

На правах рукописи

РУБИНСКАЯ ТАТЬЯНА БОРИСОВНА

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФОРМ СЕЛЕНА МЕТОДАМИ
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2007 г.

Работа выполнена на кафедре неорганической химии
Томского государственного педагогического университета

Научный руководитель: Доктор химических наук, доцент
Ковалева Светлана Владимировна

Официальные оппоненты: Доктор химических наук, с.н.с.
Слепченко Галина Борисовна

Кандидат химических наук, доцент
Баталова Валентина Николаевна

Ведущая организация: Алтайский государственный университет,
г. Барнаул

Защита состоится «_25_» июня _2007_ г. в ___ час. ___ мин. на заседании
диссертационного совета Д.212.269.04 Томского политехнического университета по
адресу: 634050, Томск, пр. Ленина, 30, корпус 2.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского
политехнического университета по адресу г.Томск, ул. Белинского, 55

Автореферат разослан «_____» _____ 2007 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент

Т.М. Гиндуллина

Актуальность работы. Селен является важным технологическим и биологическим элементом, используется как в производстве, так и в медицине. С селеном связаны полупроводниковые технологии, целлюлозно-бумажное производство, производство удобрений, цветная металлургия (селеносульфат натрия – продукт переработки селеносодержащего сырья). В технологических и природных объектах (почва, вода, атмосфера, живые организмы и растения) селен существует в разных химических формах, наиболее подвижными из которых являются селенит- и селенат-ионы. Главная особенность селена заключается в существовании узкой грани между полезным и токсичным его содержанием, это приводит к необходимости создания методик, обладающих повышенной чувствительностью и точностью. Актуальность разработки методов определения разных химических форм селена в объектах окружающей среды обусловлена их различной биологической активностью и токсичностью.

Современные методы вольтамперометрии, в том числе и инверсионной, являются перспективными для решения задач производства, экологии, медицины, биологии, так как имеют неоспоримые преимущества по сравнению с другими методами. Они обладают высокой чувствительностью, селективностью, быстротой отклика на изменение состава анализируемого объекта, удобством в автоматизации. Они не требуют дорогостоящего аналитического оборудования и могут применяться в лабораторных, производственных и полевых условиях. Эти преимущества дают возможность развивать данные методы для определения разных форм селена в объектах окружающей среды и производства.

Цель работы. Исследовать электрохимические реакции с участием разных форм селена: селенит-, селенат- и селеносульфат-ионов и разработать вольтамперометрические методы их определения.

Задачи исследования:

1. дать термодинамическое обоснование реакциям, используемым для получения аналитических сигналов при определении селенит- и селеносульфат-ионов;
2. изучить влияние различных факторов (фоновые электролиты, рН, концентрация фона, потенциал накопления, время накопления, время успокоения, скорость развертки, время импульса, концентрация селенит-иона) на аналитический сигнал селенит-иона и разработать методику его определения вольтамперометрическим методом;
3. найти условия количественного перехода селенат-ионов в селенит-ионы и разработать методику определения селенит- и селенат-ионов при совместном присутствии;
4. исследовать процесс восстановления селеносульфат-ионов на РПЭ, изучить влияние различных факторов на аналитический сигнал селеносульфат-иона и разработать методику его определения вольтамперометрическим методом;
5. изучить влияние ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} на аналитический сигнал селенит-иона и установить диапазоны их концентраций, при которых возможно определение селенит-ионов методом вольтамперометрии.

Научная новизна:

1. впервые предложен и термодинамически обоснован механизм электродных процессов, протекающих на ртутном пленочном электроде при определении Se(IV) методом инверсионной вольтамперометрии с накоплением в области положительных потенциалов, получено экспериментальное подтверждение предложенного механизма;
2. проведена сравнительная оценка способов восстановления селенат-ионов до селенит-ионов, в результате чего предложено использовать в качестве восстановителей хлорид- и бромид-ионы в растворе концентрированной серной кислоты;
3. впервые установлено, что восстановление селеносульфат-ионов на РПЭ протекает по двум механизмам в зависимости от условий регистрации аналитического сигнала и рассчитан стандартный потенциал реакции восстановления селеносульфат-иона;
4. предложена общая схема влияния ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) на аналитический сигнал селенит-иона, рассчитаны стандартные потенциалы реакций образования и восстановления селенидов металлов.

Практическое значение работы:

1. разработана методика инверсионного вольтамперометрического определения селенит-ионов в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 1$ мг/л;
2. разработаны эффективные способы восстановления Se(VI) до Se(IV) хлорид- и бромид-ионами в растворе концентрированной серной кислоты;
3. разработана методика определения селенит- и селенат-ионов при совместном присутствии;
4. разработаны методы вольтамперометрического определения селеносульфат-ионов без накопления ($2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М) и селеносульфат-ионов с накоплением при разомкнутой цепи ($1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-4}$ М);
5. найдены концентрации ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} , при которых возможно правильное определение селенит-ионов, показано преимущество разработанной методики определения селенит-ионов перед ранее существующими.

Положения и результаты, выносимые на защиту:

1. электродные процессы, протекающие на ртутном пленочном электроде при определении Se(IV) методом инверсионной вольтамперометрии с накоплением в области положительных потенциалов;
2. условия электрохимического накопления и определения селенит-иона на ртутном пленочном электроде, способ инверсионного вольтамперометрического определения селенит-ионов;
3. сравнительная оценка способов восстановления Se(VI) до Se(IV) и метод определения селенит- и селенат-ионов при совместном присутствии;
4. электродные процессы, протекающие на ртутном пленочном электроде при определении селеносульфат-ионов и способы вольтамперометрического и инверсионного вольтамперометрического определения селеносульфат-ионов;

5. общая схема мешающего влияния ионов тяжелых металлов на определение селенит-ионов на РПЭ и оценка мешающего влияния ионов тяжелых металлов при определении селенит-ионов методом ИВА.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на Областной научно-практической конференции молодежи и студентов по техническим наукам и высоким технологиям (Томск, 1995), Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды» (Томск, 1995), II областной научно-практической конференции «Качество во имя лучшей жизни» (Томск, 1997); IV традиционной научно-технической конференции стран СНГ «Процессы и оборудование экологических производств» (Волгоград, 1998); Всероссийской конференции «Экоаналитика-98» (Краснодар, 1998); симпозиуме "Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии" (Томск, 2000); III Международном симпозиуме «Контроль и реабилитация окружающей среды» (Томск, 2002); II Всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2002); IX Международной научно-практической конференции «Качество – стратегия XXI века» (Томск, 2004); VII Конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Новосибирск, 2004), VIII Всероссийской конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и образование» (Томск, 2004); IX Международной научно-практической конференции «Качество – стратегия XXI века» (Томск, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 1 патент РФ, 3 статьи в рецензируемых журналах, 6 статей и 9 тезисов докладов.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 155 страницах, иллюстрирована 55 рисунками и содержит 45 таблиц. Диссертация состоит из введения и 7 глав, выводов, приложения и списка литературы из 189 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

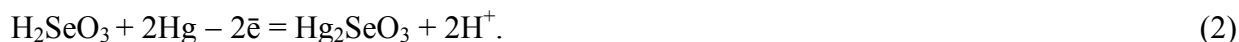
В первой главе приведен обзор, посвященный различным аспектам аналитической химии селена: его распространению в природе, количественному содержанию и формам нахождения в объектах окружающей среды. Проведен анализ различных инструментальных методов определения селенит-, селенат- и селеносульфат-ионов, в том числе вольтамперометрических и инверсионных вольтамперометрических. Проанализированы литературные данные по влиянию тяжелых металлов на ИВА-определение селена (IV).

Во второй главе описана методика эксперимента, дана характеристика используемой в работе аппаратуры, состав и качество используемых растворов и реактивов.

В третьей главе рассмотрена последовательность электродных реакций, предшествующих реакции получения аналитического сигнала Se(IV). В отличие от известных работ нами предложено проводить накопление селена на РПЭ при положительных потенциалах 0.3 – 0.4 В. В этой области происходит окисление ртути в присутствии H_2SeO_3 с образованием селенита ртути по реакциям:



или



Возможность протекания реакций (1) и (2) подтверждена расчетом стандартных потенциалов по уравнениям:

$$E^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0.02951 \lg \text{ПП}_{\text{HgSeO}_3} - 0.02951 \lg K_1 K_2 \quad (3)$$

$$E^0 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0.02951 \lg \text{ПП}_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3} - 0.02951 \lg K_1 K_2, \quad (4)$$

где $\text{ПП}_{\text{HgSeO}_3}$ и $\text{ПП}_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3}$ – произведения растворимости HgSeO_3 и Hg_2SeO_3 , K_1 и K_2 – константы ионизации H_2SeO_3 . Рассчитанные по уравнениям (3) и (4) стандартные потенциалы реакций (1) и (2) равны 0.53 В и 0.50 - 0.51 В соответственно (табл. 1).

При последующей катодной поляризации РПЭ от потенциала накопления до потенциала получения аналитического сигнала происходит восстановление HgSeO_3 или Hg_2SeO_3 в поверхностном слое ртутной фазы с образованием HgSe :



Рассчитанные стандартные потенциалы реакций (5) и (6) равны 0.63 В и 0.62 В (табл. 1), что подтверждает возможность протекания этих реакций при катодной поляризации РПЭ. Кроме того, накопление HgSe в ртутной пленке электрода происходит за счет восстановления селенистой кислоты по реакциям (7) и (8):



Таким образом, накопление селена в виде HgSe проходит по двум механизмам. За счет этого ток восстановления HgSe по реакции (9):



который является аналитическим сигналом, возрастает по сравнению с известными методами. Это позволяет снизить предел обнаружения Se(IV) .

