени, возможность быстрой регенерации рабочей поверхности, экологическая безопасность (нетоксичны). На сегодняшний день твердые амальгамные электроды являются наиболее перспективной альтернативой ртутных электродов. Работ по определению Se(IV) с использованием данного типа электрода в литературе не отмечено.

Для устранения мешающего влияния кислорода при определении Se(IV) методом КатИВ использовали барботаж раствора инертным газом, а также способ дезактивации кислорода в растворах оксикислот и их солей под действием ультрафиолетового облучения (УФО). Исследования по использованию УФО в сочетании с оксикислотами для определения Se(IV) методом КатИВ при использовании РПЭ и СЭМ проведены впервые. Были выявлены закономерности, ранее в литературе не описанные.

С целью выявления механизма влияния УФО, было изучено действие УФО на различных стадиях электродного процесса. Максимальной чувствительности удалось достичь, если на всех этапах, кроме этапа «Успокоение» включено УФО анализируемого раствора. На рисунке 5 изображена диаграмма, отражающая зависимость тока катодного пика Se(IV) от воздействия УФО на различных этапах электрохимического процесса для РПЭ и СЭМ. Из рисунка 5 видно, что наибольшее воздействие УФО оказывает на стадию электроконцентрирования Se(IV), причем СЭМ обладает большей чувствительностью определения селена по сравнению с РПЭ. При этом УФО раствора электрохимической ячейки не приводит к изменению потенциала пика селена. УФО раствора электрохимической ячейки перед этапом электроконцентрирования не приводит к увеличению тока катодного пика селена, как в случае облучения только фонового раствора, так и в случае облучения фонового раствора с добавкой Se(IV). Предварительное УФО поверхности индикаторного электрода также не приводит к увеличению тока катодного пика селена.

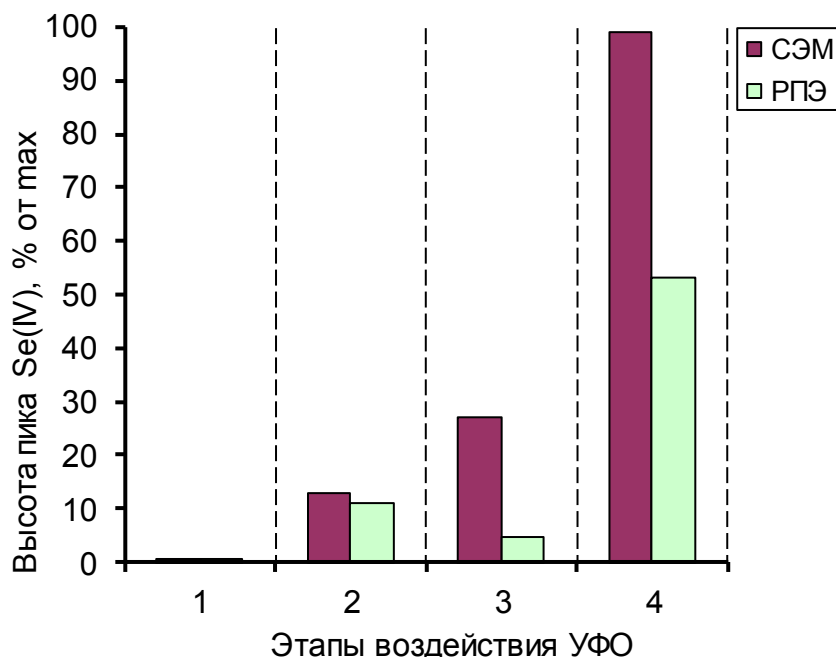


Рис. 5 - Диаграмма влияния УФО на ток катодного пика селена на различных этапах, предшествующих регистрации вольтамперной кривой. Условия опытов: $C_{\text{Se(IV)}} = 1 \text{ мкг/дм}^3$. 1 – инертный газ; 2 – УФО при подготовке; 3 – УФО при ЭХО; 4 – УФО при электроконцентрировании.

Это дает основание предположить, что УФО оказывает влияние на электрохимические процессы, протекающие на поверхности индикаторного электрода, на стадии электроконцентрирования. При воздействии УФО возможен гетерогенный фотокатализ на поверхности электрода, содержащей осадок полупроводниковой природы (HgSe , Se), подобно известному способу осаждения $\text{Se}(0)$ на поверхности TiO_2 под действием УФО. При этом муравьиная кислота поглощает «дырки» и окисляется, а появляющиеся электроны в зоне проводимости расходуются на восстановление дополнительного количества селена.

При регистрации катодных инверсионных вольтамперограмм на РПЭ в растворах Se(IV) с концентрацией свыше 2 мкг/дм^3 и продувке раствора инертным газом регистрируется один катодный пик (рис. 6), при удалении кислорода путем УФО растворов оксикислот – два катодных пика, зависящих от концентрации Se(IV) (рис.7).

