

В.С.Воробець**ВИЗНАЧЕННЯ СЕЛЕНУ (IV) НА TiO_2 -Au-ЕЛЕКТРОДАХ
МЕТОДОМ АНОДНОЇ ІНВЕРСІЙНОЇ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЇ**

Досліджено можливість використання модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродів для виявлення Se (IV) методом анодної інверсійної вольтамперометрії. Встановлено оптимальні умови для цього: фоновий розчин — 0.001 М H_2SO_4 , потенціал електроконцентрування — (1.3–1.5) В, тривалість електролізу — 120 с, швидкість розгортки потенціалу — $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Спосіб дозволяє визначати Se (IV) при концентрації хлорид-іонів у розчині менше $200 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

ВСТУП. Селен є одним з життєво важливих мікроелементів, що виконує роль могутнього природного антиоксиданту. Він попереджає виникнення і розвиток кардіологічних і ряду онкологічних захворювань, бере участь у метаболізмі йоду і підтримує імунологічний статус організму, є складовою частиною багатьох білків, ліпосахаридів і ферментів. Дефіцитом селену обумовлено близько 20 патологій і 50 захворювань [1, 2]. Однак селен має дуже вузький діапазон концентрацій, в якому він необхідний і безпечний для людини: від 50 до 220 мкг на добу, але в надлишку швидко стає дуже токсичним.

Тому не тільки недостатнє, але й надлишкове надходження селену в організм людини з водою, харчовими продуктами і медичними препаратами може бути причиною виникнення важких захворювань.

Для визначення селену (IV) за допомогою методу інверсійної вольтамперометрії (ІВ) використовують два її варіанти — анодну і катодну ІВ. Аналіз літературних даних показує, що найбільш часто при ідентифікації селену застосовують катодну ІВ із ртутними електродами [1, 3–5]. Розрахункова межа виявлення, досягнута різними дослідниками, становить 0.002–0.01 мкг/л. Недоліком більшості методик катодної інверсійної вольтамперометрії є вплив кисню, що заважає визначенню селену, і необхідність його видалення з розчину при аналізі, а також застосування токсичних ртутних електродів.

Зазначених недоліків позбавлений метод анодної ІВ із застосуванням золотих індикаторних електродів. Огляд літературних даних свідчить про нечисленність робіт щодо даного методу визначення селену [6–10]. Автори використо-

вують наступні типи золотих електродів: плівковий електрод на графітовій або скловуглецевій підкладці [6, 7], дисковий електрод, що обертається [8], електроди, виготовлені з компакт-дисків [9], ансамблі ультрамікроелектродів [10]. Мінімальної концентрації селену 0.04 мкг/л вдалося досягти у роботі [8] із застосуванням золотого дискового електрода, що обертається, однак автори вказують на суворі обмеження за вмістом селену у розчині електрохімічної комірки, пов'язані з появою декількох піків [8].

Нечисленність опублікованих робіт за темою анодного ІВ визначення селену обумовлена істотними недоліками даного способу, такими як складність виготовлення золотих електродів і короткий термін їх служби [6, 9, 10], а також негативний вплив хлоридів, що утворюють із золотом міцні комплекси і зміщують потенціал його розчинення в катодну область, при цьому маскуючи струм анодного окиснення селену. Останнє значно обмежує метод анодної ІВ при аналізі реальних об'єктів на вміст селену. У роботі [6] для усунення впливу хлоридів, що перешкоджають виявленню селену у воді, застосували прийом заміни електроліту на стадії анодного розчинення концентрату селену: катодне електронакопичення селену проводили в присутності аніонів, що заважають його анодному визначенню, а анодне розчинення концентрату — у чистому фоновому електроліті. Це ускладнює процедуру аналізу і приводить до збільшення похибки результатів.

Мета роботи — дослідження можливості визначення Se(IV) методом анодної інверсійної вольтамперометрії з використанням модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродів.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Електроди на основі нанодисперсного діоксиду титану, модифікованого наночастинками золота, одержували золь-гель методом, як описано в роботі [11]. Вольт-амперні залежності отримували в потенціодинамічному режимі за допомогою комп'ютеризованого електрохімічного стенда, що мав наступні характеристики: вимірювані струми — $2 \cdot 10^{-9}$ – 10^{-1} А, швидкість розгортки потенціалу 0.01 – 50 мВ·с $^{-1}$, діапазон зміни потенціалу робочого електрода -3.2 – $+3.2$ В. Електрохімічні виміри проводили за триелектродною схемою в комірці з розділеним катодним і анодним просторами. Робочим (індикаторним) електродом слугували плівки на основі TiO_2 , модифікованого наночастинками Au, нанесені на титанову підкладку, допоміжним електродом була платина, електродом порівняння — хлорсрібний електрод.