Таблица 1.

Электродные потенциалы реакций с участием соединений селена

Реакция	E, В (х.с.э.)		
	Литературные данные	E°, расчет	Экспериментальные данные
$\text{HgSeO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Hg}$ (1)		0.53	} 0.40 ± 0.02 (*)
$\text{Hg}_2\text{SeO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + 2\text{Hg}$ (2)		0.50–0.51	
$\text{HgSeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{HgSe} + 3\text{H}_2\text{O}$ (5)		0.63	
$\text{Hg}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{HgSe} + \text{Hg} + 3\text{H}_2\text{O}$ (6)		0.62	
$\text{HgSe} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Hg} + \text{H}_2\text{Se}$ (9)	–0.54	–0.49	
	>–0.48	–0.62	–0.60 ± 0.02 (*)
	–0.51	–0.73	–0.55 ± 0.02 (**)

* - восстановление H_2SeO_3 на РПЭ

** - восстановление взвеси HgSe на ртутном электроде

В справочной литературе нами не найдены термодинамические характеристики для $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -иона. Для расчета стандартного потенциала реакции восстановления селеносульфат-иона:



были использованы термодинамические данные реакций (11) и (12):



Рассчитанный из этих данных стандартный потенциал реакции (10) равен -0.87 В. Взаимодействие селеносульфат-иона с ртутью ППЭ протекает с образованием селенида ртути по реакции (13):



При катодной поляризации ППЭ происходит восстановление HgSe по реакции:



Потенциал восстановления HgSe , рассчитан по уравнению:

$$E^0_{\text{HgSe}/\text{Hg},\text{Se}^{2-}} = E^0_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} + 0.02951 \lg \text{ПП}_{\text{HgSe}}, \quad (15)$$

и равен -1.09 В.

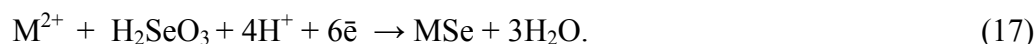
Далее проведен анализ мешающего влияния тяжелых металлов на определение Se(IV) на ртутном электроде. Нами выделены процессы, которые влияют на определение селена (IV) по пику восстановления HgSe (9):

- 1) восстановление ионов металлов на ртутном электроде в области потенциалов регистрации аналитического сигнала:



В этом случае соответствующие пики токов накладываются друг на друга;

- 2) совместное восстановление ионов металла и селена (IV), приводящее к образованию селенидов металлов:



- 3) восстановление ионов металла на амальгаме селена с образованием селенида металла:



- 4) восстановление селенида металла в области регистрации аналитического сигнала:



Как следует из диаграмм состояния M-Se все исследуемые нами металлы (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) образуют селениды, в связи с чем возможно их образование и восстановление по реакциям (17-21). Растворимость изученных нами элементов в ртути на 2-5 порядков превышает растворимость селена. Это приводит к тому, что большая часть металлов находится в ртутной фазе в свободном состоянии.

Рассчитанные стандартные потенциалы реакций (17-19) приведены в таблице 2, из которой следует, что селениды всех исследуемых металлов образуются при потенциалах более положительных, чем потенциал восстановления HgSe в кислой среде (табл. 1).

В таблице 3 приведены стандартные потенциалы реакций восстановления селенидов металлов (20,21), рассчитанные по уравнениям:

$$E^0 = E^0_{M^{2+}/M} + 0.0295 \lg \text{ПП}_{MSe} - 0.0295 \lg K_1 K_2, \quad (22)$$

$$E^0 = E^0_{M^{+}/2M} + 0.0295 \lg \text{ПП}_{M_2Se} - 0.0295 \lg K_1 K_2, \quad (23)$$

и с использованием справочных значений ΔG^0 по уравнению $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF}$ (24)

Таблица 2.

Стандартные потенциалы реакций образования селенидов металлов

Соединение	E^0 , В	
	по реакции (17)	по реакциям (18), (19)
CuSe	0.46; 0.51	0.31; 0.46
Cu ₂ Se	—	0.44; 0.67; 0.68
ZnSe	0.29; 0.32	- 0.11; - 0.21; - 0.24
CdSe	0.44	0.25
PbSe	0.36; 0.38	0.01; 0.05; 0.06

Таблица 3.

Стандартные потенциалы реакций восстановления селенидов металлов (20, 21)

Соединение	- lg ПП	E^0 , В (расчет) по уравнениям (22,23)	E^0 , В (расчет) по уравнению (24)	$E_{п.}$, В (эксперимент)
HgSe	61.73	- 0.73	- 0.42	- 0.60 ± 0.02
	58	- 0.62	- 0.59	
	53.8	- 0.49		
CuSe	48.1	- 0.84	- 0.49	—
			- 0.64	
Cu ₂ Se	54.5	- 0.85	- 0.66	- 0.70 ± 0.03
		60.8	- 1.03	
ZnSe	26.5	- 1.31	- 1.07	—
			- 1.04	
			- 1.17	
CdSe	34.35	- 1.18	- 1.16	—
		35.2		
PbSe	36.33	- 0.96	- 0.70	- 0.76 ± 0.02
		37.12	- 0.98	

Исходя из стандартных потенциалов восстановления ионов металлов и их селенидов, сделан вывод, что металлы по мешающему влиянию располагаются в следующем ряду: $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Высокая растворимость металлов в ртути может приводить к вытеснению селена в поверхностный слой электрода и тем самым к увеличению аналитического сигнала. При высокой концентрации ионов металлов в растворе происходит модифицирование электрода пленкой металла и селенида металла. Ионы цинка не должны влиять на определение селена, если снимать вольтамперные кривые до потенциала их восстановления, предотвратив накопление цинка в объеме ртутной фазы.

Четвертая глава. Для определения области потенциалов образования и восстановления селенита ртути были сняты вольтамперные кривые РПЭ в растворе, содержащем $(0.2 - 1.4) \cdot 10^{-3}$ М H_2SeO_3 , без добавления фонового электролита (рис.1). Пик окисления ртути с образованием селенита ртути наблюдается при потенциале 0.45 ± 0.03 В. На катодном участке вольтамперной кривой наблюдаются два пика тока с $E_{п} = 0.40 \pm 0.02$ В и $E_{п} = -0.60 \pm 0.02$ В, высоты которых пропорциональны концентрации H_2SeO_3 (рис.2), что свидетельствует об участии Se(IV) в электродных реакциях. Начало съемки катодной вольтамперной кривой находится в области потенциалов накопления $HgSeO_3$, Hg_2SeO_3 . Поэтому первый катодный пик, по нашему мнению, отвечает реакции (1) или (2). Потенциал пика 0.40 В близок к расчетным величинам (табл. 1). Появление второго пика тока связано с восстановлением селенида ртути по реакции (9), что подтверждено расчетом и экспериментальными данными по восстановлению $HgSe$ на ртутном электроде (табл. 1).

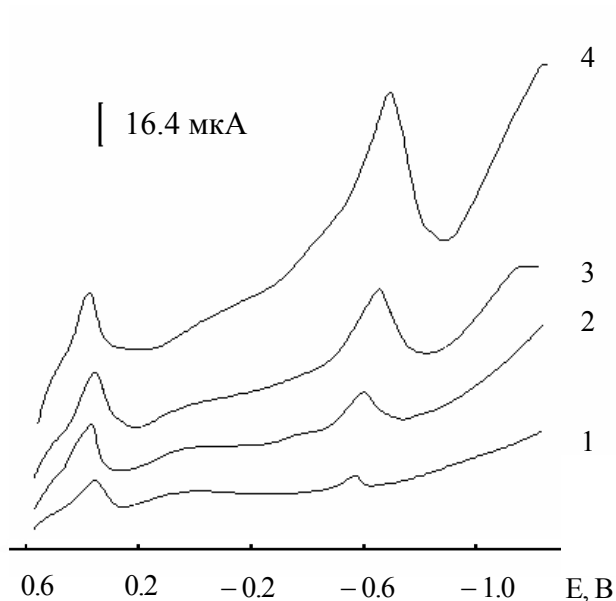


Рис. 1. Катодные вольтамперограммы H_2SeO_3 на РПЭ без накопления ($V_p = 50$ мВ/с), М: 1 – $2 \cdot 10^{-4}$; 2 – $4 \cdot 10^{-4}$; 3 – $8 \cdot 10^{-4}$; 4 – $1.4 \cdot 10^{-3}$.