Для выяснения природы полученных катодных пиков, полученных с использованием РПЭ, были исследованы зависимости тока пика от потенциала электроконцентрирования на РПЭ без УФО (рис. 8) и с УФО (рис. 9). Как видно из рис. 8, 9, зависимости тока катодного пика от потенциала электроконцентрирования для всех пиков, регистрируемых на РПЭ, носят похожий характер и имеют два выраженных максимума, зависящих от способа устранения кислорода (УФО или газ) и концентрации Se(IV) . В соответствии с литературными данными и результатами дополнительно проведенных исследований, электрохимическое поведение Se(IV) в кислых электролитах на РПЭ может быть объяснено следующими электрохимическими процессами, протекающими на поверхности электрода.

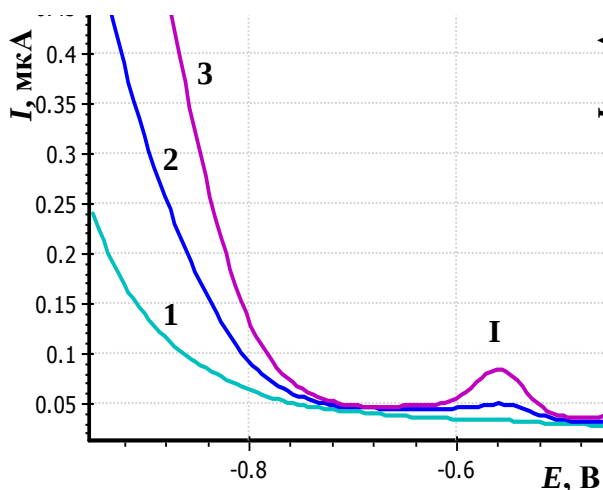


Рис. 6 – Катодные вольтамперные кривые осадка, содержащего селен, на РПЭ с N_2 . Условия опыта: фоновый раствор - 0,75 М НСООН; $C_{Se(IV)} = 10(1); 20(2); 30(3) \text{ мкг/дм}^3$; $E_s = 0,1 \text{ В}$; $\tau_s = 30 \text{ с}$.

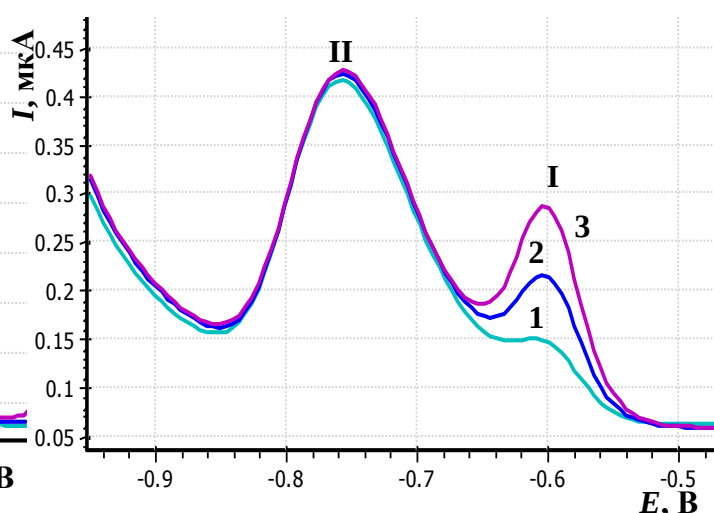


Рис. 7 – Катодные вольтамперные кривые осадка, содержащего селен, на РПЭ. Условия опыта: фоновый электролит - 0,75 М НСООН; $C_{Se(IV)} = 1,5(1); 2,0(2); 2,5(3) \text{ мкг/дм}^3$; $E_s = 0,1 \text{ В}$; $\tau_s = 30 \text{ с}$.

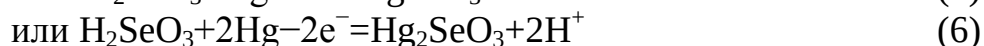
РПЭ без УФО (рис.6). На фоне 0,4...1,0 М НСООН или 0,2...0,8 М H_2SO_4 в случае устранения мешающего влияния кислорода с помощью барботажу раствора инертным газом и концентрации ионов $Se(IV)$ в растворе свыше 2 мкг/дм³ на РПЭ регистрировали один пик при потенциале $-(0,54 \pm 0,04) \text{ В}$, линейно зависящий от концентрации $Se(IV)$.

Согласно литературным данным, ток пика на катодной инверсионной вольтамперограмме связан с электрорастворением осадка $HgSe$:

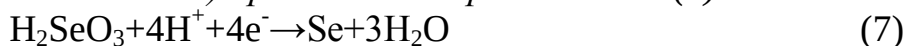


Восстановление $Se(IV)$, находящегося в растворах с $pH \leq 2$ в форме H_2SeO_3 , до $HgSe$ в зависимости от потенциала электроконцентрирования E_s может протекать по одной из следующих схем:

1. При $E_s > 0,3 \text{ В}$ (отн. 1 М ХСЭ) происходит окисление ртути и образование селенитов ртути:

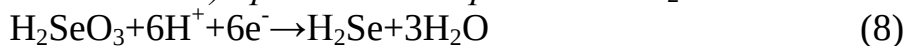


2. При $E_s = 0,2 \dots -0,2 \text{ В}$ (отн. 1 М х.с.э.) происходит образование $Se(0)$:



с последующим взаимодействием $Se(0)$ с ртутью с образованием гомогенной амальгамы $HgSe$.

