

УДК 543.253

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ДВУХ СПОСОБОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ СЕЛЕНА(IV) НА РТУТНО-ПЛЕНОЧНОМ ЭЛЕКТРОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АВТОМАТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЗАМЕНЫ РАСТВОРОВ БЕЗ РАЗМЫКАНИЯ ЦЕПИ

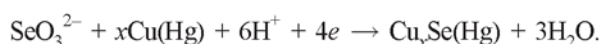
Е.А. Осипова, Д.С. Шишмарев, Н.К. Зайцев

*(кафедра аналитической химии; e-mail:osipova@analyt.chem.msu.ru)*

Сопоставлены два варианта концентрирования и определения селена(IV) на ртутно-пленочном электроде методом катодной инверсионной вольтамперометрии с использованием автоматической системы замены растворов без замыкания цепи: совместно с медью и на предварительно модифицированном медью РПЭ. Установлено, что в оптимальных условиях (на фоне 0,1 М HCl в интервале потенциалов электролиза селена от –350 до –400 мВ при временах электролиза 180–300 с) градуировочные графики для обоих вариантов концентрирования селена линейны в диапазонах концентраций от 2,5 до 20 мкг/л и от 50 до 250 мкг/л. В обоих случаях высоты пиков селена достаточно хорошо воспроизводятся (величины  $S_p$  в изученном интервале концентраций лежат в пределах от 0,02 до 0,05). Вариант последовательного концентрирования меди и селена более удобен для практического использования, так как в данном случае нет необходимости вводить добавку меди в каждый анализируемый раствор, а также появляется возможность оптимизировать условия концентрирования селена (состав раствора, потенциал и время электролиза) независимо от условий концентрирования меди.

Селен относится к жизненно важным микроэлементам [1–2]. Однако если количество поступающего в организм селена превышает норму, то могут возникнуть тяжелые поражения нервной системы [3]. В объектах окружающей среды селен содержится в низких концентрациях, что требует использования высокочувствительных методов определения. В этих целях широко применяют методы атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией, люминесценцию, газовую и жидкостную хроматографию, нейтронно-активационный анализ, масс-спектрометрию, а также различные варианты вольтамперометрии, среди которых важную роль играет катодная инверсионная вольтамперометрия. Достоинствами этого метода являются высокая чувствительность (до  $10^{-12}$  М), селективность, экспрессность анализа, портативность оборудования и простота автоматизации.

В катодной инверсионной вольтамперометрии селен(IV) электрохимически концентрируют на поверхности электрода, как правило, в виде соединений с медью [4–6].



Электрохимическое восстановление полученного концентрата  $\text{Cu}_x\text{Se}$  обычно проводят в том же растворе, оно сопровождается появлением на вольтамперограмме пика, высота которого функционально связана с концентрацией селена(IV) в анализируемом растворе:



В литературе отмечалось [7], что достичь высокой чувствительности при определении селена путем его концентрирования в виде малорастворимого соединения с медью удается только при использовании ртутных индикаторных электродов (капающего и стационарного). Как правило, при переходе от капельных к пленочным ртутным электродам существенно ухудшается воспроизводимость параметров пика селена [4]. Использование автоматической системы замены растворов без замыкания цепи [8] позволило преодолеть этот недостаток. В этом случае стадии формирования и регенерации ртутной пленки на поверхности углеситаллового электрода, а также стадии концентрирования меди и селена на РПЭ [9] удалось разделить и проводить в оптимальных по составу растворах. По мнению авторов статьи, введение дополнительной стадии обновления ртутной пленки на поверхности рабочего электрода

между измерениями и проведение стадии электроконцентрирования селена(IV) на РПЭ, предварительно модифицированном медью, позволило существенно улучшить воспроизводимость параметров пика селена и метрологические характеристики анализа в целом.

В настоящей работе предпринята попытка использования автоматической системы замены растворов без размыкания цепи для сопоставления аналитических характеристик двух вариантов определения селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии: 1) варианта с электроконцентрированием селена(IV) на РПЭ, предварительно модифицированном медью; 2) варианта, в котором концентрирование селена на РПЭ происходит одновременно с медью из одного раствора. В последнем случае в инверсионный цикл включена дополнительная стадия регенерации ртутной пленки, а стадии электроконцентрирования селена и электрорастворения полученного концентрата проводили в растворах разного состава, оптимального для каждой из стадий.

