

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 14 час 30 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 « 21 » мая 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 ипверсионной, 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, pH, 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

$$E^0 = E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,02951 \text{lg} \text{ПП}_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3} - 0,02951 \text{lg} K_1 K_2 \quad (3)$$

$$E^0 = E_{\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}}^0 + 0,02951 \text{lg} \text{ПП}_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3} - 0,02951 \text{lg} K_1 K_2, \quad (4)$$

где $\text{ПП}_{\text{Hg}_2\text{SeO}_3}$ 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 происходит 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 > -0,48 -0,51	-0,49 -0,62 -0,73	-0,60 ± 0,02 (*) -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



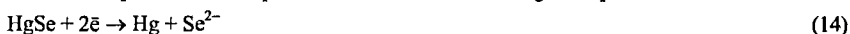
были использованы термодинамические данные реакций (11) и (12)



Рассчитанный из этих данных стандартный потенциал реакции (10) равен $-0,87$ В. Взаимодействие селеносульфат-иона с ртутью РПЭ протекает с образованием селенида ртути по реакции (13)



При катодной поляризации РПО происходит восстановление HgSe по реакции



Потенциал восстановления HgSe , рассчитан по уравнению

$$E^0_{\text{HgSe}|\text{Hg}, \text{Se}^{2-}} = E^0_{\text{Hg}^{2+}|\text{Hg}} + 0,02951g \text{PPP}_{\text{HgSe}}, \quad (15)$$

и равен $-1,09$ В

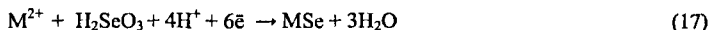
Далее проведен анализ мешающего влияния тяжелых металлов на определение Se(IV) на ртутном электроде. Нами выделены процессы, которые влияют на определение селена (IV) по пику восстановления HgSe (9)

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

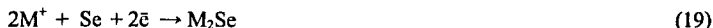


В этом случае соответствующие пики токов накладываются друг на друга,

- 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

$$E^0 = E^0_{M^{2+}/M} + 0,0295 \lg PPP_{MSe} - 0,0295 \lg K_1 K_2, \quad (22)$$

$$E^0 = E^0_{M^{+}/2M} + 0,0295 \lg PPP_{M_2Se} - 0,0295 \lg K_1 K_2, \quad (23)$$

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 PP	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	—
	54 5	- 0 85	- 0 66	- 0 70 ± 0 03
Cu ₂ Se	60 8	- 1 03	- 0 67	
ZnSe	26 5	- 1 31	- 1 07	—
			- 1 04	
			- 1 17	
CdSe	34 35	- 1 18	- 1 16	—
	35 2	- 1 20		
PbSe	36 33	- 0 96	- 0 70	- 0 76 ± 0 02
	37 12	- 0 98	- 0 65	

Исходя из стандартных потенциалов восстановления ионов металлов и их селенидов, сделан вывод, что металлы по мешающему влиянию располагаются в следующем ряду $Cu^{2+} > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. 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 $0,45 \pm 0,03$ В. На катодном участке вольтамперной кривой наблюдаются два пика тока с $E_n = 0,40 \pm 0,02$ В и $E_n = -0,60 \pm 0,02$ 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).

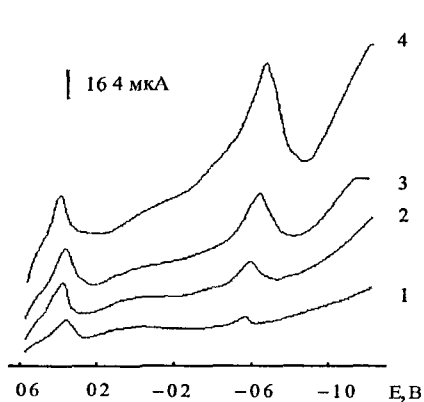


Рис 1 Катодные вольтамперограммы H_2SeO_3 на РПЭ без накопления ($V_p = 50$ мВ/с), М
1 – $2 \cdot 10^{-4}$, 2 – $4 \cdot 10^{-4}$, 3 – $8 \cdot 10^{-4}$, 4 – $1,4 \cdot 10^{-3}$

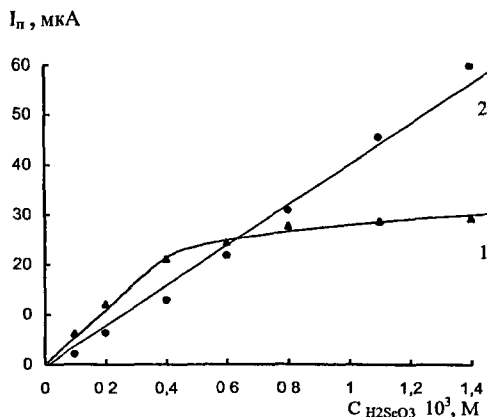


Рис 2 Зависимость величины токов катодных пиков восстановления H_2SeO_3 от концентрации на РПЭ без накопления 1 – 1-й пик, 2 – 2-й пик.