3. При $E_s = -0,2 \dots -0,5 \text{ В}$ (отн. 1 М х.с.э) происходит образование H_2Se :



с последующим образованием $HgSe$:



Зависимость тока катодного пика селена от потенциала электроконцентрирования (рис. 8) свидетельствует о том, что формирование осадка $HgSe$ на поверхности РПЭ без применения УФО возможно через образование $Se(0)$ или селеноводорода.

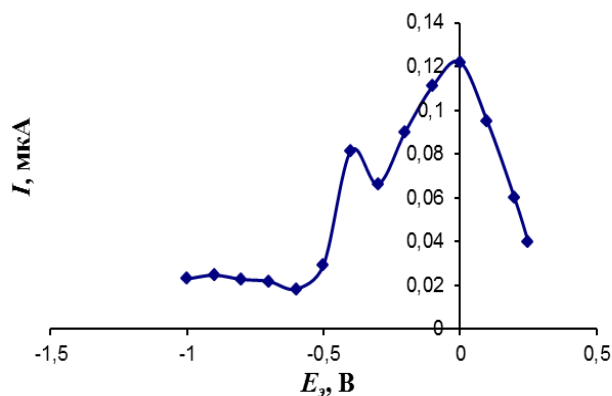


Рис. 8 – Зависимость тока катодного пика селена от потенциала электроконцентрирования (E_3) на РПЭ с N_2 . Условия опыта: фоновый раствор - 0,75 М НСООН; $C_{Se(IV)} = 20$ мкг/дм³; $\tau_3 = 30$ с.

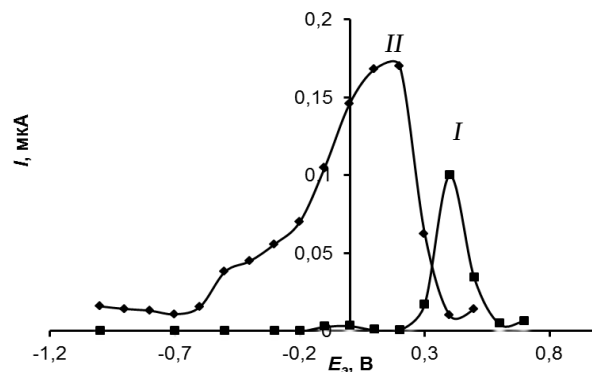


Рис. 9 – Зависимость тока катодного пика I и II селена от потенциала электроконцентрирования (E_3) на РПЭ с УФО. Условия опыта: фоновый раствор - 0,75 М НСООН; $C_{Se(IV)} = 0,5$ (пик II); 3 (пик I) мкг/дм³; $\tau_3 = 30$ с.

При этом протекание реакции (7) позволяет достигнуть более высокой чувствительности определения селена по сравнению с определением селена по пику электровосстановления ртути из селенида ртути, известным из литературы [$E_{\text{п}} = -(0,54 \dots 0,60)$ В]. Ранее в некоторых работах было отмечено появление на вольтамперных кривых дополнительного катодного пика при более отрицательных потенциалах, однако данный пик до наших работ не использовался в качестве аналитического сигнала селена из-за плохой воспроизводимости.

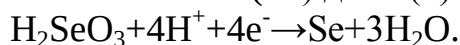
РПЭ при УФО (рис. 7).

При концентрации ионов $Se(IV)$ в растворе свыше 0,2 мкг/дм³ и времени электроконцентрирования 30 с на катодной инверсионной вольтамперограмме регистрировали пик II при потенциале минус $(0,75 \pm 0,03)$ В, высота которого зависит от концентрации $Se(IV)$ (рис. 7). При увеличении концентрации $Se(IV)$ в растворе свыше 1,5 мкг/л пик II перестает расти, а на вольтамперограмме регистрируется пик I при потенциале минус $(0,60 \pm 0,02)$ В, аналогичный катодному пику, зарегистрированному на РПЭ без использования УФО (рис. 6).

В литературе не отмечены исследования по использованию УФО для регистрации катодных пиков селена. В последнее время увеличивается количество работ, посвященных использованию УФО в сочетании с муравьиной кислотой при отделении летучих соединений селена и мышьяка с целью их последующего определения методом атомно-абсорбционной спектрометрии. В нашем случае очень низких концентраций $Se(IV)$ на уровне мкг/дм³ реакций образования летучих соединений селена (H_2Se) или взвеси $Se(0)$ в растворе мы не наблюдали, что подтверждается устойчивостью катодных пиков селена во времени. Остается предположить, что действие УФО в сочетании с НСООН на соединения селена происходит только на поверхности электрода.