### Экспериментальная часть

Вольтамперограммы регистрировали на вольтамперометрическом анализаторе "Экотест-ВА" ("Эко-никс-Эксперт", Россия), управляемом компьютером. В качестве электродной системы использовали датчик "3 в 1", представляющий собой электрохимичес-

кую ячейку, выполненную в виде единого корпуса таким образом, что индикаторный углеситалловый электрод и ключ, ведущий к ячейке со вспомогательным электродом и электродом сравнения, находятся в одной плоскости [8]. Особенностью конструкции является то, что на торце извлеченного из раствора датчика за счет сил поверхностного натяжения остается висеть капля раствора, что предотвращает замыкание цепи при перемещении датчика из одного раствора в другой.

Замену растворов и обновление поверхности электрода осуществляли в автоматическом режиме с помощью приставки "Экспертиза-ВА-2D" (рис. 1) к вольтамперометрическому анализатору "Экотест-ВА".

Состав растворов и условия проведения эксперимента на каждой стадии вольтамперометрического анализа для варианта А (последовательное концентрирование меди и селена на РПЭ) и для варианта Б (совместное концентрирование меди и селена на РПЭ) представлены на рис. 2.

В работе применяли следующие реактивы: HCl ("ч.д.а."), HNO<sub>3</sub> ("х.ч."), Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O ("ч.д.а."), SeO<sub>2</sub> ("х.ч."), CuSO<sub>4</sub> ("х.ч."), KCl ("х.ч."). Все растворы готовили на бидистиллированной воде.

### Результаты и их обсуждение

Вольтамперограммы снимали на заранее сформированном ртутно-пленочном электроде. Для этого

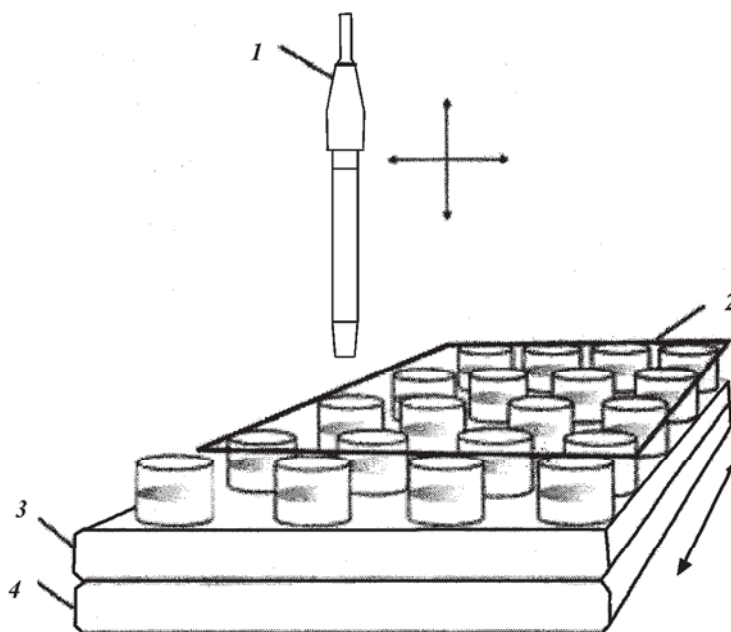


Рис. 1. Внешний вид автоматической приставки "Экспертиза-ВА-2D": 1 – датчик "3 в 1", 2 – ячейки с растворами (всего 20), 3 – подвижная платформа, 4 – неподвижная платформа