Далее нами были проведены исследования по влиянию различных факторов (разные фоновые электролиты, pH, 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 вольтамперометрическим и ИВА методами. Вольтамперограммы РПЭ в растворе селена (IV), снятые в области pH от 0 до 12 показали, что пик тока восстановления селенида ртути наблюдается в диапазоне pH от 0 до 7 (рис 3), величина его практически не меняется в диапазоне pH от 0 до 5, а при увеличении pH 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 pH от 4 до 9 приводит к уменьшению аналитического сигнала до минимального значения и сдвигу его потенциала в отрицательную область. Дальнейшее увеличение pH 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)

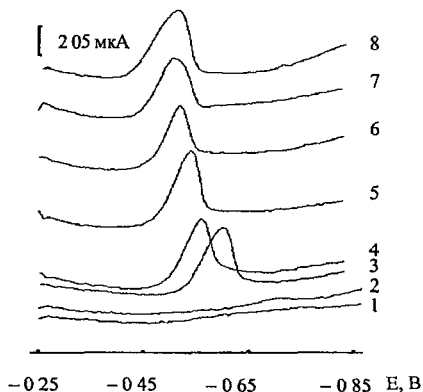


Рис 3 Вольтамперограммы РПЭ в присутствии 1 мг/л Se(IV) в смешанных фоновых электролитах при разных значениях pH фонового электролита, ДИ ВАМ, pH 1-8, 2-7, 3-5, 4-4, 5-3, 6-2, 7-1, 8-0

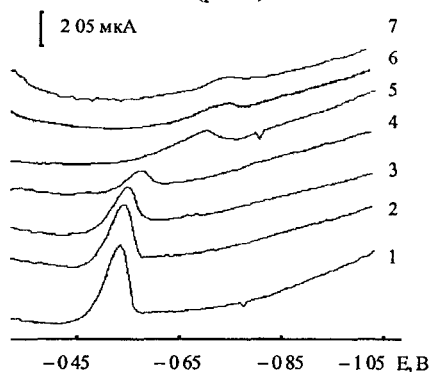
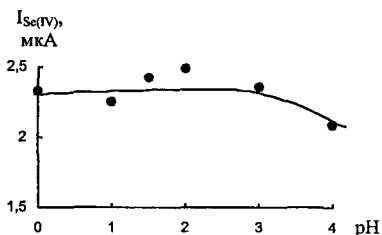


Рис 4 Вольтамперограммы РПЭ после накопления в растворе, содержащем 0,05 мг/л Se(IV), при разных значениях pH ($Na_2SO_4 + NH_3 \cdot H_2O$), катодная ДИ ИВА ($E_0 = 0,4$ В, $\tau_0 = 30$ с), pH 1-4 (Na_2SO_4), 2-4,5, 3-5, 4-6, 5-7, 6-8, 7-9

Рис 5 Зависимость пика тока восстановления 0,05 мг/л Se(IV) после накопления на РПЭ (ДИ ИВА) от pH при подкислении раствором H_2SO_4 исходного фонового электролита 0,001 М Na_2SO_4 (х ч)

В качестве фоновых электролитов для определения селена (IV) на РПЭ были исследованы 0,1 – 10 М растворы кислот HNO_3 , HCl , $HClO_4$ и H_2SO_4 . 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 HNO_3 , $HClO_4$ и H_2SO_4 , а в растворе HCl при – 0,15 В. Таким образом, использование в качестве фоновой электролита 0,1 – 10 М раствора HCl при накоплении селена (IV) в области положительных потенциалов невозможно.