Исследования в данной области позволили сделать следующие предположения по механизмам формирования осадка на поверхности индикаторного электрода. Формирование пика II на катодной инверсионной вольтамперограмме (рис. 7) может происходить по следующей схеме:

1. Электрохимическое восстановление $Se(IV)$ до $Se(0)$ по реакции 7:



2. УФО раствора HCOOH и поверхности РПЭ делает возможным протекание фотокаталитического выделения $\text{Se}(0)$ на поверхности электрода, имеющего полупроводниковую природу осадка, приводящее к увеличению чувствительности определения селена по пику восстановления $\text{Se}(0)$:

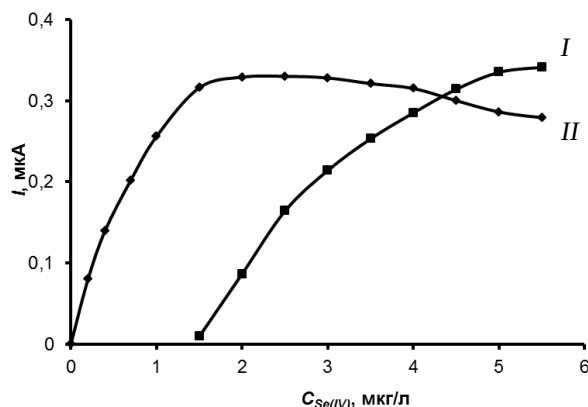


Рис.10 – Зависимость тока катодного пика I и II от концентрации Se(IV) в растворе на РПЭ с УФО. Условия опыта: фоновый раствор - 0,75 М HCOOH ; $E_s = 0,1$ (пик II); 0,4 (пик I) В, $\tau_s = 30$ с.

Создание условий для протекания наряду с электрохимическим процессом образования $\text{Se}(0)$ фотохимической реакции приводит к увеличению чувствительности определения Se(IV) , что иллюстрирует вид зависимости тока катодного пика селена от концентрации Se(IV) при использовании УФО (рис. 10). При увеличении концентрации Se(IV) в растворе электрохимической ячейки становится возможным диффундирование образующегося $\text{Se}(0)$ вглубь ртутной пленки с образованием

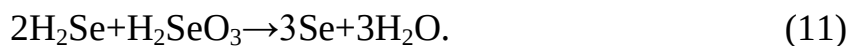
HgSe , что приводит к регистрации на катодных вольтамперограммах пика I связанного с восстановлением ртути из осадка HgSe по реакции 4. Данное предположение иллюстрирует вид градуировочного графика для пиков I и II зарегистрированных с использованием РПЭ при УФО (рис. 10).

Поскольку катодный пик II, связанный с образованием $\text{Se}(0)$ регистрируется при более низких концентрациях селенит-ионов, чем пик I, то его использование в качестве аналитического сигнала селена позволило достичь более высокой чувствительности определения Se(IV) .

Индикаторный электрод СЭМ

В качестве твердого амальгамного электрода впервые был изучен СЭМ. При проведении исследований на СЭМ как в случае использования УФО, так и в его отсутствии в растворе 0,75 М HCOOH , на вольтамперной кривой наблюдается один катодный пик при потенциале минус $(0,70 \pm 0,02)$ В, зависящий от концентрации Se(IV) (рис. 11, 13). Это говорит об одинаковых механизмах формирования осадка в виде $\text{Se}(0)$ на поверхности электрода. По близости потенциала пика минус $(0,70 \pm 0,02)$ В, полученного на СЭМ (рис. 11), и пика II при потенциале минус $(0,75 \pm 0,03)$ В на РПЭ (рис. 7). Можно предположить, что формирование данных пиков связано с растворением осадка одной и той же фазовой структуры, а именно $\text{Se}(0)$ по реакции 10.

Зависимость тока катодного пика селена от потенциала электроконцентрирования на СЭМ с УФО (рис. 12) имеет более широкую область максимума при 0,0 В, что говорит об облегчении выделения селена на поверхности электрода под действием УФО. Также в данных условиях возможно взаимодействие образующегося селеноводорода и H_2SeO_3 с образованием $\text{Se}(0)$ на поверхности СЭМ по реакции:



На зависимости тока катодного пика селена от потенциала электроконцентрирования без использования УФО (рис. 14) зафиксировано два максимума при потенциалах 0, 0 В и минус 0,5 В, что говорит о формировании осадка $\text{Se}(0)$ по двум механизмам:

1. При потенциале 0,0 В протекает электрохимическая реакция (7) восстановления Se(IV) до $\text{Se}(0)$;
2. При потенциале электроконцентрирования минус 0,5 В возможно образование селеноводорода по реакции (8) с последующим протеканием химической реакции диспропорционирования (11), приводящей к образованию $\text{Se}(0)$ на поверхности электрода.

При использовании СЭМ и удалении кислорода продувкой инертного газа минимальная определяемая концентрация селена составляет $0,2 \text{ мкг/дм}^3$. Данный способ определения Se(IV) может быть реализован на вольтамперометрических анализаторах без УФ-ламп.