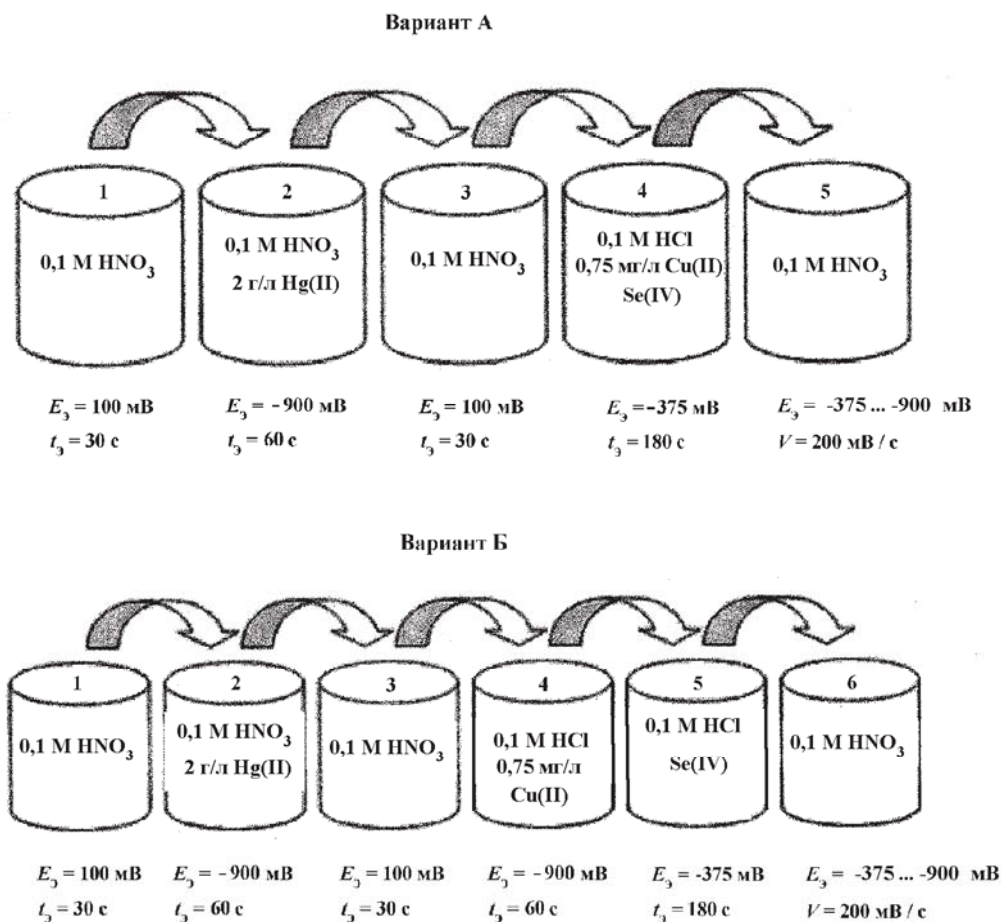


Рис. 2. Схема эксперимента и условия регистрации катодных инверсионных вольтамперограмм раствора Se(IV). Вариант А: последовательное накопление Cu и Se; вариант Б: совместное накопление Cu и Se

датчик сначала выдерживали в 0,1 М растворе HNO<sub>3</sub> при потенциале  $E = 100$  мВ в течение 100 с, чтобы провести электрохимическую очистку электрода, а затем – в растворе Hg(II) ( $C = 2$  г/л) в 0,1 М растворе HNO<sub>3</sub> при потенциале  $E = -900$  мВ в течение 300 с, чтобы сформировать ртутную пленку (рис. 2, стаканы 1–3).

На рис. 3 представлены катодные инверсионные вольтамперограммы, зарегистрированные в растворе фона и растворе фона с добавками селена(IV), меди(II), селена(IV) и меди(II) одновременно, а также в растворе фона с добавкой селена(IV) на предварительно модифицированном медью РПЭ.

Как видно из рис. 3, на вольтамперограмме фонового раствора в указанных условиях никаких пиков не наблюдается (кривая 1). При добавлении 0,75 мг/л меди(II) появляется небольшой пик при  $-660$  мВ (кривая 2). В присутствии 100 мкг/л селена(IV) без меди(II) при катодной развертке наблюдается небольшой пик с максимумом при  $-610$  мВ (кривая 3). При добавлении 0,75 мг/л меди(II) к этому ра-

створу максимум пика смещается до  $-655$  мВ, при этом его высота увеличивается в несколько раз (кривая 4). Можно сделать вывод, что в последнем случае пик относится к восстановлению соединения меди с селеном. Пик, наблюдаемый в отсутствие меди, может возникать за счет накопления селена в форме селенида ртути с последующим его восстановлением, причем концентрирование селена(IV) в присутствии меди(II) проходит более эффективно. В случае последовательного концентрирования меди и селена на электроде происходит смещение потенциала пика до  $-635$  мВ, при этом пик приобретает более правильную форму, его высота немного возрастает.