В якості аналітичного сигналу селену (IV) використовували хвилю струму, що спостерігалась на анодній вольтамперограмі в області потенціалів $+ (0.6-0.8)$ В. Вольтамперограми реєстрували наступним чином. Досліджуваний розчин з вмістом іонів Se(IV) поміщали в електрохімічну комірку. На індикаторний електрод подавали потенціал (E_e) і проводили електроліз протягом $60-180$ с при перемішуванні розчину. Потенціал електролізу варіювали в діапазоні $-(0.2-1.6)$ В. Вольт-амперну залежність анодного електроокиснення селену, отриманого при електролізі, реєстрували при зміні потенціалу від 0 до $+1.0$ В зі швидкістю 20 мВ/с.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Проведено дослідження з вибору оптимального фонового електроліту для визначення Se(IV) методом анодної ІВ на модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродах. З літературних джерел відомо, що струм електроокиснення селену на золотих електродах необхідно реєструвати у фонових розчинах неорганічних кислот, електрохімічно неактивних в області потенціалів $0-1$ В [9]. Як фоновий електроліт вивчені сірчана, азотна і хлорна кислоти. Виявлено, що на струм електроокиснення селену (IV) впливає природа аніона кислоти, а також значення рН фонового електроліту. При рН фонового розчину більше 5.5 струм електроокиснення Se(IV) не фіксується. Зниження рН розчину до 4 приводить до збільшення значення струму електроокиснення і по-

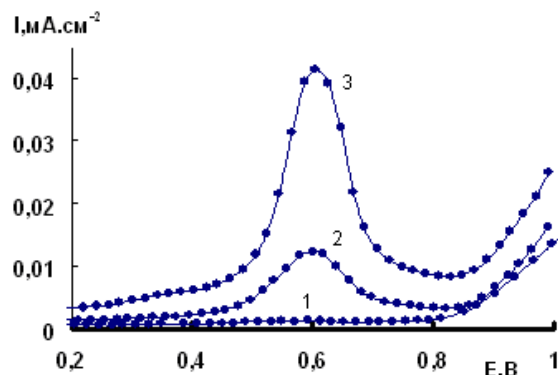


Рис. 1. Анодні вольтамперограми на модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродах у розчині 0.001 М H_2SO_4 , що містить: 1 — фоновий розчин; 2 — 0.2 ; 3 — 0.4 мг/л іонів Se(IV). $E_e = -1.4$ В, $t_e = 120$ с.

кращення його відтворюваності.

Найбільше значення струму електроокиснення селену спостерігалось у розчинах сірчаної кислоти (рис. 1). При концентрації кислоти у фоновому електроліті 0.001 М, що відповідає рН 3.0 , аналітичний сигнал Se(IV) мав однаковий вигляд, але різну висоту на фоні сірчаної, азотної та хлорної кислот, зменшуючись у ряду $H_2SO_4 > HClO_4 > HNO_3$. Подальше збільшення концентрації кислоти, а отже, зменшення рН фонового розчину, викликає зростання значення фонового струму і зсув потенціалу початку розчинення наночастинок золота з поверхні електрода в більш негативну область потенціалів. Це призводить до падіння чутливості електродів і погіршення відтворюваності струму електроокиснення селену.

Також досліджена можливість використання лимонної кислоти для анодного визначення селену (IV) (рис. 2). При цьому аналітичний сигнал селену (IV) у розчині 1 мМ лимонної кислоти приблизно в 2 рази менше аналогічного сигналу, отриманого з використанням сірчаної кислоти.

Встановлено, що додавання в електрохімічну комірку з лимонною кислотою $0.005-0.01$ мл розчину 1 М хлориду калію збільшує струм анодного електроокиснення селену на $\sim 30\%$. При цьому відбувається зсув як потенціалу анодного струму електроокиснення селену (IV), так і потенціалу розчинення золота в катодну область. Слід відзначити, що робота електродів TiO_2 -Au у розчинах, що містять незначну кіль-

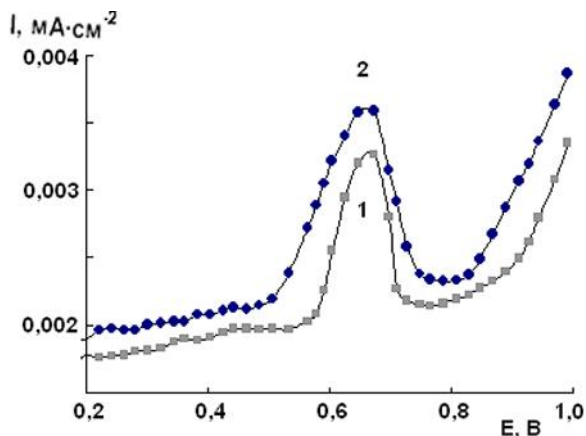


Рис. 2. Анодні вольтамперограми на $\text{TiO}_2\text{-Au}$ -електродах у розчині $0.001 \text{ M H}_3\text{Cit} + 0.001 \text{ M KCl}$, що містить: 1 — 0.5 ; 2 — 1.0 мг/л іонів Se(IV) . $E_e = -1.2 \text{ В}$, $t_e = 120 \text{ с}$.