Использование УФО при определении Se(IV) на СЭМ приводит к увеличе-

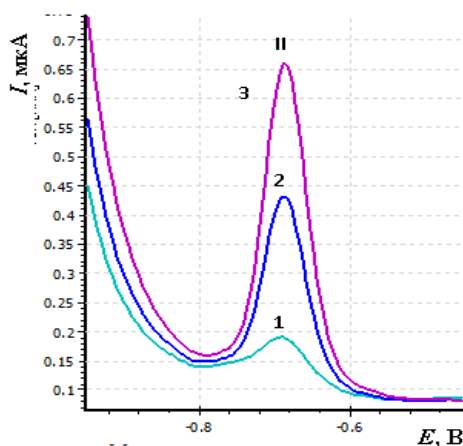


Рис. 11. Катодные вольтамперные кривые осадка, содержащего селен, на СЭМ с УФО. Условия опыта: фоновый раствор - $0,75 \text{ М НСООН}$; $C_{\text{Se(IV)}} = 1,0(2); 2,0(3) \text{ мкг/дм}^3$; $E_0 = 0,1 \text{ В}$; $\tau_0 = 30 \text{ с}$.

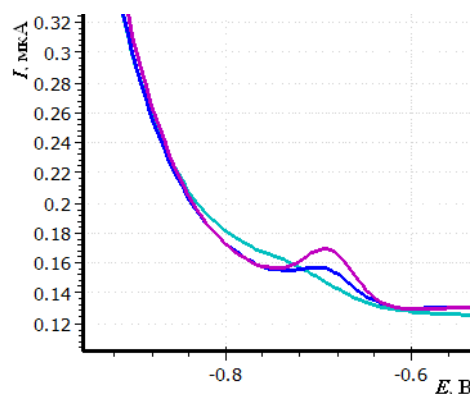


Рис. 13 - Катодные вольтамперные кривые осадка, содержащего селен, на СЭМ с N_2 : Фон $0,75 \text{ М НСООН}$, $E_0 = 0,1 \text{ В}$, $\tau_0 = 30 \text{ с}$, N_2 . $C_{\text{Se(IV)}} = 1 - 0; 2 - 2; 3 - 4 \text{ мкг/дм}^3$.

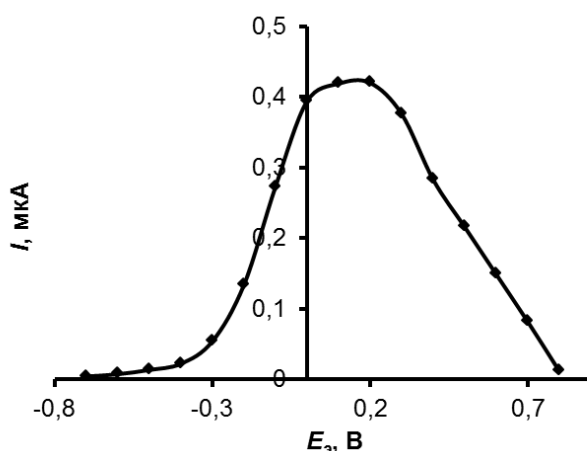


Рис. 12 – Зависимость тока катодного пика селена от потенциала электроконцентрирования (E_0) на СЭМ с УФО: фон - $0,75 \text{ М НСООН}$; $C_{\text{Se(IV)}} = 0,1 \text{ мкг/дм}^3$, $\tau_0 = 30 \text{ с}$.

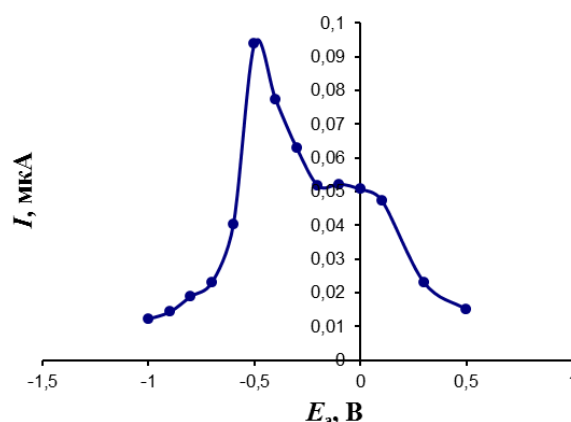


Рис. 14 - Зависимость тока пика селена от потенциала электроконцентрирования (E_0) на СЭМ с N_2 : фон $0,75 \text{ М НСООН}$, $C_{\text{Se(IV)}} = 4 \text{ мкг/дм}^3$, $\tau_0 = 30 \text{ с}$.

нию тока катодного пика в 8 – 9 раз по сравнению с применением инертного газа. Большой диапазон линейности на зависимости тока катодного пика от концентрации Se(IV) на СЭМ с УФО (рис. 15) по сравнению с аналогичной зависимостью для РПЭ с УФО (рис. 10) может быть связан с большей величиной активной поверхности СЭМ, а также невозможностью растворения образующегося Se(0) в ртутной пленке.