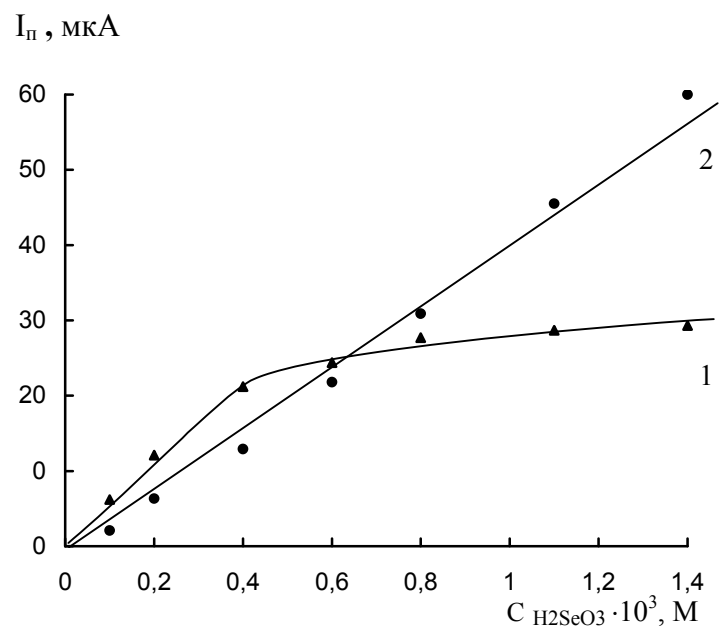


Рис. 2. Зависимость величины токов катодных пиков восстановления H_2SeO_3 от концентрации на РПЭ без накопления: 1 – 1-й пик; 2 – 2-й пик.

Далее нами были проведены исследования по влиянию различных факторов (разные фоновые электролиты, рН, концентрация фона, потенциал накопления, время накопления, время успокоения, скорость развертки, время импульса, концентрация селенит-иона) на аналитический сигнал селенит-иона и выбору оптимальных условий определения селенит-ионов вольтамперметрическим и ИВА методами. Вольтамперограммы РПЭ в растворе селена (IV), снятые в области рН от 0 до 12 показали, что пик тока восстановления селенида ртути наблюдается в диапазоне рН от 0 до 7 (рис. 3), величина его практически не меняется в диапазоне рН от 0 до 5, а при увеличении рН до 8 ток пика практически исчезает. Из вольтамперограмм РПЭ, полученных в растворе Se(IV), после накопления при 0.4 В (рис. 4) видно, что увеличение рН от 4 до 9 приводит к уменьшению аналитического сигнала до минимального значения и сдвигу его потенциала в отрицательную область. Дальнейшее увеличение рН от 10 до 12 приводит к искажению вольтамперограммы в области регистрации

пика тока восстановления HgSe, что не позволяет получить пригодный для аналитических целей сигнал селена. Хорошие результаты получены в интервале pH от 0 до 4. В этой области pH величина аналитического сигнала максимальна и практически постоянна (рис. 5).

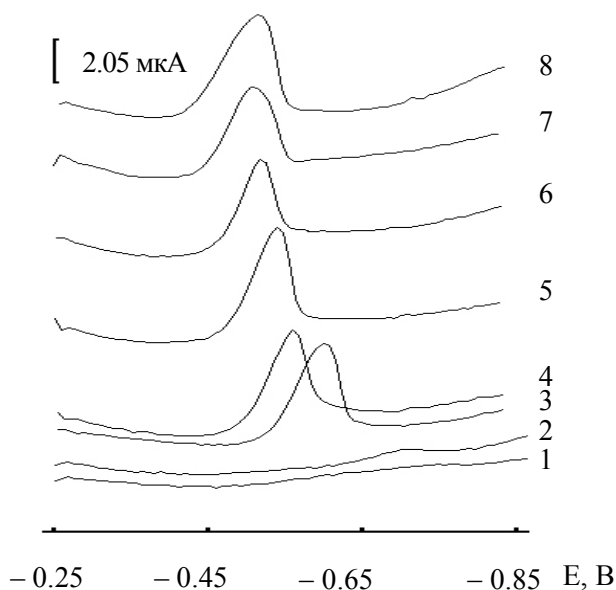
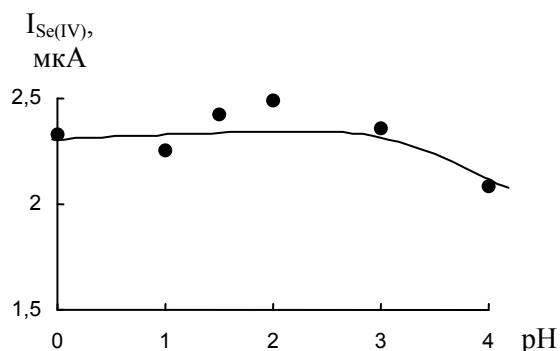


Рис. 3. Вольтамперограммы РПЭ в присутствии 1 мг/л Se(IV) в смешанных фоновых электролитах при разных значениях pH фонового электролита, ДИ ВАМ, pH: 1–8; 2–7; 3–5; 4–4; 5–3; 6–2; 7–1; 8–0.



В качестве фоновых электролитов для определения селена (IV) на РПЭ были исследованы 0.1 – 1.0 М растворы кислот: HNO₃, HCl, HClO₄ и H₂SO₄. Анодные вольтамперограммы РПЭ на фоне этих кислот показали, что окисление ртути с участием фонового электролита происходит в области потенциалов 0.45 ÷ 0.50 В для растворов HNO₃, HClO₄ и H₂SO₄, а в растворе HCl при – 0.15 В. Таким образом, использование в качестве фоновых электролитов 0.1 – 1.0 М раствора HCl при накоплении селена (IV) в области положительных потенциалов невозможно.

Четкий пик восстановления HgSe с потенциалом -0.42 ± 0.03 В получен на фонах HNO₃, HClO₄ и H₂SO₄. Для указанных кислот потенциалы пиков, их высоты и форма практически одинаковы для одних тех же концентраций Se(IV) (табл. 4).

Изучение зависимости величины тока пика восстановления HgSe от концентрации H₂SO₄ показало, что ток пика достигает максимума при концентрации кислоты 1 М, а дальнейшее ее повышение до 2 М существенно не влияет на ток пика (рис. 6). Зависимость тока пика

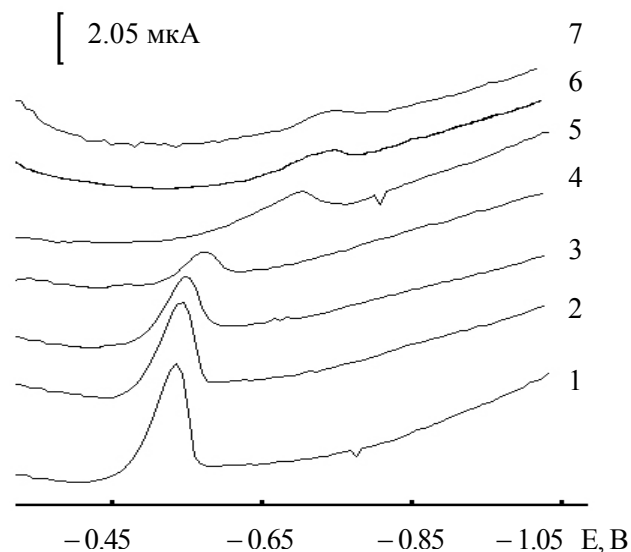


Рис. 4. Вольтамперограммы РПЭ после накопления в растворе, содержащем 0.05 мг/л Se(IV), при разных значениях pH (Na₂SO₄ + NH₃·H₂O), катодная ДИ ИВА ($E_0 = 0.4$ В, $\tau_0 = 30$ с), pH: 1 – 4 (Na₂SO₄); 2 – 4.5; 3 – 5; 4 – 6; 5 – 7; 6 – 8; 7 – 9.

Рис. 5. Зависимость пика тока восстановления 0.05 мг/л Se(IV) после накопления на РПЭ (ДИ ИВА) от pH при подкислении раствором H₂SO₄ исходного фоновых электролита 0.001 М Na₂SO₄ (х.ч.).

восстановления HgSe от потенциала электролиза представлена на рис. 7, из которой видно, что при накоплении в области потенциалов $-0.4 \div 0.2$ В высота пика остается неизменной, а начиная с потенциала 0.2 В высота пика резко увеличивается. Установлено, что оптимальным для накопления селена (IV) является потенциал 0.4 В, что согласуется с предложенным нами механизмом электродного процесса.

Таблица 4.

Сравнительные характеристики пиков восстановления HgSe в разных фоновых электролитах, ДИ ИВА ($E_3 = 0.4$ В, $t_3 = 30$ с, $V_p = 100$ мВ/с, $h_{имп} = 50$ мВ, $t_{имп} = 25$ мс)

$C_{Se(IV)}$, мг/л	1 М HNO ₃			1 М HClO ₄			1 М H ₂ SO ₄		
	$I_{Se(IV)}$, мкА	S_r (n=5)	E_p , В	$I_{Se(IV)}$, мкА	S_r (n=5)	E_p , В	$I_{Se(IV)}$, мкА	S_r (n=5)	E_p , В
0.02	1.24 ± 0.06	0.03	-0.42 ± 0.01	1.40 ± 0.07	0.04	-0.43 ± 0.01	1.48 ± 0.05	0.03	-0.42 ± 0.01
0.04	2.47 ± 0.05	0.02	-0.42 ± 0.01	2.89 ± 0.04	0.02	-0.44 ± 0.01	3.06 ± 0.06	0.02	-0.43 ± 0.01

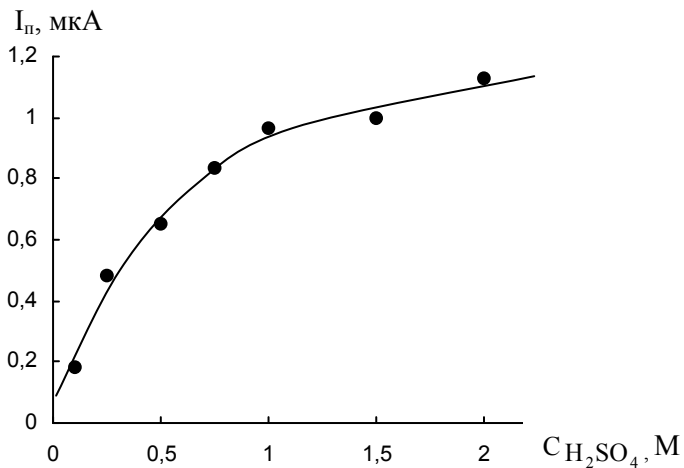


Рис. 6. Зависимость тока восстановления HgSe от концентрации фонового электролита H₂SO₄, $C_{Se(IV)} = 0.02$ мг/л, ДИ ИВА ($E_3 = 0.4$ В, $t_3 = 30$ с, $V_p = 20$ мВ/с, $h_{имп} = 50$ мВ, $t_{имп} = 40$ мс).