Четкий пик восстановления HgSe с потенциалом $-0,42 \pm 0,03$ В получен на фонах HNO_3 , $HClO_4$ и H_2SO_4 . 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 H_2SO_4 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

восстановления HgSe от потенциала электролиза представлена на рис 7, из которой видно, что при накоплении в области потенциалов $-0.4 - 0.2$ 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

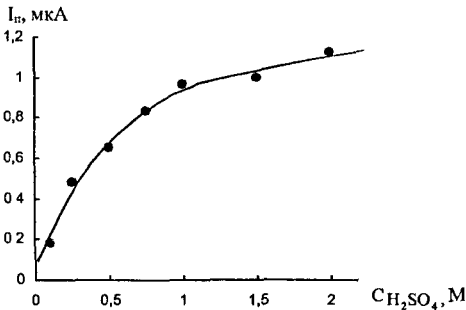


Рис 6 Зависимость тока восстановления HgSe от концентрации фоновой электролита H₂SO₄, $C_{Se(IV)} = 0.02$ мг/л, ДИ ИВА ($E_3 = 0.4$ В, $t_3 = 30$ с, $V_p = 20$ мВ/с, $h_{имп} = 50$ мВ, $t_{имп} = 40$ мс)

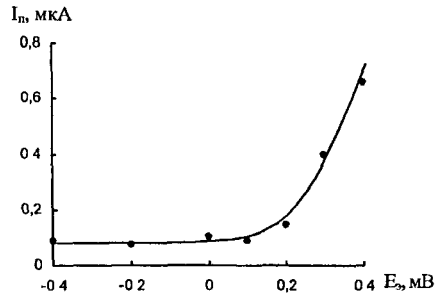


Рис 7 Зависимость тока пика восстановления Se(IV) от потенциал. накопления (E_3) фон -1 М H₂SO₄, $C_{Se(IV)} = 0.02$ мг/л, $t_3 = 30$ с ($V_p = 20$ мВ/с, $h_{имп} = 50$ мВ, $t_{имп} = 40$ мс)

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 $E_{уп} = -0.2$ 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 $t_3 = 10$ 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	$S_{\bar{x}}$	S_r
8	$8,23 \pm 0,62$	0,05	0,03	0,06
4	$4,14 \pm 0,43$	0,03	0,02	0,08
2	$2,31 \pm 0,28$	0,02	0,01	0,07
Природная вода Введено Se(IV), мг/л	Найдено Se(IV), мг/л	S_x	$S_{\bar{x}}$	S_r
1	$1,01 \pm 0,06$	0,05	0,02	0,05
0,5	$0,49 \pm 0,05$	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	$S_{\bar{x}}$	S_r
50	$55,69 \pm 5,25$	4,13	1,85	0,07
4	$4,22 \pm 0,64$	0,54	0,24	0,13
0,3	$0,32 \pm 0,07$	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), $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, $(NH_2OH)_2 H_2SO_4$, $CO(NH_2)_2$, 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 раздельного определения содержаний 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 прокаливает при $450^\circ C$, 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.

Способ	Восстано- витель	Условия восстановления		$C_{\text{Se(IV)}} 10^5$, моль/л	S_x	$S_{\bar{x}}$	S_r	% восстановления	Примечание
		среда, Т°С	время						
1	6 мл HCl 1 л	HCl 1 л, нагревание при 80-100°С	30 мин	1 97 ± 0 07	0 05	0 02	0 03	98 5	$\text{Cl}^- > 8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, мешают определению
2	4 мл HCl 1 л	HCl 1 л, упаривание до сухого остатка при 80- 100°С	> 60 мин	1 95 ± 0 06	0 04	0 02	0 02	97 5	Cl^- -ионы отсутствуют
3	4 мл конц HCl	конц HCl, упаривание до сухого остатка при 80-100°С	> 60 мин	2 06 ± 0 05	0 04	0 02	0 02	100 0	Cl^- -ионы отсутствуют
4	70 мг KCl	конц H_2SO_4 (1 0 мл) без нагревания	—	1 98 ± 0 05	0 04	0 02	0 02	99 0	$\text{Cl}^- < 8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, не мешают определению
5	0 2 мл насыщ р-ра KCl	конц H_2SO_4 (0 6 мл)	—	2 07 ± 0 06	0 05	0 02	0 02	100 0	$\text{Cl}^- < 8 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, не мешают определению
6	0 2 мл насыщ р-ра KCl	конц H_2SO_4 (0 6 мл) нагревание 80-100°С	10-15 мин	2 05 ± 0 04	0 03	0 02	0 02	100 0	Cl^- -ионы отсутствуют
7	0 06 мл насыщ р-ра KBr	конц H_2SO_4 (0 6 мл) без нагревания	—	2 09 ± 0 05	0 04	0 02	0 02	100 0	Br^- -ионы не мешают определению
8	0 06 мл насыщ р-ра KBr	конц H_2SO_4 (0 6 мл) нагревание 80-100°С	10-15 мин	—	—	—	—	—	Br^- -ионы отсутствуют, сигнала селенит-иона нет
9	0 6 мл 50 мг/л KBr	конц H_2SO_4 (0 6 мл) без нагревания	—	1 99 ± 0 04	0 03	0 01	0 02	99 5	Br^- -ионы не мешают определению
10	0 6 мл 50 мг/л KBr	конц H_2SO_4 (0 6 мл) нагревание 80-100°С	10-15 мин	—	—	—	—	—	Br^- -ионы отсутствуют, сигнала селенит-иона нет
11	УФ- облучение	РН 8-9, добавка раствора аммиака, 50-60°С	3 ч	2 03 ± 0 05	0 04	0 02	0 02	100 0	Cl^- - и Br^- -ионы отсутствуют

