



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **106820** (13) **U**

(51) МПК (2016.01)

G01N 27/26 (2006.01)

C01B 13/00

C01B 19/02 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2015 10696	(72) Винахідник(и): Воробець Віра Стефанівна (UA), Колбасов Геннадій Якович (UA)
(22) Дата подання заявки: 03.11.2015	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 10.05.2016	(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ЗАГАЛЬНОЇ ТА НЕОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ НАН УКРАЇНИ, пр. Палладіна, 32/34, м. Київ, 03680 (UA)
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.05.2016, Бюл.№ 9	

(54) СПОСІБ СПІЛЬНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ КИСНЮ ТА СЕЛЕНУ (IV) В РІДИНАХ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНВЕРСІЙНОГО ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО МЕТОДУ

(57) Реферат:

Спосіб спільного визначення вмісту кисню та селену (IV) в рідинах за допомогою інверсійного електрохімічного методу на твердих електродах $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, модифікованих Au. Фоновим електролітом є сірчана кислота з концентрацією 0,001-0,003 М.

UA 106820 U

Корисна модель належить до способів спільного визначення вмісту кисню та селену в рідинах та може бути використана при розробці та виробництві електрохімічних мультисенсорів амперометричного типу для спільного визначення концентрації токсичних речовин та розчиненого кисню у рідких середовищах.

Відомі способи визначення концентрації розчиненого кисню за допомогою електрохімічних сенсорів, в яких активним шаром робочого електрода служать благородні метали або інертний вуглець [1, 2]. Головні їхні недоліки - невеликий діапазон потенціалів, для вимірювання концентрації кисню, а також низька стабільність, обумовлена утворенням поверхневих вуглецевих активних груп.

Відомий спосіб визначення селену в рідких середовищах за допомогою інверсійної вольтамперометрії (ІВ) - електрохімічного методу аналізу, в якому для зниження нижньої межі концентрацій, що визначаються, застосовують попереднє концентрування аналізованого компонента на робочому електроді з наступною реєстрацією вольтамперограми продукту, що утворився. В ІВ робочий електрод витримують в аналізованому розчині протягом заданого часу при оптимальних умовах концентрування елемента, створюючи гідродинамічні умови, що забезпечують потік аналізованого компонента до поверхні електрода. Після чого реєструють вольтамперограму компонента, який знаходиться на поверхні електрода або у розчині.

Застосовують два її варіанти: анодну інверсійну вольтамперометрію (АІВ) і катодну інверсійну вольтамперометрію (КатІВ), використовуючи як аналітично активну форму Se(IV) [3-5]. Метод КатІВ має вищу чутливість і дозволяє проводити визначення Se(IV) при його вмісті в розчинах від $0,05 \text{ мкг/дм}^3$. Недоліком більшості методик катодного вольтамперометричного визначення селену є вплив кисню, що заважає, і необхідність його видалення з розчину при аналізі, а також використання токсичних ртутних електродів або ртутьвмісних фонових розчинів.

Вказаних недоліків позбавлений метод анодної ІВ із застосуванням золотих індикаторних електродів. Використовують наступні типи золотих електродів: плівковий електрод на графітовій або скловуглецевій підкладці [6], дисковий електрод, що обертається, електроди, виготовлені з компакт-дисків, ансамблі ультрамікроелектродів [7]. Істотними недоліками даного способу є складність виготовлення золотих електродів і їх короткий термін служби із-за впливу хлоридів, які утворюють із золотом міцні комплекси і зсувають потенціал його розчинення в катодну область [6], що заважає проведенню аналізу, при цьому маскуючи струм анодного піку селену. Авторами [6] для усунення впливу хлоридів, що заважають, при визначенні селену у воді був використаний прийом заміни електроліту на стадії анодного розчинення концентрату селену: електронакопичення селену проводили у присутності аніонів, що заважають, а анодне розчинення концентрату - в чистому фоновому електроліті [6]. Це ускладнює процедуру аналізу і призводить до збільшення похибки результатів аналізу.

Загальним недоліком цього способу, як і вищезгаданих [1-7], є неможливість їх використання для спільного вимірювання вмісту кисню та селену у рідких середовищах, що обумовлено низькою каталітичною активністю електродів та їх нестабільністю при спільних вимірах концентрації цих речовин.

Близьким є спосіб вимірювання концентрації селену [8] за аналітичним сигналом селену (IV), одержаним при катодній розгортці поляризованої напруги, з використанням срібного модифікованого електрода на фоні $0,75 \text{ М}$ мурашиної кислоти. Недоліком способу є негативний вплив розчиненого кисню на вимірювання та необхідність його видалення з розчину при аналізі, що досягається шляхом ультрафіолетового опромінення розчину та електродної системи.

Відомий також спосіб вимірювання концентрації селену [9] методом АІВ на твердих електродах на основі діоксиду титану, модифікованого іонами цинку та наночастинками золота $\text{TiO}_2\text{-ZnO-Au}$, у фоновому розчині хлорної кислоти, до якого, для підвищення точності, додатково вводять хлорид калію. Недоліком способу є негативний вплив хлорид-іонів, які спричиняють зсув потенціалу електророзчинення золота у більш негативну область потенціалів, що призводить до перекривання аналітичного сигналу селену і золота.