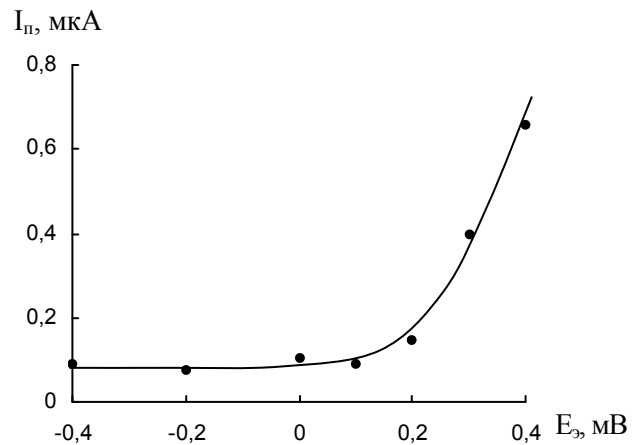


Рис. 7. Зависимость тока пика восстановления Se(IV) от потенциала накопления (E_3): фон — 1 М H₂SO₄, $C_{Se(IV)} = 0.02$ мг/л, $t_3 = 30$ с ($V_p = 20$ мВ/с, $h_{имп} = 50$ мВ, $t_{имп} = 40$ мс).

Для концентраций селена (IV) 0.005 – 0.02 мг/л установлено оптимальное время накопления = 30 с. Исследовано влияние скорости развертки и времени импульса (при амплитуде импульса $h_{имп} = 50$ мВ) на величину катодного тока пика селена в дифференциальном импульсном режиме. Наибольшая величина тока пика восстановления HgSe достигается при скорости развертки 100 мВ/с, времени импульса 25 мс, времени успокоения раствора 3 с при $E_{усп.} = -0.2$ В. В условиях ДИ ВАМ линейная зависимость между током восстановления HgSe и концентрацией Se(IV) наблюдается в диапазоне концентраций $(0.1 - 2) \cdot 10^{-5}$ моль/л. В условиях ДИ ИВА аналогичные зависимости величины определяются временем накопления. Установлено, что при $\tau_3 = 10$ с диапазон линейной зависимости сохраняется при 0.1 – 2 мг/л, при накоплении 30 с он равен $2 \cdot 10^{-3} - 0.3$ мг/л, при 60 с – $1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-2}$ мг/л, а при 300 с – $1 \cdot 10^{-4} - 1.5 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Результаты определения Se(IV), полученные методом введено-найдено в модельных растворах на основе природных вод (скважины г. Томска) и минеральной воды «Чажемто» приведены в таблице 5.

Результаты определения концентрации Se(IV) в модельных растворах на основе водопроводной, природной воды (родник Михайловская роща, г. Томск) и минеральной воды «Чажемто» ($V = 10$ мл, $P = 0.95$, $n = 5$)

Водопроводная вода Введено Se(IV), с, мг/л	Найдено Se(IV), с, мг/л	S_x	S_x^-	S_r
8	8.23 ± 0.62	0.05	0.03	0.06
4	4.14 ± 0.43	0.03	0.02	0.08
2	2.31 ± 0.28	0.02	0.01	0.07
Природная вода Введено Se(IV), мг/л	Найдено Se(IV), мг/л	S_x	S_x^-	S_r
1	1.01 ± 0.06	0.05	0.02	0.05
0.5	0.49 ± 0.05	0.04	0.02	0.08
Минеральная вода Введено Se(IV), с·10 ³ , мг/л	Найдено Se(IV), с·10 ³ , мг/л	S_x	S_x^-	S_r
50	55.69 ± 5.25	4.13	1.85	0.07
4	4.22 ± 0.64	0.54	0.24	0.13
0.3	0.32 ± 0.07	0.06	0.03	0.19

Пятая глава. Проведен сравнительный анализ результатов восстановления Se(VI) до Se(IV) с использованием в качестве восстановителей: Cl^- , Br^- , I^- -ионов, ионов Fe(II), Sn(II), Ti(III), Cr(III), $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $(NH_2OH)_2 \cdot H_2SO_4$, $CO(NH_2)_2$, УФ-облучения. Наиболее пригодными для превращения Se(VI) в Se(IV) оказались способы восстановления, представленные в таблице 6.

Установлено, что использование в качестве восстановителей Cl^- -ионов (навеска KCl или его насыщенный раствор) и Br^- -ионов (насыщенный или разбавленный раствор 50 мг/л) в концентрированной H_2SO_4 приводит к практически мгновенному и полному восстановлению Se(VI). Для удаления Cl^- -ионов можно провести нагревание смеси в течение 10-15 мин. Способ восстановления Se(VI) до Se(IV) с использованием KBr рекомендуем для определения больших количеств селена (от $1 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при определении ВАМ без накопления и для определения менее $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л селена методом ИВА с накоплением при отрицательных потенциалах, т.к. в области положительных потенциалов совместно с селеном на электроде осаждается Hg_2Br_2 , а попытка удаления Br^- -ионов приводит к исчезновению аналитического сигнала.

Таким образом, преимуществами в данном способе восстановления являются практически мгновенный перевод Se(VI) в Se(IV), отказ от использования большого количества кислот и дополнительного специального оборудования (УФ-облучатель).

Методика отдельного определения содержания Se(IV) и Se(VI) состоит в следующем. Сначала находим суммарное содержание Se(IV) и Se(VI) в пробе. Для этого ее обрабатываем концентрированной H_2SO_4 в присутствии $Mg(NO_3)_2$ и прокаливаем при 450 °C, что приводит к удалению мешающего влияния органических веществ и полному окислению Se(IV) до Se(VI). Далее к сухому остатку приливаем концентрированную H_2SO_4 и проводим восстановление

Se(VI) до Se(IV) насыщенным раствором KCl. Суммарное содержание селена в виде Se(IV) определяем методом ИВА с накоплением при 0.4 В.

Для отдельного определения содержания Se(IV) в пробе обрабатываем ее смесью концентрированных HNO₃ и HClO₄ в присутствии Mg(NO₃)₂ и нагреваем до прекращения дыма при 100-110 °С для удаления мешающего влияния органических веществ, при этом Se(IV) не окисляется до Se(VI). Определение Se(IV) также проводим методом ИВА с накоплением при 0.4 В. Содержание Se(VI) определяем по разности суммарного содержания селена и Se(IV).

В таблице 7 приведены результаты определения Se(VI) и Se(IV) в водопроводной воде при их совместном присутствии, полученные методом «введено-найденно» по методике, приведенной выше. Концентрация каждой ионной формы в пробе составляла $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л (на уровне ПДК в воде).

Таблица 7.

Результаты определения Se(IV) и Se (VI) в пробах водопроводной воды, введено $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л Se(IV) и $1 \cdot 10^{-2}$ мг/л Se (VI), объем пробы 10 мл (P = 0.95, n = 5)

Определяемая форма селена	Найдено $C_{Se(IV)} \cdot 10^2$, мг/л	S_x	S_x^-	S_r
Se(IV)	1.03 ± 0.07	0.06	0.03	0.06
Se _{общ.}	2.04 ± 0.09	0.07	0.03	0.03
Se(VI)	1.01 ± 0.06	0.04	0.02	0.04

Шестая глава. Изучено влияние различных факторов на аналитический сигнал селеносульфат-ионов при вольтамперометрическом и инверсионном вольтамперометрическом определении. Разработаны методики определения селеносульфат-ионов вольтамперометрическим и ИВА методами.

На катодных вольтамперограммах SO₃Se²⁻-ионов ($2 \cdot 10^{-4}$ – $3.2 \cdot 10^{-3}$ М) в растворах Na₂SO₃ и NaOH наблюдается один пик тока с потенциалом -0.92 ± 0.02 В (рис. 8). Линейные зависимости тока восстановления SO₃Se²⁻ от его концентрации на этих фонах представлены на рисунке 9.

Если концентрация SO₃Se²⁻-ионов в растворе менее $5 \cdot 10^{-5}$ М, то высота указанного выше пика снижается настолько, что затруднительно его использовать для аналитических целей. Нахождение РПЭ в исследуемом растворе при разомкнутой цепи в течение 10-120 с приводит к появлению на вольтамперной кривой второго пика тока с потенциалом -1.18 ± 0.03 В, высота которого значительно превышает высоту первого пика и растет с увеличением времени выдерживания электрода. Высота 1-го пика остается практически неизменной (рис. 10). Таким образом, второй пик тока может быть использован в качестве аналитического сигнала. Линейная зависимость тока второго пика от концентрации SO₃Se²⁻-ионов наблюдается в интервале $1 \cdot 10^{-7}$ – $3.5 \cdot 10^{-6}$ М (рис.11). Установлено, что при увеличении скорости развертки от 50 до 200 мВ/с предел обнаружения SO₃Se²⁻ снижается на порядок (рис. 12).