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 раздельного определения содержания Se(IV) в пробе обрабатываем ее смесью концентрированных HNO_3 и HClO_4 в присутствии $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 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-найдено» 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 $C_{\text{Se(IV)}} \cdot 10^2$, мг/л	S_x	S_z	S_f
Se(IV)	$1,03 \pm 0,07$	0,06	0,03	0,06
$\text{Se}_{\text{общ}}$	$2,04 \pm 0,09$	0,07	0,03	0,03
Se(VI)	$1,01 \pm 0,06$	0,04	0,02	0,04

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

На катодных вольтамперограммах $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -ионов ($2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ М) в растворах Na_2SO_3 и NaOH наблюдается один пик тока с потенциалом $-0,92 \pm 0,02$ В (рис. 8). Линейные зависимости тока восстановления $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ от его концентрации на этих фонах представлены на рисунке 9.

Если концентрация $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -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 $-1,18 \pm 0,03$ 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 $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ -ионов наблюдается в интервале $1 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 5 \cdot 10^{-6}$ М (рис. 11). Установлено, что при увеличении скорости развертки от 50 до 200 мВ/с предел обнаружения $\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$ снижается на порядок (рис. 12).

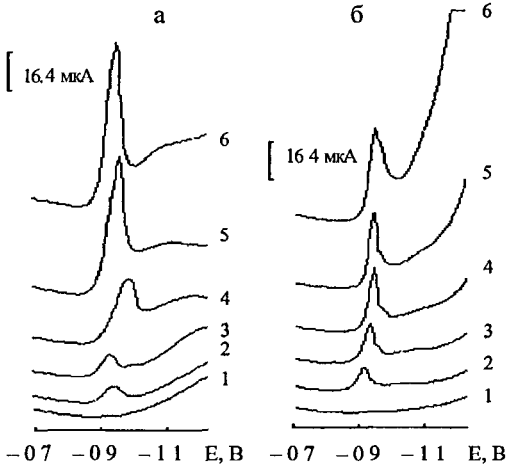


Рис 8 Катодные вольтамперограммы РПЭ без накопления на фоне 0.3 М Na_2SO_3 (а) и на фоне 0.2 М NaOH (б) в растворах селеносульфат-ионов разной концентрации, М 1 – фон, 2 – $2 \cdot 10^{-4}$, 3 – $4 \cdot 10^{-4}$, 4 – $8 \cdot 10^{-4}$, 5 – $1.6 \cdot 10^{-3}$, 6 – $3.2 \cdot 10^{-3}$

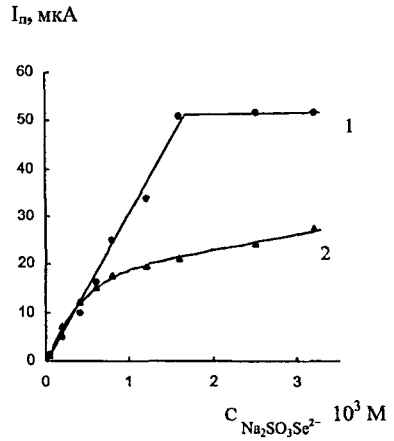


Рис 9 Зависимость величины тока пика восстановления селеносульфат-ионов от их концентрации в растворе в условиях вольтамперометрии без накопления на фоне 0.3 М Na_2SO_3 (1) и на фоне 0.2 М NaOH (2)