По-видимому, оба описанных варианта определения селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии (при его концентрировании одновременно с медью и при последовательном накоплении меди и селена) обладают примерно одинаковой чувствительностью и их интересно сравнить по таким характеристикам, как воспроизводимость параметров пиков

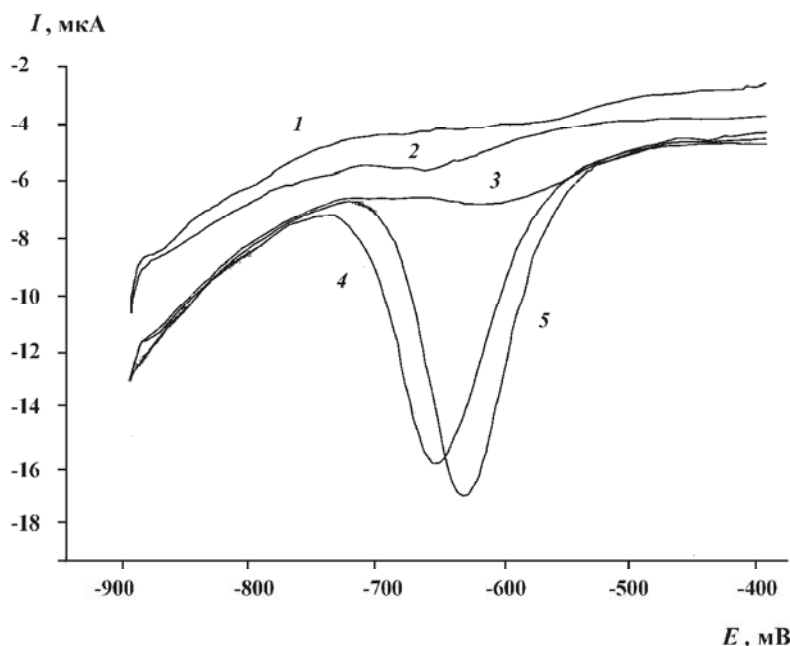


Рис. 3. Катодные инверсионные вольтамперограммы на РПЭ на фоне 0,1 М НСl: 1 – без добавок; 2 – 0,75 мг/л меди(II); 3 – 100 мкг/л селена(IV); 4 – 100 мкг/л селена(IV) + 0,75 мг/л меди(II); 5 – с предварительным модифицированием электрода медью, 100 мкг/л селена(IV)

селена и диапазон линейной зависимости аналитического сигнала селена от его концентрации.

**Выбор оптимальных условий регистрации катодных инверсионных вольтамперограмм селена.**

Важными факторами, влияющими на параметры пиков в инверсионной вольтамперометрии, являются потенциал электролиза ( $E_0$ ) и время электролиза ( $t_0$ ). Ранее было установлено [9], что при модифицировании РПЭ медью наиболее благоприятный потенциал электролиза Cu равен  $-900$  мВ.

Изучена зависимость параметров инверсионного пика селена для случая последовательного концентрирования меди и селена от потенциала электролиза селена в диапазоне от  $-200$  до  $-500$  мВ. Наблюдалось увеличение высоты пика при изменении  $E_0(\text{Se})$  от  $-200$  мВ до  $-400$  мВ (рис. 4), которое может быть связано с облегчением с термодинамической точки зрения восстановления как меди(II), так и селена(IV). Резкое уменьшение пика при дальнейшем изменении потенциала электролиза в катодную область, очевидно, связано с потерями накопленного селена из-за его дальнейшего восстановления до  $\text{H}_2\text{Se}$ .

Для этого же варианта концентрирования была изучена зависимость параметров пика от времени электролиза селена ( $t_0(\text{Se})$ ) при трех различных временах электролиза меди ( $t_0(\text{Cu})$ ): 60, 120, 180 с. Высота пика селена пропорционально росла при увели-

чении времени электролиза селена и лишь чуть-чуть возрастала при увеличении времени электролиза меди (рис. 5).

Далее была изучена зависимость параметров пика селена от времени электролиза (в диапазоне от 30 до 600 с) для варианта совместного концентрирования селена с медью. Высота пика селена росла пропорционально при увеличении времени электролиза.