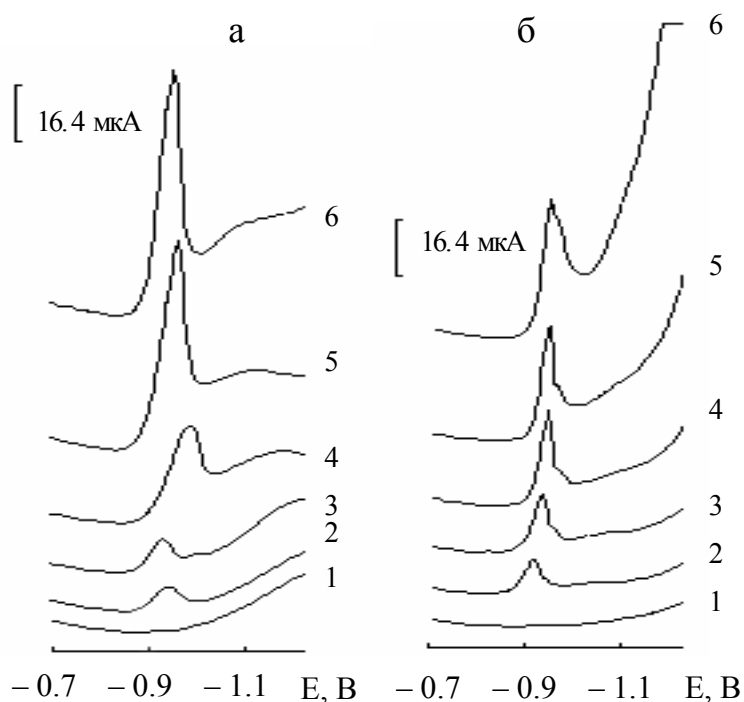


Рис. 8. Катодные вольтамперограммы РПЭ без накопления на фоне 0.3 М Na_2SO_3 (а) и на фоне 0.2 М NaOH (б) в растворах селеносульфат-ионов разной концентрации; М: 1 – фон; 2 – $2 \cdot 10^{-4}$; 3 – $4 \cdot 10^{-4}$; 4 – $8 \cdot 10^{-4}$; 5 – $1.6 \cdot 10^{-3}$; 6 – $3.2 \cdot 10^{-3}$.

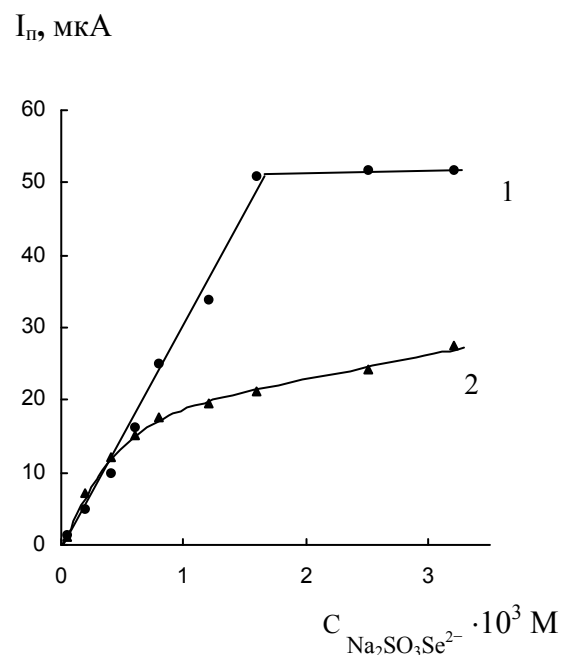


Рис. 9. Зависимость величины тока пика восстановления селеносульфат-ионов от их концентрации в растворе в условиях вольтамперометрии без накопления на фоне 0.3 М Na_2SO_3 (1) и на фоне 0.2 М NaOH (2).

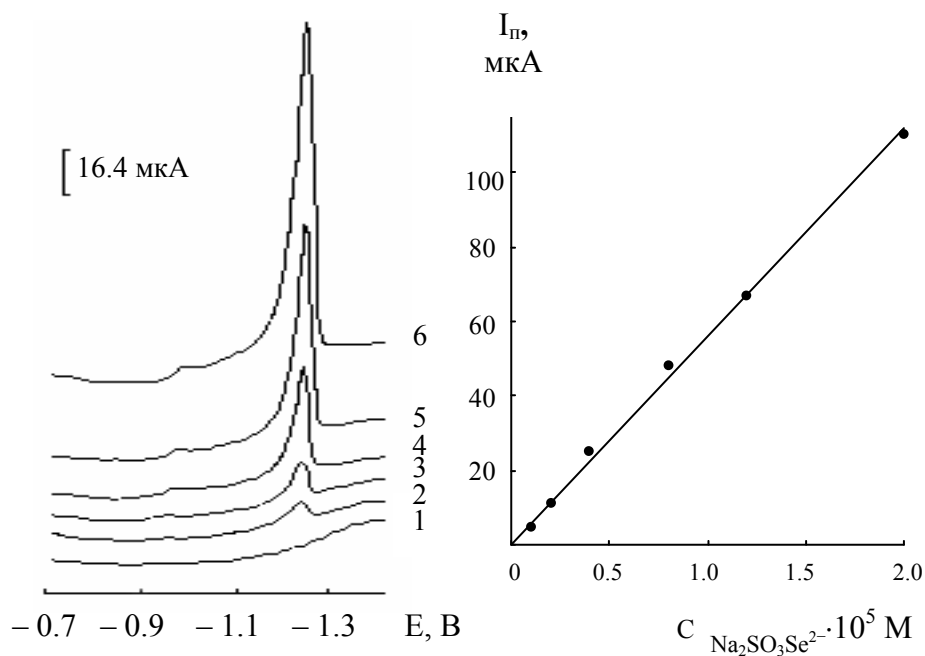


Рис. 10. Катодные вольтамперограммы РПЭ на фоне 0.2 М NaOH (при разомкнутой цепи, $t_{\text{накопл.}} = 120$ с, $V_p = 50$ мВ/с) в растворах селеносульфат-ионов при разной концентрации, М: 1 – фон; 2 – $1 \cdot 10^{-6}$; 3 – $2 \cdot 10^{-6}$; 4 – $4 \cdot 10^{-6}$; 5 – $8 \cdot 10^{-6}$; 6 – $2 \cdot 10^{-5}$.

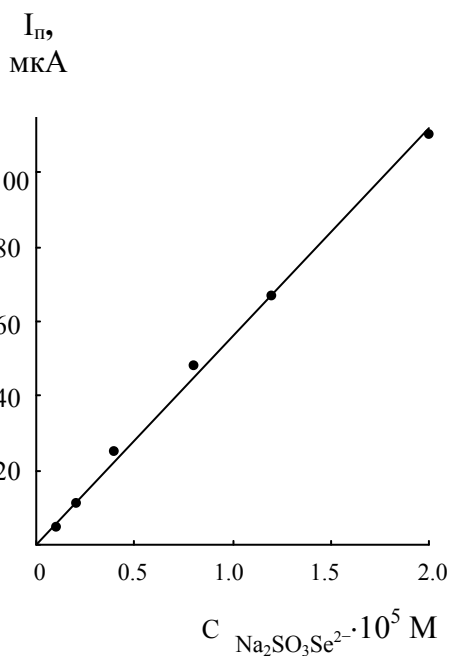


Рис. 11. Зависимость величины тока 2-го пика от концентрации в растворе после накопления при разомкнутой цепи ($t_{\text{накопл.}} = 120$ с, $V_p = 50$ мВ/с), фон – 0.2 М NaOH .

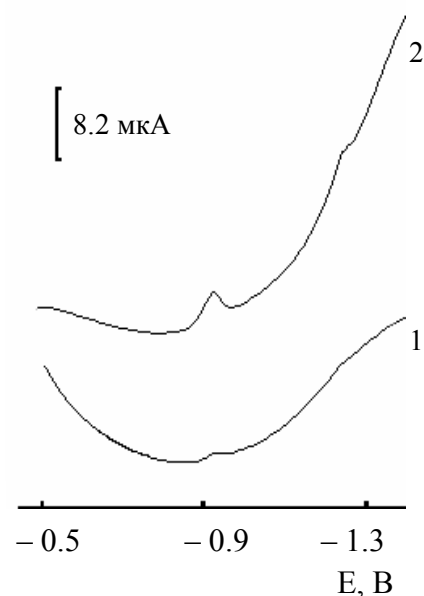


Рис. 12. Катодные вольтамперные кривые $1 \cdot 10^{-7}$ М селеносульфат-ионов на РПЭ, фон 0.2 М NaOH , $t_{\text{накопл.}} = 120$ с; V_p , мВ/с: 1 – 50; 2 – 200.

Поскольку первый пик тока зависит только от концентрации селеносульфат-ионов в растворе, то его появление связано с восстановлением $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -ионов по уравнению (10). Полученное значение потенциала восстановления $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -иона по этой реакции, равное -0.92 В близко к рассчитанной величине -0.87 В. Второй пик тока связан с восстановлением селенида ртути из гомогенной амальгамы по реакции (14). Образование HgSe происходит при выдерживании РПЭ в исследуемом растворе при разомкнутой цепи по реакции (13). Потенциал второго пика, полученный в наших исследованиях, равен -1.18 В.