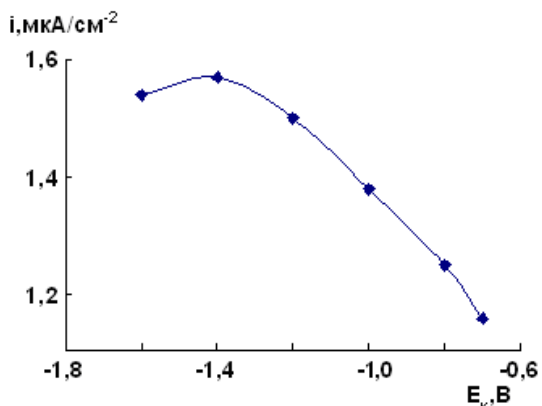
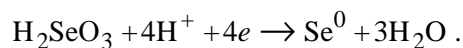


Рис. 3. Залежність струму анодного електроокиснення селену (IV) від потенціалу електролізу на $\text{TiO}_2\text{-Au}$ -електродах при $C_{\text{Se}} = 1 \text{ мг/л}$ у розчині $0.001 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.001 \text{ M KCl}$.

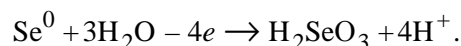
кість хлоридів на рівні $0.5\text{--}1 \text{ мМ}$, покращує відтворюваність аналітичного сигналу Se(IV) .

Вивчено залежність аналітичного сигналу селену (IV) від потенціалу електроконцентрування на електродах $\text{TiO}_2\text{-Au}$ (рис. 3). З рисунку видно, що за кислотності фонового розчину рН 3 потенціал електроконцентрування, при якому струм електроокиснення селену (IV) є максимальним, знаходиться в області $-(1.3\text{--}1.5) \text{ В}$.

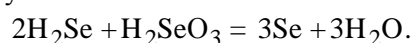
Наявність хвилі струму на анодній вольтамперограмі розчину, що містить селен (IV), можна пояснити наступними електрохімічними процесами, що відбуваються на поверхні електродів $\text{TiO}_2\text{-Au}$. При електроконцентруванні відновлюється селен (IV):



При реєстрації анодних вольтамперограм наявність хвилі струму при потенціалах $+(0.60\text{--}0.80) \text{ В}$ обумовлена процесом:



Зсув потенціалу електроконцентрування в катодну область $-(1.0\text{--}1.3) \text{ В}$ уможливує відновлення селену (IV) до H_2Se з подальшим протіканням у середній області рН реакції диспропорціонування:



Автори робіт [8, 9] показали, що при негативних потенціалах електроконцентрування, за яких Se(IV) відновлюється до Se(II) , H_2Se , що з'являється, може реагувати із селенистою кислотою з утворенням елементарного селену. Значне збільшення аналітичного сигналу селену при потенціалах електроконцентрування більш негативних, ніж -0.8 В , імовірно, пов'язано з додатковим утворенням Se(0) за рахунок паралельної реакції диспропорціонування, яка проходить при рН 3–4. Зменшення висоти аналітичного сигналу селену при потенціалах накопичення більш негативних, ніж -1.4 В (рис. 3), пов'язано зі зростаючою конкуренцією утворення H_2 на вільній поверхні електрода. Дане припущення узгоджується з думкою авторів [8].

Таким чином, змінюючи потенціал електроконцентрування і склад фонового електроліту, можна створити оптимальні умови для протікання процесу відновлення селену (IV) на поверхні модифікованого наночастинками золота TiO_2 -електрода. На даний факт також вказують і калібрувальні графіки, побудовані при різних потенціалах електроконцентрування (рис. 4).

Отже, використання модифікованих наночастинками золота TiO_2 -електродів дозволяє визначати вміст селену (IV) у розчинах методом анодної інверсійної вольтамперометрії. Методика визначення селену полягала у наступному. Розчин, що вивчали, поміщали в електрохімічну комірку і проводили електроконцентрування при обраних параметрах електролізу (потенціал електролізу $E_e = -1.4 \text{ В}$, час електролізу $t_e = 120 \text{ с}$) та перемішуванні. Далі на анодній вольтамперограмі реєстрували струм електроокиснення селену при потенціалах $+(0.6\text{--}0.8) \text{ В}$, висота якого за-