Все дальнейшие эксперименты проводили при следующих условиях: вариант А:  $E_0(\text{Cu}) = -900$  мВ,  $t_0(\text{Cu}) = 60$  с,  $E_0(\text{Se}) = -375$  мВ,  $t_0(\text{Se}) = 180$  с; вариант Б:  $E_0(\text{Se, Cu}) = -375$  мВ,  $t_0(\text{Se, Cu}) = 180$  с (рис. 2).

**Сравнение характеристик двух способов электроконцентрирования селена.** Для обоих вариантов концентрирования селена была найдена область линейной зависимости высоты пика и площади под пиком селена от его концентрации. Для этого в оптимальных для каждого варианта условиях были зарегистрированы вольтамперограммы растворов, содержащих различные количества селена в диапазоне от 2,5 до 250 мкг/л.

Для обоих вариантов были построены градуировочные графики зависимости высот и площадей под пиками от концентрации селена. В изученном диапазоне концентраций селена наблюдались две области линейности градуировочных зависимостей: от 2,5 до 20 мкг/л и от 50 до 250 мкг/л селена.

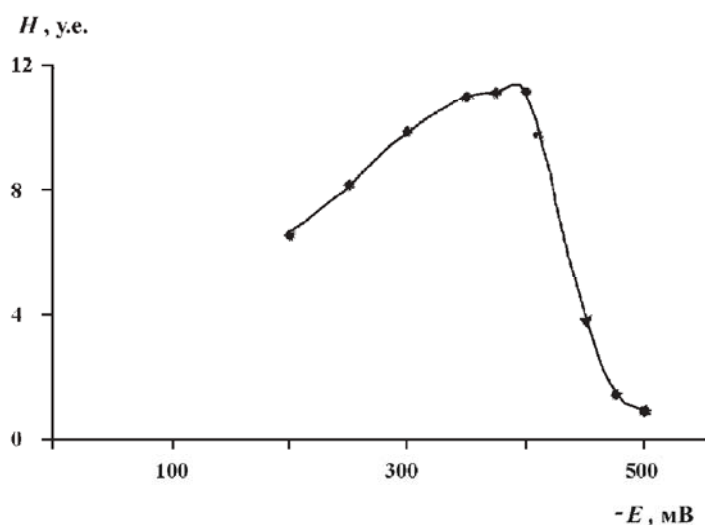


Рис. 4. Зависимость высоты пика селена от потенциала электролиза (вариант А). Условия: фон – 0,1 М НСl,  $C(\text{Cu}) = 0,75$  мг/л,  $E_3(\text{Cu}) = -900$  мВ,  $t_3(\text{Cu}) = 60$  с;  $C(\text{Se}) = 100$  мкг/л,  $E_3(\text{Se}) = -X$  мВ,  $t_3(\text{Se}) = 180$  с

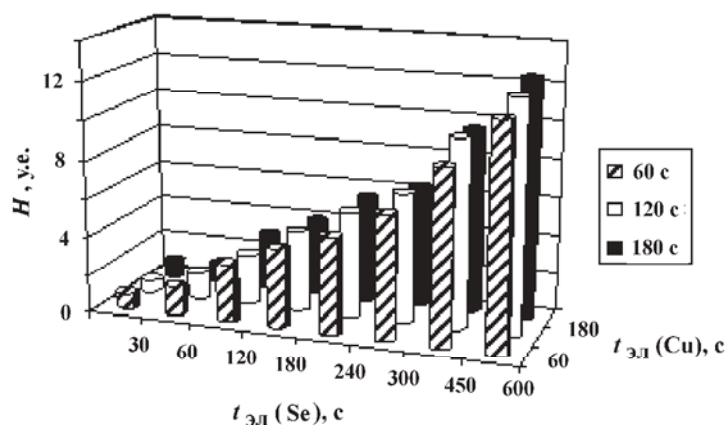


Рис. 5. Зависимость высоты пика селена от времени электролиза селена и меди (вариант А). Условия: фон – 0,1 М НСl,  $C(\text{Cu}) = 0,75$  мг/л,  $E_3(\text{Cu}) = -900$  мВ,  $t_3(\text{Cu}) = 1-3$  мин;  $C(\text{Se}) = 100$  мкг/л,  $E_3(\text{Se}) = -375$  мВ,  $t_3(\text{Se}) = X$  с