Легкость протекания реакции между $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -ионом и ртутью обусловлена тем, что в ряду тетраэдрических ионов SO_4^{2-} - SO_3S^{2-} - $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ - $\text{SO}_3\text{Te}^{2-}$ устойчивость иона уменьшается. Это подтверждено квантово-химическим расчетом геометрических параметров ионов $\text{SO}_3\text{Э}^{2-}$, $\text{Э} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ (длина связей, угол между связями), эффективных зарядов на атомах, электрического момента диполя и $\Delta\text{H}^\circ_{298}$. Замещение атома кислорода на атомы серы, селена и теллура приводит к уменьшению эффективного заряда на центральном атоме серы с 2.20 до 1.80, увеличению длины связи S-S, S-Se, S-Te на 37, 51 и 78 % соответственно. Это в свою очередь ведет к искажению правильного тетраэдра, характерного для сульфат-иона, и уменьшению устойчивости ионов в ряду SO_4^{2-} – $\text{SO}_3\text{Te}^{2-}$. В связи с этим при вольтамперометрическом определении $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -ионов с использованием ртутного электрода возможно протекание реакции (13).

Таким образом, $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ может восстанавливаться по двум схемам: при регистрации вольтамперограммы сразу же после погружения РПЭ в раствор – по реакции (10), а после выдерживания РПЭ в растворе более 10 с – последовательно по реакциям (12-14). Это позволяет определять $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ в широком интервале концентраций (табл. 8).

Таблица 8.

Результаты определения концентрации селеносульфат-ионов в модельных растворах методом ДИВАМ без накопления и с накоплением при разомкнутой цепи ($V = 10$ мл, $P = 0.95$, $n = 5$)

Введено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C} \cdot 10^4$, М	Найдено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C} \cdot 10^4$, М	S_x	S_x^-	S_f
8	7.94 ± 0.22	0.18	0.08	0.02
2	2.17 ± 0.11	0.09	0.04	0.04
Введено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C} \cdot 10^6$, М	Найдено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C} \cdot 10^6$, М	$S_x \cdot 10^6$	$S_x^- \cdot 10^6$	S_f
80	78.80 ± 8.61	6.87	3.07	0.09
6	5.93 ± 0.28	0.22	0.10	0.04
0.2	0.19 ± 0.02	0.01	0.01	0.07

Седьмая глава. Изучено влияние ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} на аналитический сигнал селенит-иона в условиях ВАМ без накопления и в условиях ИВА-определения с накоплением при разных потенциалах. Установлено, что добавление ионов Se(IV) (0.2 мг/л) к раствору, содержащему ионы Cd(II) (10 мг/л) или ионы свинца (II) (1 мг/л), а также добавление ионов Cu(II) (1-10 мг/л) к раствору 1 мг/л Se(IV) приводит к появлению дополнительных пиков (рис. 13-15). В случае с кадмием и свинцом дополнительные пики связаны с восстановлением селенидов

металлов ($E_{\text{Cd}_x\text{Se}_y} = -0.89 \text{ В}$, $E_{\text{PbSe}} = -0.76 \text{ В}$). Потенциал пика при -0.76 В близок к расчетному значению стандартного потенциала PbSe , равному -0.70 В (табл. 3) и литературным данным. Пик с потенциалом -0.89 В может быть обусловлен только восстановлением соединения, содержащего кадмий и селен. Расчетная величина стандартного потенциала восстановления CdSe ($-1.18 \div -1.20 \text{ В}$) не совпадает с экспериментальной, поэтому мы предполагаем, что в наших условиях образуется соединение нестехиометрического состава. Нами сделан вывод, что потенциал накопления, равный 0.4 В более предпочтителен для определения селена (IV) по пику восстановления HgSe в присутствии ионов Cd(II) , т.к. при отрицательных потенциалах накопления аналитический сигнал селена исчезает.

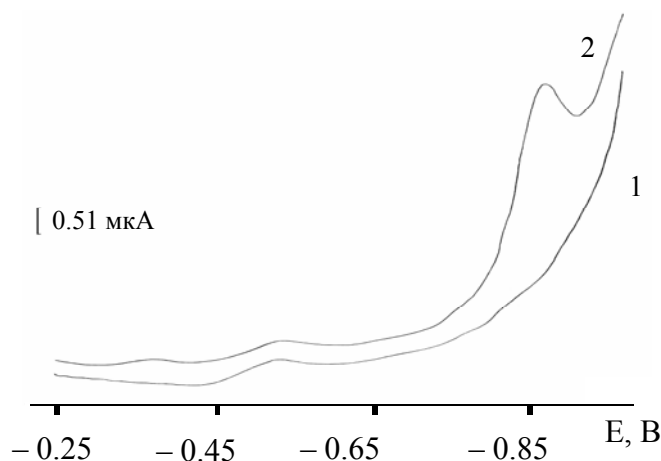


Рис. 13. Вольтамперные кривые РПЭ в присутствии 10 мг/л Cd^{2+} (1) и в присутствии 10 мг/л Cd^{2+} и 0.2 мг/л Se(IV) (2), ДИ ВАМ, фон $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

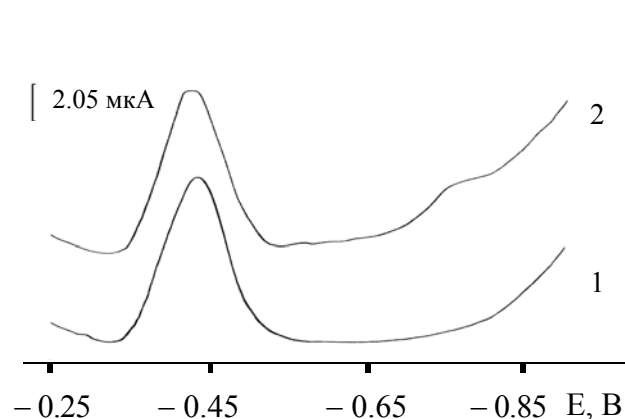


Рис. 14. Вольтамперные кривые РПЭ в присутствии 1 мг/л Pb^{2+} (1) и 1 мг/л Pb^{2+} и 0.2 мг/л Se(IV) (2), ДИ ВАМ, фон $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

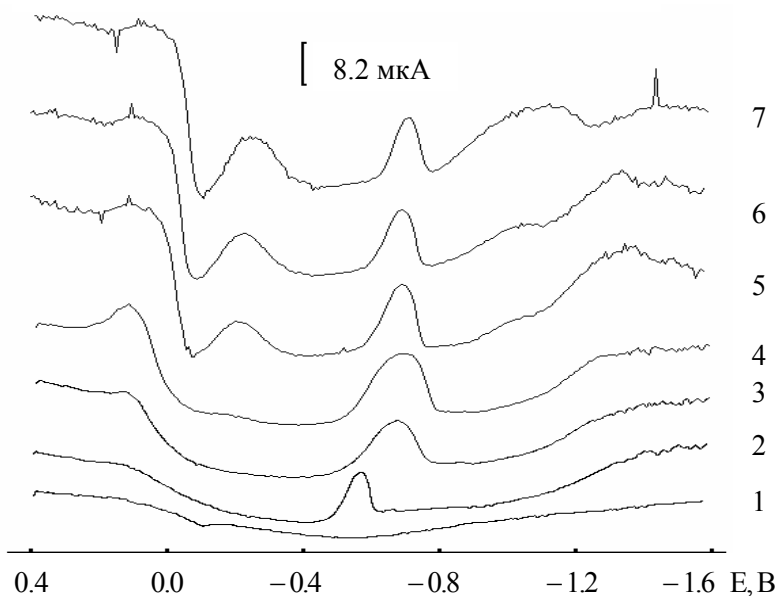


Рис. 15. Вольтамперные кривые РПЭ (ДИ ВАМ) на фоне $0.01 \text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (1) в присутствии 1 мг/л Se(IV) (2), в присутствии 1 мг/л Se(IV) и Cu(II) , мг/л: 3 – 1; 4 – 2; 5 – 4; 6 – 7; 7 – 10.

В случае с медью получено несколько дополнительных пиков (рис.15). Помимо пика восстановления Cu(II) ($0.12 \pm 0.01 \text{ В}$) на вольтамперограмме наблюдается пик восстановления Cu_2Se ($-0.66 \div -0.70 \text{ В}$). Это доказано совпадением $E_{\text{п}}$ с потенциалом пика восстановления Cu_2Se ($-0.64 \pm 0.02 \text{ В}$), нанесенного на торцевую часть РПЭ, в $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, а также с расчетной величиной стандартного потенциала Cu_2Se (-0.67 В). Увеличение концентрации Cu(II) выше 4 мг/л приводит к

появлению двух новых пиков при потенциалах -0.22 ± 0.01 В и -1.02 ± 0.04 В (рис. 15), высоты которых увеличиваются с увеличением концентрации ионов Cu(II) в растворе (рис. 16). Мы считаем, что пик тока при -0.22 В отвечает процессу выделения меди, а пик с максимумом при -1.02 В связан с выделением водорода на модифицированной поверхности РПЭ, что визуально подтверждается выделением пузырьков газа на поверхности электрода.