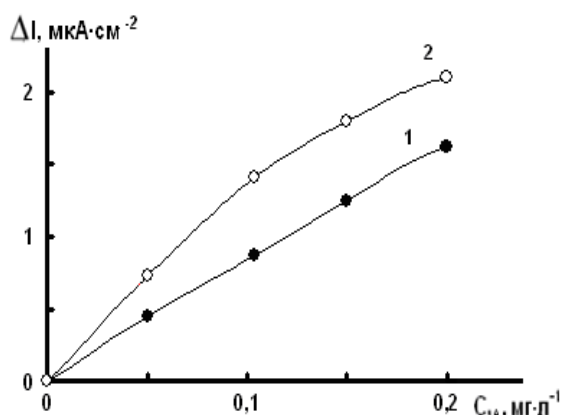


Рис. 4. Залежність струму електроокиснення селену (ΔI) від концентрації Se(IV) на TiO_2 -Au-електродах у розчинах $0.001\text{ M H}_2\text{SO}_4$ при різних значеннях потенціалу електроконцентрування: 1 — -1.2 V ; 2 — -1.4 V (ΔI — струм електроокиснення Se з урахуванням вимірювань у фоновому електроліті).

лежала від концентрації Se(IV) у розчині. Попередньо фіксували анодний струм при потенціалах $+(0.6\text{--}0.8)\text{ V}$ у фоновому розчині, значення якого враховували при розрахунку результатів визначення. Дослідження проводили в діапазоні концентрацій Se(IV) від 0.05 до 4 mg/L .

ВИСНОВКИ. Встановлено, що TiO_2 -ZnO-Au-електроди можуть бути використані в якості індикаторних при виявленні селену методом анодної інверсійної вольтамперометрії. Максимальний струм електроокиснення селену на TiO_2 -ZnO-Au-електродах спостерігався у фоновому розчині $0.001\text{ M H}_2\text{SO}_4$ після попереднього електроконцентрування Se^0 у діапазоні потенціалів $-(1.3\text{--}1.5)\text{ V}$. Мінімальна досліджувана концентрація селену — 0.05 mg/L .

РЕЗЮМЕ. Исследована возможность использования модифицированных наночастицами золота TiO_2 -электродов для обнаружения Se(IV) методом анодной

инверсионной вольтамперометрии. Установлены оптимальные условия для этого: фоновый раствор — $0.001\text{ M H}_2\text{SO}_4$; потенциал электроконцентрирования $-(1.3\text{--}1.5)\text{ V}$; продолжительность электролиза — 120 s ; скорость развертки потенциала — $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Способ позволяет определять Se(IV) при концентрации хлорид-ионов в растворе меньше $200\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

SUMMARY. Availability of modified by gold nanoparticles TiO_2 electrodes for determination of Se(IV) by anodic stripping voltammetry method is investigated. Optimum conditions of selenium (IV) determination are: background solution — solution of $0.001\text{ M H}_2\text{SO}_4$; electroconcentrating potential $-(1.3\text{--}1.5)\text{ V}$; time of electrolysis 120 s ; scanning speed of potential — $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. By means of this method it is possible to determine Se(IV) at concentration of chlorides-ions in solution less $200\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

ЛІТЕРАТУРА

1. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. -М.: Наука, 1971.
2. Тутельян В.А., Кныжнев В.А., Хотимченко С.А. и др. Селен в организме человека: метаболизм, антиоксидантные свойства, роль в канцерогенезе. -М.: Изд-во РАМН, 2002.
3. Ochsenkuhn-Petropoulou M., Tsopelas F. // *Analyt. Chim. acta.* -2002. -**467**, № 1-2. -P. 167—178.
4. Lange B., Van Den Berg C.M.G. // *Ibid.* -2000. -**418**, № 1. -P. 33—42.
5. Зайцев Н.К., Осипова Е.А., Федюлов Д.М. и др. // *Журн. аналит. химии.* -2006. -**61**, № 1. -С. 85—91.
6. Захарова Э.А., Филочкина О.Г., Пикула Н.П. // *Завод. лаборатория.* -1999. -**65**, № 2. -С. 3—6.
7. Ting-guo Wu, Wei-zhi Xiang, Fu-zheng Zhang, Jia-gi Deng // *Analyst.* -1988. -№ 113. -P. 1431—1433.
8. Andrews R.W., Johnson D.C. // *Analyt. Chem.* -1975. -**47**, № 2. -P. 294—299.
9. Pereira C.F., Gonzaga F.B., Guarita-Santos A.M., Souza-de J.R. // *Talanta.* -2006. -№ 69. -P. 877—881.
10. Tan S.H., Kounaves S.P. // *Electroanalysis.* -1998. -**10**, № 6. -P. 364—368.
11. Smirnova N., Vorobets V., Linnik O. et al. // *Surf. And Interface Analysis.* -2010. -**6-7**, № 42. -P. 1205—1208.