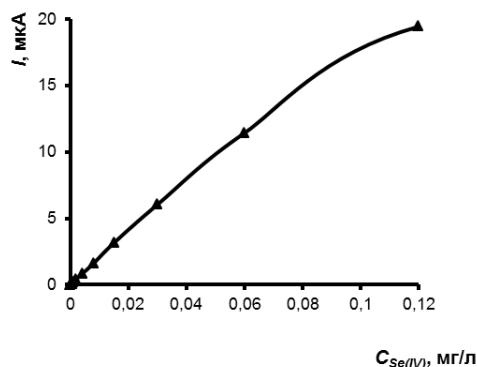


Рис.15 – Зависимость тока катодного пика от концентрации Se(IV) в растворе на СЭМ с УФО: фон - 0,75 М НСООН; $E_p=0,1$ В, $\tau_p=30$ с.

Таким образом, при воздействии УФО, наряду с электрохимическими процессами, возможно фотокаталитическое выделение Se(0) на поверхности электрода, содержащей осадок полупроводниковой природы (HgSe, Se), приводящее к увеличению чувствительности определения селена.

С целью возможного снижения минимальной определяемой концентрации Se(IV) исследована возможность замены муравьиной кислоты на другие оксикислоты (лимонная, винная, щавелевая, аскорбиновая) и их соли (цитраты, оксалаты, тартраты) при определении Se(IV) методом катодной вольтамперометрии с использованием СЭМ и удалением кислорода путем УФО анализируемого раствора. При выборе фонового электролита учитывали следующие факторы: скорость и полноту удаления кислорода из раствора электрохимической ячейки в рабочей области потенциалов от $-1,2$ до $-0,3$ В, минимальную определяемую концентрацию Se(IV). Установлено, что безусловным преимуществом обладает муравьиная кислота, которая полно и быстро удаляет кислород и позволяет получить низкий остаточный ток во всем диапазоне определения Se(IV) методом КатИВ. Максимальный ток катодного пика селена регистрируется на фоне 0,75–1,5 М муравьиной кислоты ($\text{pH}=2\div3,5$), при этом минимальная определяемая концентрация составляет $0,01 \text{ мкг/дм}^3$.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Формирование осадка селена протекает по различным механизмам с образованием Se(0) либо селенида ртути.
2. Количество пиков на вольтамперограмме зависит от:
 - типа индикаторного электрода;
 - условий проведения электроконцентрирования (потенциал, pH раствора, наличие УФО);
 - концентрации Se(IV) в растворе электрохимической ячейки.
3. Использование в качестве аналитического сигнала тока пика при $E_p = -(0,7 \pm 0,05)$ В, связанного с восстановлением Se(0) до H_2Se , позволяет достигнуть более высокой чувствительности определения, по сравнению с электровосстановлением селенидов металлов.

С использованием КатИВ, выбраны следующие рабочие условия определения Se(IV) на СЭМ: фоновый раствор 0,75 М НСООН; потенциал

электроконцентрирования $E_3=0,1$ В; время электроконцентрирования $\tau_3=30\ldots 90$ с, скорость изменения потенциала $V_p=50$ мВ/с; дифференциально-импульсный режим развертки поляризирующего напряжения. При этих условиях градуировочный график для определения Se(IV) линеен в диапазоне концентраций от 0,03 до 100 мкг/дм³. Способ позволяет проводить определение Se(IV) в указанном диапазоне концентраций с погрешностью не более 25%.

Пятая глава посвящена применению результатов проведенных исследований для разработки методик определения селена в пищевых продуктах, продовольственном сырье, БАДах, биологических жидкостях, выбраны условия одновременного определения селенит- и иодид-ионов в растворе методом КатИВ.

Мешающее влияние неорганических компонентов матрицы проб пищевых продуктов, биологических объектов и способы его устранения установлены при выборе оптимальных условий регистрации аналитического сигнала Se(IV). Наибольшее мешающее влияние оказывают органические вещества, а также то, что более 80 % определяемого элемента в пробе находится в органической форме, которая не является электрохимически активной. Озольнение матрицы пробы проводили путем чередования методов мокрой минерализации и сухого озольнения с добавками. В ходе отдельных экспериментов проведены исследования по воздействию различных температур, времени озольнения, видам и количеству применяемых реагентов. Оптимальные условия подбирали путем разложения и анализа реальных проб и проб с добавкой определяемого элемента. Выбранные условия озольнения проб и разработаны программы температурной обработки, позволяющие проводить пробоподготовку с применением программируемых плиток и муфельей. Установлено, что возможно озольнение проб мочи, цельной крови и ее фракций по одинаковым алгоритмам. При этом озольнение крови требует большего числа повторов мокрого и сухого озольнения.

Метрологические характеристики разработанных методик представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазон измерений, значения показателей точности, правильности, повторяемости и воспроизводимости при доверительной вероятности $P=0,95$

Объект	Диапазон измерений, мг/кг (мг/дм ³)	σ_r , %	σ_{RX} , %	$\pm\delta$, %
Пищевые продукты, продовольственное сырье и БАДы	От 0,020 до 70 вкл.	17	22	47
Биологические жидкости (кровь, плазма крови, сыворотка крови, слюна, моча)	От 0,0010 до 0,0050 вкл.	21	25	59
	Св. 0,0050 до 0,30 вкл.	15	18	39

σ_r – показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости); σ_{RX} – показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости); $\pm\delta$ – показатель точности (границы, в которых находится погрешность методики) при $P=0,95$.