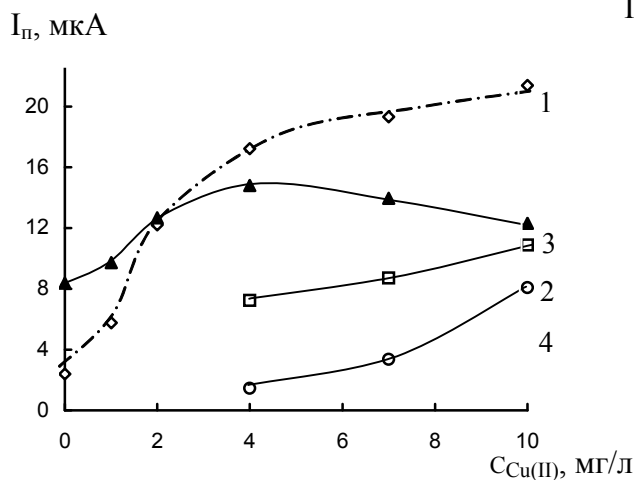


Рис. 16. Зависимости величин токов катодных пиков от концентрации Cu(II) в условиях ДИ ВАМ в присутствии 1 мг/л Se(IV) , $E_{\text{н.р.}} = 0.4$ В:

- 1 – 1-й пик, $E_{1\text{п}} = 0.12 \div -0.01$ В;
- 2 – 2-й пик, $E_{2\text{п}} = -0.22 \pm 0.01$ В;
- 3 – 3-й пик, $E_{3\text{п}} = -0.56 \div -0.70$ В;
- 4 – 4-й пик, $E_{4\text{п}} = -1.02 \pm 0.04$ В.

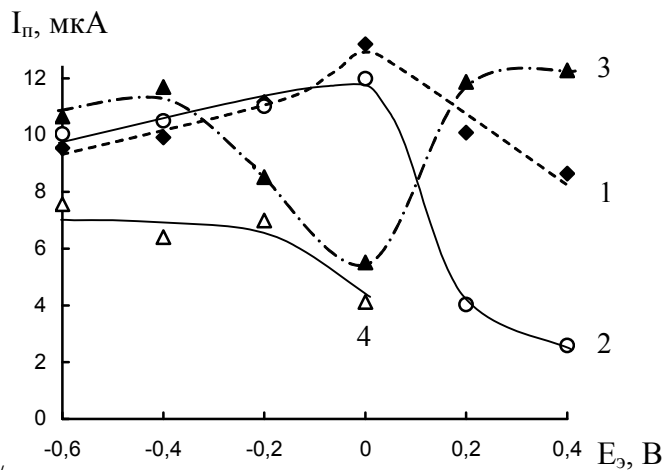


Рис. 17. Зависимости величин токов катодных пиков от E_3 в условиях ДИ ИВА ($t_s = 30$ с) в присутствии 10 мг/л Cu(II) и 0.5 мг/л Se(IV) :

- 1 – 1-й пик, $E_{1\text{п}} = 0.08 \pm 0.04$ В;
- 2 – 2-й пик, $E_{2\text{п}} = -0.22 \pm 0.04$ В;
- 3 – 3-й пик, $E_{3\text{п}} = -0.69 \pm 0.02$ В;
- 4 – 4-й пик, $E_{4\text{п}} = -1.07 \pm 0.02$ В.

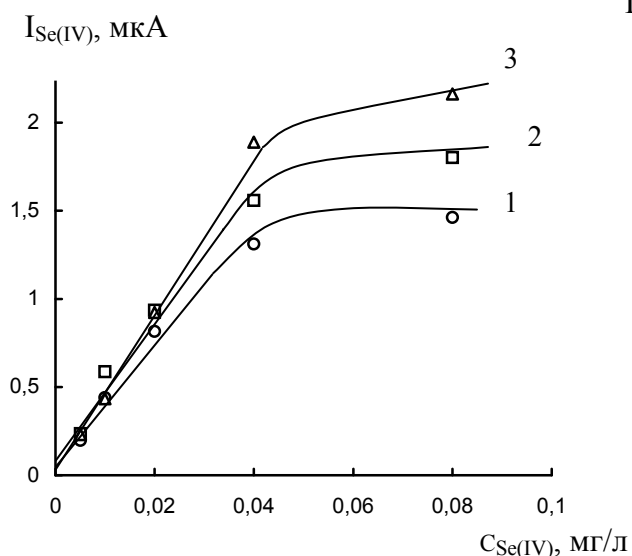


Рис. 18. Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Zn(II) , мг/л: 1 – 2, 2 – 5, 3 – 10 (фон – 1 М H_2SO_4 , $E_3 = 0.4$ В, $t_s = 30$ с, $V_p = 100$ мВ/с, $h_{\text{имп}} = 50$ мВ, $t_{\text{имп}} = 25$ мс).

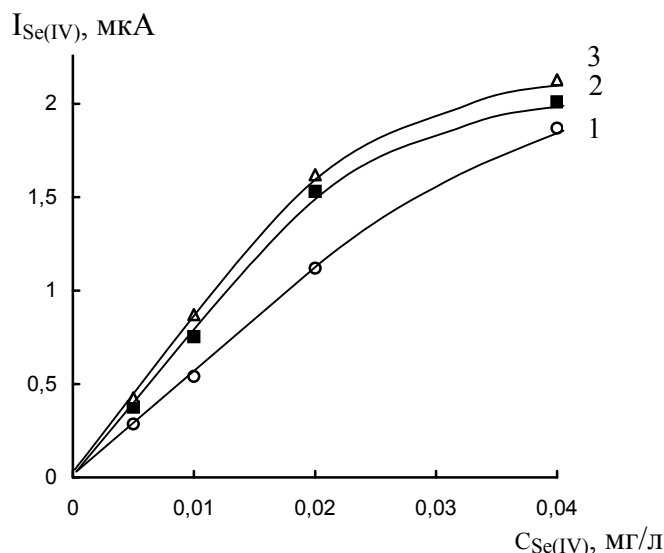


Рис. 19. Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Cd(II) , мг/л: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 1 (фон – 1 М H_2SO_4 , $E_3 = 0.4$ В, $t_s = 30$ с, $V_p = 100$ мВ/с, $h_{\text{имп}} = 50$ мВ, $t_{\text{имп}} = 25$ мс).

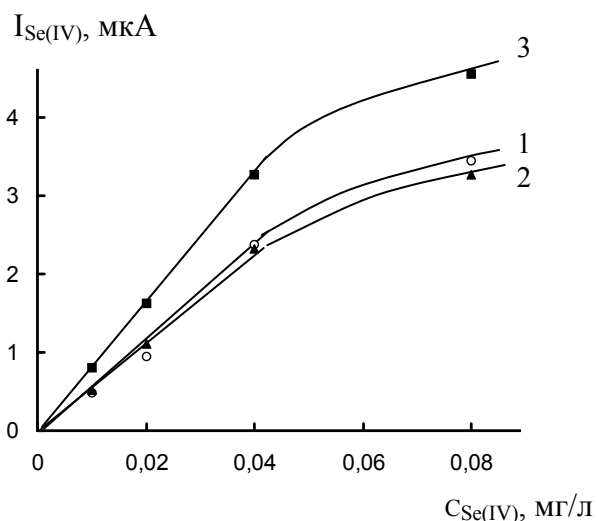


Рис. 20. Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Pb(II), мг/л: 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.5 (1 M H₂SO₄, E₃ = 0.4 В, t₃ = 30 с, V_p = 100 мВ/с, h_{имп} = 50 мВ, t_{имп} = 25 мс).

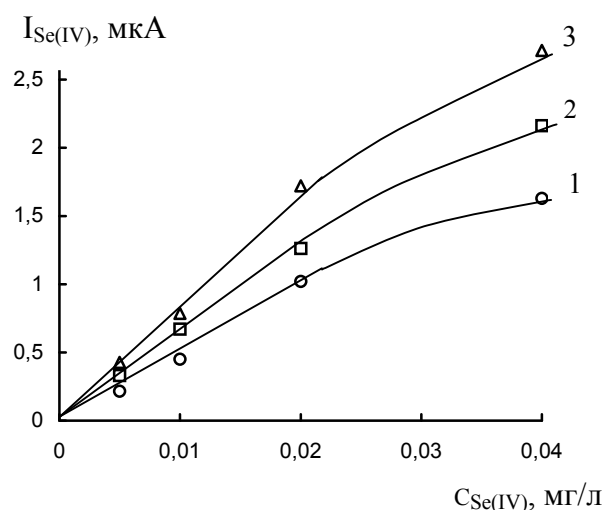


Рис. 21. Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Cu(II), мг/л: 1 – 0.05, 2 – 0.1, 3 – 0.2 (1 M H₂SO₄, E₃ = 0.4 В, t₃ = 30 с, V_p = 100 мВ/с, h_{имп} = 50 мВ, t_{имп} = 25 мс).

Таблица 9.