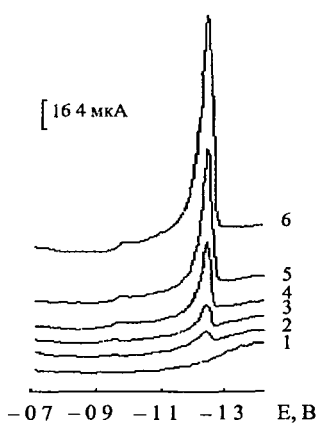


Рис 10 Катодные вольтамперограммы РПЭ на фоне 0.2 М NaOH (при разомкнутой цепи, $t_{\text{накопл}} = 120$ с, $V_p = 50$ мВ/с) в растворах селеносульфат-ионов при разной концентрации, М 1 – фон; 2 – $1 \cdot 10^{-6}$, 3 – $2 \cdot 10^{-6}$, 4 – $4 \cdot 10^{-6}$, 5 – $8 \cdot 10^{-6}$, 6 – $2 \cdot 10^{-5}$

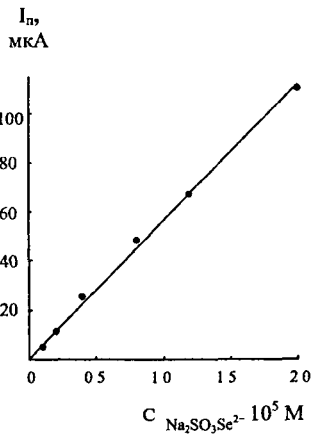


Рис 11 Зависимость величины тока 2-го пика от концентрации в растворе после накопления при разомкнутой цепи ($t_{\text{накопл}} = 120$ с, $V_p = 50$ мВ/с), фон – 0.2 М NaOH

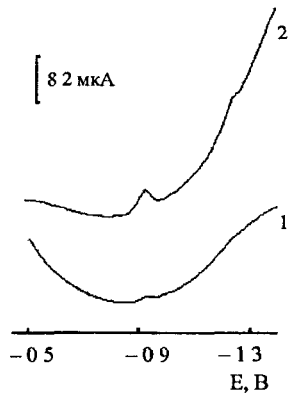


Рис 12 Катодные вольтамперные кривые $1 \cdot 10^{-7}$ М селеносульфат-ионов на РПЭ, фон 0.2 М NaOH , $t_{\text{накопл}} = 120$ с, V_p , мВ/с 1 – 50, 2 – 200

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, равно $-0,92$ 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 SO_3E^{2-} , $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ (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 $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C } 10^4, \text{M}$	Найдено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C } 10^4, \text{M}$	S_x	S_x^-	S_r
8	$7,94 \pm 0,22$	0,18	0,08	0,02
2	$2,17 \pm 0,11$	0,09	0,04	0,04
Введено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C } 10^6, \text{M}$	Найдено $\text{Na}_2\text{SO}_3\text{Se}^{2-}$, $\text{C } 10^6, \text{M}$	$S_x 10^6$	$S_x^- 10^6$	S_r
80	$78,80 \pm 8,61$	6,87	3,07	0,09
6	$5,93 \pm 0,28$	0,22	0,10	0,04
0,2	$0,19 \pm 0,02$	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 ($E_{Cd_xSe_y} = -0.89$ В, $E_{PbSe} = -0.76$ 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 -- -1.20 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

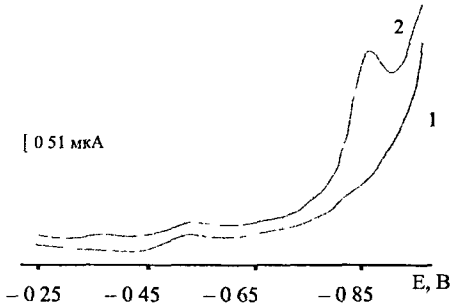


Рис 13 Вольтамперные кривые РПЭ в присутствии 10 мг/л Cd^{2+} (1) и в присутствии 10 мг/л Cd^{2+} и 0.2 мг/л $Se(IV)$ (2), ДИ ВАМ, фон 1 М H_2SO_4 .