Для исследования воспроизводимости параметров пика селена регистрировали одну за другой пять катодных инверсионных вольтамперограмм в одинаковых условиях при двух концентрациях селена и измеряли высоты пиков и площади под пиками. Результаты оказались следующими:

вариант А:

$$S_r = 0,036-0,040;$$

вариант Б:

$$S_r = 0,028-0,051.$$

На основании полученных данных было установлено, что в обоих вариантах концентрирования селена

потенциалы пиков селена достаточно хорошо воспроизводятся и высоты пиков растут при увеличении концентрации селена.

Обе методики имеют одинаковые области линейной зависимости аналитического сигнала селена от его концентрации и обладают похожей воспроизводимостью (величины  $S_r$  в изученном интервале концентраций лежат в пределах от 0,02 до 0,05). По-видимому, включение дополнительной стадии регенерации ртутной пленки в инверсионный цикл и проведение стадий электроконцентрирования селена и электрорастворения концентрата в растворах разного состава позволило преодолеть отмеченные в литературе трудности получения воспроизводимого сигнала селена



при его одновременном концентрировании с медью. При последовательном концентрировании меди и селена на РПЭ достигается несколько более высокий коэффициент чувствительности ( $S = 0,18$  у.е./мкг/л) и соответственно меньший предел обнаружения селена ( $C_{\text{мин}} = 1,7$  мкг/л), чем при совместном накоплении селена с медью ( $S = 0,15$  у.е./мкг/л,  $C_{\text{мин}} = 2,0$  мкг/л). Существенных различий в характери-

ках не наблюдается. Вариант последовательного концентрирования меди и селена более удобен для практического использования, так как в данном случае отпадает необходимость вводить добавку меди в каждый анализируемый раствор, а также появляется возможность оптимизировать условия концентрирования селена (состав раствора, потенциал и время электролиза) независимо от условий концентрирования меди.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тутельян В.А., Княжев В.А., Голубкина Н.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. М., 2002.
2. Pyrzyńska K. // *Microchim. Acta*. 2002. **140**. P. 55.
3. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. М., 1993.
4. Lange B., Scholz F. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1997. **358**. P. 736.
5. Электроаналитические методы в контроле окружающей среды. М., 1990.
6. Van den Berg C. M. G., Khan S. H. // *Anal. Chim. Acta*. 1990. **231**. P. 221.
7. Zuman P., Somer G. // *Talanta*. 2000. **51**. P. 645.
8. Зайцев Н. К., Осипова Е. А., Свидерский Е. Б. // *ЖАХ*. 2004. **59**. С. 731.
9. Зайцев Н.К., Осипова Е. А., Федулов Д. М., Еременко Е. А., Дедов А. Г. // *ЖАХ*. 2006. **61**. С. 85.

Поступила в редакцию 03.05.07

## COMPARATIVE CHARACTERIZATION OF TWO TECHNIQUES OF SELENIUM(IV) ACCUMULATION AT THE MERCURY FILM ELECTRODE USING AN AUTOMATED MEDIUM EXCHANGE SYSTEM WITHOUT THE CIRCUIT DISCONNECTION

Ye.A. Osipova, D.S. Shishmarev, N.K. Zaitsev

(Division of Analytical Chemistry)

Two procedures of selenium(IV) accumulation and determination at the mercury film electrode (MFE) by cathodic stripping voltammetry have been compared – in the presence of copper and at the MFE with preliminary accumulated copper. It has been established that the calibrating curves are the same for both techniques and demonstrate linear behavior in the ranges from 2.5 till 20 and from 50 till 250 mg/l of selenium concentration under optimal conditions (0.1 M HCl, accumulation potential (–350)...(–400) mV, electrolysis time 180...300 s). In both cases selenium peak heights are quite well reproduced ( $S_r$  is 0.02...0.05 in the investigated concentration interval). The technique with successive accumulations of copper and selenium is more convenient from the practical point of view as in this case there is no need to add copper to each analyzed solution, and it enables to optimize the conditions of selenium accumulation (composition of the solution, electrolysis potential and time).