Результаты определения концентрации селена (IV) в присутствии ионов металлов в модельных растворах на основе минеральной воды «Чажемто» (V = 10 мл, P = 0.95, n = 3)

C _{Se(IV)} , C·10 ² , мг/л	Ион металла	C _{Me} , мг/л	Найдено Se(IV) методом ИВА на РПЭ		Найдено Se(IV) методом НАА	
			C·10 ² , мг/л	S _f	C·10 ² , мг/л	S _f
0.5	Zn ²⁺	2	0.48 ± 0.05	0.043	0.49 ± 0.07	0.057
		5	0.47 ± 0.06	0.054		
		10	0.57 ± 0.05	0.037		
	Cd ²⁺	0.5	0.49 ± 0.06	0.049	0.47 ± 0.05	0.046
		1	0.53 ± 0.04	0.032		
		2	1.02 ± 0.10	0.040		
	Pb ²⁺	0.2	0.56 ± 0.06	0.043	0.46 ± 0.03	0.030
		0.3	0.46 ± 0.03	0.028		
		1	1.12 ± 0.09	0.033		
Cu ²⁺	0.2	0.46 ± 0.05	0.044	0.53 ± 0.06	0.046	
	0.3	1.13 ± 0.10	0.036			
1	Cd ²⁺	1	1.14 ± 0.08	0.026	1.10 ± 0.11	0.042
		2	1.86 ± 0.16	0.035		
	Cu ²⁺	0.2	0.90 ± 0.12	0.054		
		0.3	2.53 ± 0.31	0.050		
2	Zn ²⁺	10	2.23 ± 0.17	0.031	2.31 ± 0.19	0.033
	Cd ²⁺	1	4.92 ± 0.39	0.032		
	Pb ²⁺	0.5	1.88 ± 0.22	0.046		
	Cu ²⁺	0.2	5.82 ± 0.73	0.051		

Таким образом, в присутствии меди аналитическим сигналом при определении селена (IV) является пик восстановления Cu₂Se. На основании зависимостей величин токов катодных пиков

от E_3 (рис. 17) установлено, что для аналитических целей область накопления $0.2 \div 0.40$ В является предпочтительной, так как высота аналитического сигнала достигает максимального значения, а высота дополнительных пиков резко снижается.

На рисунках 18-21 приведены зависимости величин аналитических сигналов селена (IV) от его концентрации в растворе в присутствии ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Cu(II). Установлено, что диапазон линейной зависимости аналитического сигнала от концентрации Se(IV) в присутствии ионов тяжелых металлов значительно уменьшается по сравнению с чистым фоновым электролитом. Таким образом, определение селена (IV) методом катодной дифференциальной импульсной вольтамперометрии на РПЭ возможно в присутствии не более 10 мг/л Zn, 1 мг/л Cd, 0.5 мг/л Pb и 0.2 мг/л Cu. Сравнение полученных нами данных с литературными показало, что предложенный нами способ позволяет значительно снизить мешающее влияние цинка, кадмия, свинца и меди на результат определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии.

Проведен анализ воды методом «введено-найдено» для различных концентраций селена в присутствии металлов (модельные растворы на основе минеральной воды «Чажемто»), некоторые пробы проанализированы для сравнения нейтронно-активационным методом, результаты представлены в таблице 9.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проведено термодинамическое обоснование механизма электродных процессов, протекающих на РПЭ при определении Se(IV) методом инверсионной вольтамперометрии с накоплением в области положительных потенциалов. Установлено, что при 0.4 В происходит накопление селена в виде селенита ртути, а аналитическим сигналом является пик восстановления селенида ртути.
2. Изучено влияние различных факторов на аналитический сигнал селенит-иона, найдены оптимальные условия его определения по пику восстановления селенида ртути и разработана методика инверсионного вольтамперометрического определения селенит-ионов в диапазоне концентраций от 0.0001 до 1 мг/л. Показана возможность определения селенит-ионов в водах (природных и минеральных). Правильность результатов подтверждена методом введено-найдено.
3. Разработан способ эффективного и быстрого восстановления Se(VI) до Se(IV) хлорид- и бромид-ионами в растворе концентрированной серной кислоты. Показано преимущество данного способа по сравнению с ранее предложенными способами и разработана методика определения селенит- и селенат-ионов при совместном присутствии в водопроводной воде.
4. Установлено, что восстановление селеносульфат-ионов на РПЭ протекает по двум механизмам в зависимости от условий регистрации аналитического сигнала, рассчитан стандартный потенциал реакции восстановления селеносульфат-иона и разработаны методики вольтамперометрического и инверсионного вольтамперометрического определения селеносульфат-ионов в водных растворах.

5. Предложена общая схема влияния ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}) на аналитический сигнал селенит-иона, рассчитаны стандартные потенциалы реакций восстановления селенидов металлов.
6. Найдены концентрации ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Cu^{2+} , при которых возможно правильное определение селенит-ионов. Правильность результатов подтверждена методом введено-найденно.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Рубинская Т.Б., Косьяненко О.А., Палей Е.М., Городилова В.М. Многоканальный вольтамперометрический анализатор МВА-КЗ. Автоматизированное рабочее место электроаналитика // Тез. докл. обл. научно-практ. конф. молодежи и студентов по техническим наукам и высоким технологиям. Томск.1995. С.13.
2. Кулагин Е.М., Варакута Ю.Н., Палей Е.М., Рубинская Т.Б., Косьяненко О.А., Городилова В.М. Вольтамперометрические анализаторы серии МВА для контроля токсичных примесей в объектах среды обитания человека // Тез. докл. междунар. конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды». Томск. 1995. Т. 3. С. 24-25.
3. Кулагин Е.М., Рубинская Т.Б., Косьяненко О.А., Городилова В.М. Применение релаксационных методов вольтамперометрии для контроля токсичных металлов в различных природных и питьевых водах // Тез. докл. междунар. конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы охраны окружающей среды». Томск. 1995. Т. 3. С. 70-71.
4. Кулагин Е.М., Рубинская Т.Б., Варакута Ю.Н., Косьяненко О.А., Палей Е.М. Вольтамперометрический анализатор ВОЛАН для контроля токсичных примесей в объектах среды обитания человека // Материалы II обл. научно-практ. конф. «Качество во имя лучшей жизни». Томск. 1997. С. 47-48.
5. Кулагин Е.М., Палей Е.М., Рубинская Т.Б., Косьяненко О.А. Вольтамперометрический анализатор «ВОЛАН» для контроля экологических объектов // Сб. трудов IV традиционной научно-технической конференции стран СНГ «Процессы и оборудование экологических производств». Волгоград, 1998. С. 180-181.
6. Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М., Косьяненко О.А. Определение селена в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии // Сб. трудов IV традиционной научно-технической конференции стран СНГ «Процессы и оборудование экологических производств». Волгоград, 1998. С. 217-218.
7. Кулагин Е.М., Варакута Ю.Н., Рубинская Т.Б., Палей Е.М., Косьяненко О.А., Бауэр Н.А. Вольтамперометрический анализатор «ВОЛАН» для контроля токсичных металлов // Тез. докл. Всерос. конф. «Экоаналитика-98. Анализ объектов окружающей среды». Краснодар. 1998. С. 89-90.
8. Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М., Косьяненко О.А. Методика определения селена в питьевых и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии // Тез. докл. Всерос. конф. «Экоаналитика-98. Анализ объектов окружающей среды». Краснодар. 1998. С. 377-378.

9. Рубинская Т.Б., Ковалева С.В., Гладышев В.П., Кулагин Е.М. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-пленочном электроде // Материалы симпозиума «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии (ТЭАХ ИВ – 2000)». Томск.. 2000. С. 296-297.
10. Рубинская Т.Б. Влияние рН фонового электролита на определение селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии // Материалы II Всерос. научной конф. «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». Томск. 2002. Т. 2. С. 153-155.
11. Ковалева С.В., Рубинская Т.Б., Гладышев В.П., Долгин В.Н., Кулагин Е.М., Черемухина Н.М. Методы вольтамперометрии в мониторинге объектов окружающей среды на содержание соединений серы, селена и хлора // Материалы III Междунар. симпозиума «Контроль и реабилитация окружающей среды». Томск.. 2002. С. 49-50.
12. 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.
13. Гладышев В.П., Гормакова Н.А., Дубровка А.М., Ковалева С.В., Рубинская Т.Б., Савина З.П., Черемухина Н.М. Методы инверсионной вольтамперометрии в оценке качества природных, питьевых и технологических вод // Материалы IX Междунар. научно-практ. конф. «Качество – стратегия XXI века». Томск. 2004. С. 79-80.
14. Рубинская Т.Б. Восстановление селена (VI) до селена (IV) различными восстановителями // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск.. 2004. Т.1. С. 306.
15. Рубинская Т.Б. Изучение мешающего влияния тяжелых металлов при определении Se(IV) на ртутно-пленочном электроде // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока». Новосибирск. 2004. Т.2. С. 133.
16. Рубинская Т.Б. Восстановление Se(VI) до Se(IV) при определении методом вольтамперометрии // Материалы VIII Всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. «Наука и образование». Томск.. 2004. Т.1. Ч.2. С. 170-174.
17. Ковалева С.В., Рубинская Т.Б., Гладышев В.П. Процессы, протекающие на ртутном электроде в растворе селена (IV) // Изв. Томского политехнического университета. 2004. Т. 307. № 7. С. 90-93.
18. Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М., Ковалева С.В., Гладышев В.П. Способ инверсионного вольтамперометрического определения селена. Патент РФ № 2223482, 7 G01 № 27/48. Заявл. 26.06.2001 г. Бюл. № 4 10.02.2004 г.
19. Ковалева С.В., Гладышев В.П., Рубинская Т.Б. Вольтамперометрическое определение селеносульфат-ионов на ртутно-пленочном электроде // Журнал аналитической химии. 2006. Т. 61, № 1. С. 80-84.

Автор выражает благодарность д.х.н., профессору Полещуку О.Х. за оказание помощи при проведении квантово-химических расчетов.