Одновременное определение Se(IV) и иодид-ионов в растворе

Показана возможность и выбраны условия одновременного определения Se(IV) и иодид-ионов в растворе методом КатИВ на СЭМ в растворе муравьиной кислоты при УФО. Условия одно-

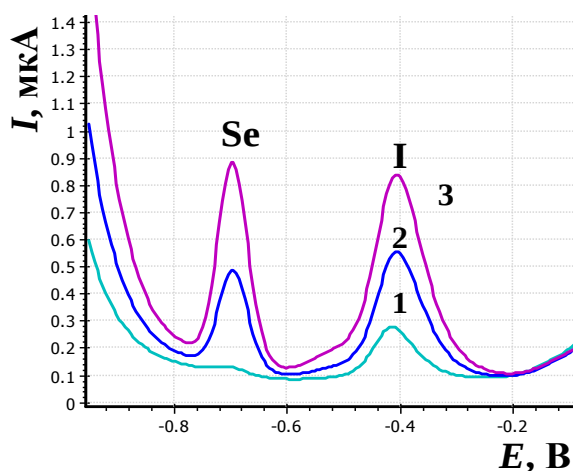


Рис. 16 – Вольтамперограммы совместного определения селенит- и иодид-ионов. Условия опыта: Фоновый раствор – 1 М НСООН(1); $C_{\text{Se(IV)}} = 2,0(2); 4,0(3) \text{ мкг/дм}^3$; $C_{\text{I}^-} = 1,0(2); 2,0(3) \text{ мкг/дм}^3$; $E_3 = 0,1 \text{ В}$; $\tau_3 = 30 \text{ с}$.

временного определения селенит- и иодид-ионов в растворе следующие: фоновый раствор 1 М НСООН; потенциал электроконцентрирования $E_3 = 0,0 \text{ В}$; время электроконцентрирования $\tau_3 = 10 \dots 60 \text{ с}$; дифференциально-импульсный режим развертки поляризующего напряжения от минус 0,1 до минус 1,0 В. Потенциал катодного пика йода минус $(0,40 \pm 0,05) \text{ В}$, а пика селена минус $(0,72 \pm 0,05) \text{ В}$ (рис. 16). Содержание селена и йода определяли с помощью стандартных добавок ионов Se(IV) и иодид-ионов, внося их в электрохимическую ячейку одновременно.

Нижние пределы обнаружения иодид-ионов в анализируемом растворе исследуемой пробы составляют $0,030 \text{ мкг/дм}^3$, ионов Se(IV) – $0,050 \text{ мкг/дм}^3$.

Максимально допустимый избыток иодид-ионов по отношению к ионам Se(IV) в исследуемой пробе – 100:1; избыток ионов Se(IV) по отношению к иодид-ионам – 200:1. Определению не мешают 500-кратный избыток цинка, кадмия, свинца, 200-кратный избыток меди, 20000-кратный избыток хлоридов и 2000-кратный избыток бромидов как по отношению к иодид-ионам, так и по отношению к ионам Se(IV). Одновременная регистрация аналитических сигналов селенит- и иодид-ионов из одного анализируемого раствора сокращает расход пробы, реактивов и уменьшает время анализа более, чем в два раза.

На предложенный способ одновременного определения селенит- и иодид-ионов получено положительное решение о выдаче патента от 05.10.2010г. по заявке №2009145810.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность определения Se(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии (КатИВ) с использованием твердых (СЭМ) и жидких (РПЭ) амальгамных электродов, и методом анодной инверсионной вольтамперометрии (АнИВ) с использованием золотого углеродсодержащего электрода (ЗУЭ), состоящего из нерегулярных ансамблей золотых микроэлектродов.
2. Разработана методика получения золотых углеродсодержащих электродов путем электролиза раствора золотохлористоводородной кислоты HAuCl_4 при постоянном токе 0.050 мА в течение 60 с и регенерации полученных электродов для определения Se(IV) на уровне $0,05 \text{ мкг/дм}^3$. Регенерация состоит в выдерживании золотых

- углеродсодержащих электродов в растворе 0,001 М КСl при потенциале $+(1,0 \dots 1,2)$ В в течение 20 с.
3. Разработан способ определения Se(IV) на фоне органических кислот (муравьиной, лимонной) с использованием ЗУЭ методом АНИВ в присутствии хлоридов (до 150 мг/дм³) в диапазоне концентраций от 0,05 мкг/дм³ до 40 мкг/дм³.
 4. Показано, что механизм увеличения чувствительности метода КатИВ определения Se(IV) при УФО связан с фотокаталитическим воздействием света на электрод.
 5. Разработан способ определения Se(IV) методом катодной инверсионной вольтамперометрии в растворах оксикислот с удалением кислорода под действием УФО со следующими оптимальными параметрами: $E_3=0,1$ В, $\tau_3=30 \dots 120$ с, $V_p=50$ мВ/с, дифференциально-импульсный режим развертки поляризующего напряжения.
 6. Разработаны и аттестованы методики выполнения измерений содержания Se(IV) в пищевых продуктах и продовольственном сырье, биологических жидкостях методом катодной инверсионной вольтамперометрии.
 7. Предложен способ одновременного определения селенит- и иодид-ионов методом КатИВ на СЭМ в растворе муравьиной кислоты.