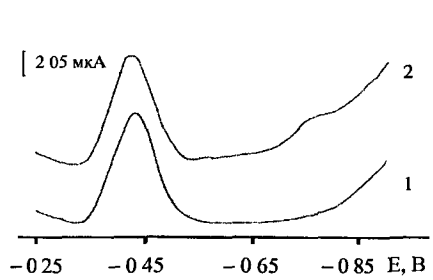


Рис 14 Вольтамперные кривые РПЭ в присутствии 1 мг/л Pb^{2+} (1) и 1 мг/л Pb^{2+} и 0.2 мг/л $Se(IV)$ (2), ДИ ВАМ, фон 1 М H_2SO_4 .

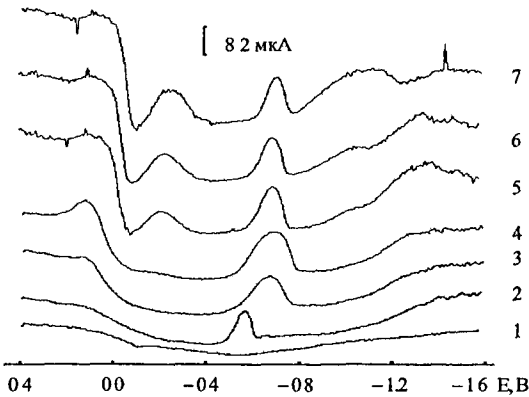


Рис 15 Вольтамперные кривые РПЭ (ДИ ВАМ) на фоне 0.01 М Na_2SO_4 (1) в присутствии 1 мг/л $Se(IV)$ (2), в присутствии 1 мг/л $Se(IV)$ и $Cu(II)$, мг/л 3 – 1, 4 – 2, 5 – 4, 6 – 7, 7 – 10

В случае с медью получено несколько дополнительных пиков (рис 15) Помимо пика восстановления $Cu(II)$ (0.12 ± 0.01 В) на вольтамперограмме наблюдается пик восстановления Cu_2Se (-0.66 -- -0.70 В) Это доказано совпадением E_p с потенциалом пика восстановления Cu_2Se (-0.64 ± 0.02 В), нанесенного на торцевую часть РПЭ, в 1 М H_2SO_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 $-0,22 \pm 0,01$ В и $-1,02 \pm 0,04$ 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

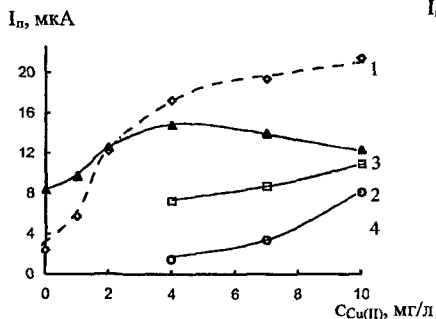


Рис 16 Зависимости величин токов катодных пиков от концентрации Cu(II) в условиях ДИ ВАМ в присутствии 1 мг/л Se(IV) , $E_{\text{в.р.}} = 0,4$ В
1 – 1-й пик, $E_{1\text{п}} = 0,12 \pm 0,01$ В,
2 – 2-й пик, $E_{2\text{п}} = -0,22 \pm 0,01$ В,
3 – 3-й пик, $E_{3\text{п}} = -0,56 \pm 0,07$ В,
4 – 4-й пик, $E_{4\text{п}} = -1,02 \pm 0,04$ В

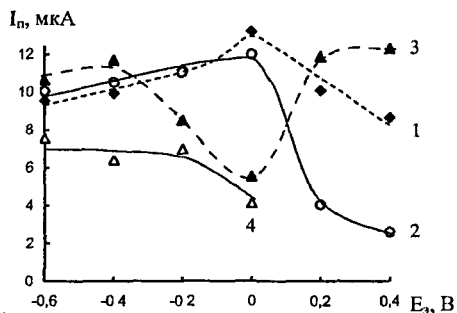


Рис 17 Зависимости величин токов катодных пиков от E_p в условиях ДИ ИВА ($t_p = 30$ с) в присутствии 10 мг/л Cu(II) и $0,5 \text{ мг/л Se(IV)}$
1 – 1-й пик, $E_{1\text{п}} = 0,08 \pm 0,04$ В,
2 – 2-й пик, $E_{2\text{п}} = -0,22 \pm 0,04$ В,
3 – 3-й пик, $E_{3\text{п}} = -0,69 \pm 0,02$ В,
4 – 4-й пик, $E_{4\text{п}} = -1,07 \pm 0,02$ В