Основные результаты диссертационной работы отражены в следующих публикациях:

1. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Елесова Е.Е., Колпакова Н.А. Выбор оптимальных условий определения микроконцентраций селена методом катодной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76 – № 9 – С. 7–11.
2. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Колпакова Н.А. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315 – № 3 – С. 23–27.
3. Антонова С.Г., Носкова Г.Н., Елесова Е.Е., Драчева Л.В. Содержание и определение селена в пищевых продуктах // Пищевая промышленность. – 2009. – №2. – С. 8–10.
4. Носкова Г.Н., Ильин А.С., Мержа А.Н., Чернов В.И., Антонова С.Г. Применение метода инверсионной вольтамперометрии в анализе экологических объектов // Экологические системы и приборы. – 2007. – № 4 – С. 30–34.
5. Носкова Г.Н., Антонова С.Г., Елесова Е.Е., Чернов В.И. Вольтамперометрический способ одновременного определения селена и йода. Положительное решение о выдаче патента от 05.10.2010г. по заявке №2009145810 от 10.12.2009г.
6. Антонова С.Г., Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Определение селена в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Аналитика России 2007: Матер. II Всероссийской конф. по аналитической химии с международным участием – г. Краснодар, 7–12 октября 2007. – Краснодар, 2007. – С. 411

7. **Антонова С.Г.,** Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Определение селена в водах методом инверсионной вольтамперометрии // Химическая технология'07: Сборник тезисов докладов Междунар. конф. по химической технологии – г. Москва, 17–23 июня 2007. – М., 2007. – Т. 4. – С. 435.
8. **Antonova S.G.,** Elesova E.E., Kolpakova N.A., Noskova G.N. The automated determination of selenium by stripping voltammetric method // Euroanalysis XIV – Antwerp, Belgium, 9–14 September 2007. – Belgium, 2007. – P. 773–774.
9. **Антонова С.Г.,** Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Разработка универсального прибора для определения селена методом инверсионной вольтамперометрии // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы VIII Всероссийской научно-практической конф. студентов и аспирантов – г. Томск, 14–15 мая 2007. – Томск, 2007. – С. 190–191.
10. **Антонова С.Г.,** Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Определение селена в пищевых продуктах и БАД методом инверсионной вольтамперометрии // Электрохимические методы анализа в контроле и производстве: Материалы региональной научно-практ. конф., посвященной 70-летию со дня рождения А.А. Каплина – г. Томск, 29–30 октября 2007. – Томск, 2007. – С. 58.
11. **Антонова С.Г.,** Елесова Е.Е., Носкова Г.Н. Автоматизированное определения селена методом инверсионной вольтамперометрии // Материалы Университетской научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященной 100-летию со дня рождения Н.В. Никитина – г. Томск, 14 декабря 2007. – Томск, 2007. – С. 8–10.
12. **Антонова С.Г.,** Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Использование ультрафиолетового облучения при определении селена методом инверсионной вольтамперометрии // ЭМА – 2008: Материалы VII Всероссийской конф. по электрохимическим методам анализа с международным участием – г. Уфа, 1–6 июня 2008. – Уфа, 2008. – С. 6.
13. **Антонова С.Г.,** Елесова Е.Е., Колпакова Н.А., Носкова Г.Н. Выбор индикаторного электрода для определения селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2008: Материалы VIII научной конф. – г. Томск, 13–18 октября 2008. – Томск, 2008. – С. 112.
14. **Antonova S.,** Kolpakova N., Noskova G. Electrochemical processes at determining of selenium by cathodic stripping voltammetric method // Sviridov readings 2010: 5th International Conference on Chemistry and Chemical Education – Minsk, Belarus, 6–9 April 2010. – Minsk, 2010. – P. 49.
15. **Антонова С.Г.** Особенности определения селена (IV) в пищевых продуктах методом инверсионной вольтамперометрии // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XI Всероссийской научно-практической конф. студентов и аспирантов – г. Томск, 12–14 мая 2010. – Томск, 2010. – С. 295–297.
16. **Антонова С.Г.,** Носкова Г.Н., Колпакова Н.А. Изучение электрохимического поведения селена (IV) с использованием ультрафиолетового облучения // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии: Матер. II междунар. научно-технической конф. – г. Плес, 21–25 июня 2010. – Плес, 2010. – С. 78.
17. **Антонова С.Г.,** Колпакова Н.А., Носкова Г.Н., Захарова Э.А. Определение селена (IV) методом анодной инверсионной вольтамперометрии // Теория и практика электроаналитической химии: Материалы симпозиума с международным участием, посвященного 100-летию со дня рождения Стромберга А.Г. – г. Томск, 13–17 сентября 2010. – Томск, 2010 – С. 82–83.