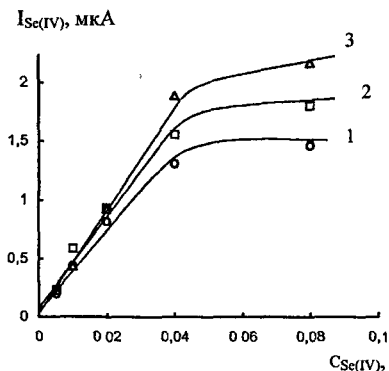


Рис 18 Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Zn(II) , мг/л
1 – 2, 2 – 5, 3 – 10 (фон – $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_p = 0,4$ В,
 $t_p = 30$ с, $V_p = 100 \text{ мВ/с}$, $h_{\text{диф}} = 50 \text{ мВ}$, $t_{\text{диф}} = 25 \text{ мс}$)

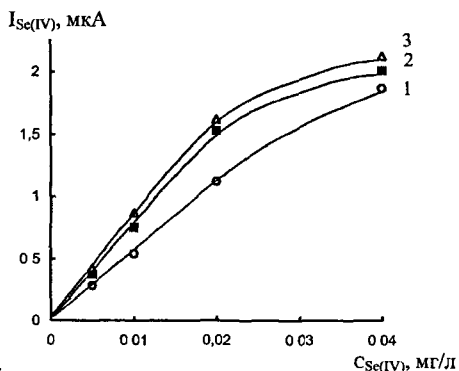


Рис 19 Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Cd(II) , мг/л
1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1 (фон – $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_p = 0,4$ В,
 $t_p = 30$ с, $V_p = 100 \text{ мВ/с}$, $h_{\text{диф}} = 50 \text{ мВ}$, $t_{\text{диф}} = 25 \text{ мс}$)

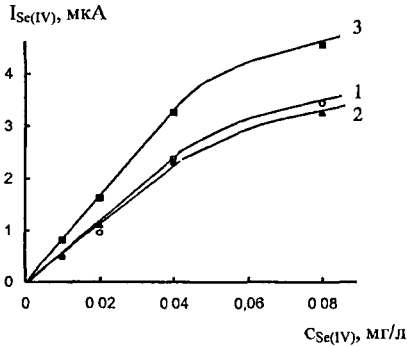


Рис 20 Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Pb(II), мг/л 1—0,1, 2—0,2, 3—0,5 (1 M H₂SO₄, E_с = 0,4 В, t_с = 30 с, V_p = 100 мВ/с, h_{нап} = 50 мВ, t_{нап} = 25 мс)

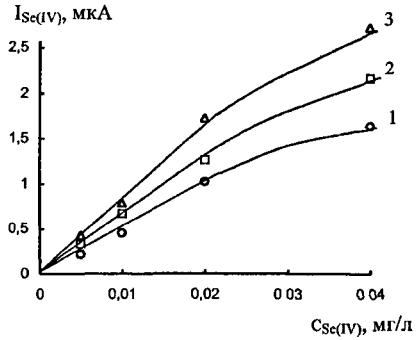


Рис 21 Зависимость катодного тока Se(IV) от концентрации в присутствии ионов Cu(II), мг/л 1—0,05, 2—0,1, 3—0,2 (1 M H₂SO₄, E_с = 0,4 В, t_с = 30 с, V_p = 100 мВ/с, h_{нап} = 50 мВ, t_{нап} = 25 мс)

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 _{Мет} , мг/л	Найдено Se(IV) методом ИВА на РПЭ		Найдено Se(IV) методом HAA		
			C 10 ² , мг/л	S _r	C 10 ² , мг/л	S _r	
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			
	Cu ²⁺	1	1,12 ± 0,09	0,033	0,53 ± 0,06	0,046	
		0,2	0,46 ± 0,05	0,044			
	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	1,15 ± 0,07	0,026	
		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_0 (рис 17) установлено, что для аналитических целей область накопления 0,2 – 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 РГЭ 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 РГЭ 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 РГЭ 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-найдено

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 (ТЭАХИВ – 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 Полецуку О.Х. за оказание помощи при проведении квантово-химических расчетов

Подписано к печати 18 05 07 Бумага офсетная
Печать RISO Формат 60x84/16 Тираж 100 экз Заказ № 71-0507
Центр ризографии и копирования Ч/П Тисленко О В
Св-во №14 263 от 21 01 2002 г, пр Ленина, 41, оф № 7а