Прототипом є спосіб визначення [10] концентрації селену за допомогою інверсійної вольтамперометрії на золотому графітвмісному електроді, де як фоновий електроліт використовують лимонну кислоту. Суть методу полягає в попередній катодній електроконцентрації селеніт-іонів на поверхні електрода при постійному потенціалі у вигляді Se° в катодній області потенціалів і подальшому його електророзчиненні з поверхні електрода в анодній області. Недоліком його є невеликий строк служби робочого електрода, обумовлений нестабільністю останнього у присутності хлорид-іонів.

Задачею корисної моделі є розробка способу спільного визначення вмісту кисню та селену (IV) в рідких середовищах з концентрацією селену $0,1\text{-}0,3 \text{ мг/л}$, що відповідає гранично допустимій концентрації селену для води централізованого водопостачання [11, 12].

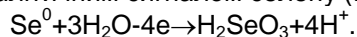
Поставлена задача вирішується тим, що концентрацію O_2 та $Se(IV)$ визначають за допомогою інверсійного електрохімічного методу на твердих електродах, який відрізняється тим, що активний шар вимірювального електрода містить плівку TiO_2-ZnO , модифіковану наночастинками Au ($TiO_2-ZnO-Au$), а фоновим електролітом є сірчана кислота з концентрацією 0,001-0,003 М. Такі електроди одержували за допомогою золь-гель методики, яка передбачала фото- або термовідновлення іонів золота, введених в об'єм або адсорбованих на поверхні плівки [13].

Найбільше значення струму електроокиснення селену спостерігалось при концентрації сірчаної кислоти у фоновому електроліті 0,001М, що відповідає рН 3.0. 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. При рН фонового розчину більше 5,0 струм електроокиснення $Se(IV)$ не фіксується.

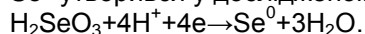
На фіг. 1, 2 представлено катодні та анодні поляризаційні криві, одержані на електроді $TiO_2-ZnO-Au$ у розчинах лимонної кислоти (0.003М H_3Cit :0.001М KCl) та сірчаної кислоти (0,001М H_2SO_4) при вмісті H_2SeO_3 - 0,1 мг/л. Швидкість розгортки потенціалу $-10 \text{ мВ} \cdot \text{сек}^{-1}$. Поляризаційні криві вимірювались в потенціодинамічному режимі з використанням потенціостату-гальваностату PGSTAT 4-16-3. Потенціал вимірювався відносно хлор-срібного електрода порівняння. Хвиля струму на катодній поляризаційній кривій при потенціалах $-0,45 \div -0,7 \text{ В}$ відносно хлорсрібного електрода порівняння (фіг. 1) відповідає процесу електровідновлення кисню. Граничний струм при потенціалах $-0,5 \div -0,7 \text{ В}$ пропорційний концентрації розчиненого кисню.

Анодні поляризаційні криві вимірювали після попереднього катодного електроконцентрування розчинів при потенціалах $-0,7 \div -1,6 \text{ В}$ (відн. х. с.е.) протягом $1 \div 3$ хвилин. З використанням розчину сірчаної кислоти як фонового електроліту відпадає потреба у додатковому введенні KCl , оскільки на анодній кривій у такому розчині спостерігається чітка хвиля струму, що відповідає електроокисненню селену (фіг. 2, крива 3). Встановлено, що при кислотності фонового електроліту $pH=3$ потенціал електроконцентрування, при якому реєструється максимальний струм електроокиснення селену (IV), знаходився в області $-(1,2 \div 1,5) \text{ В}$.

Хвиля струму на анодній поляризаційній кривій при потенціалах $0,7 \pm 0,05 \text{ В}$ (фіг. 2) є аналітичним сигналом селену (IV) і обумовлена наступним процесом:



Se^0 утворився у дослідженому розчині в результаті електроконцентрування:



Висота хвилі струму в області потенціалів $0,7 \pm 0,05 \text{ В}$ пропорційна вмісту селену (IV) у досліджених розчинах (табл. 1).

Приклад 1. Як активний шар електрода використовується плівка $TiO_2-ZnO-Au$, синтезована темплатним золь-гель методом з наступною термообробкою при температурі 450°C . Фоновим електролітом був розчин на основі лимонної кислоти складу: 0,003М H_3Cit :0,001 М KCl при вмісті H_2SeO_3 - 0,1 мг/л. На анодній поляризаційній кривій у цьому розчині при потенціалі $E=0,7 \text{ В}$ спостерігався сигнал селену, висота піка $I=3,26 \cdot 10^{-3} \text{ мА}$ (фіг. 1б, табл. 1). Час катодного електроконцентрування при потенціалі $-1,2 \text{ В}$ (відн. х. с.е.) складав 2 хвилини. На катодній поляризаційній кривій потенціал півхвилі електровідновлення кисню мав значення $-0,42 \text{ В}$, не було чіткого граничного струму (фіг. 1а), що ускладнює визначення концентрації кисню і може призвести до значних похибок у процесі вимірювань.

Приклад 2. Як активний шар електрода використовується плівка $TiO_2-ZnO-Au$. Фоновим електролітом був розчин сірчаної кислоти з концентрацією 0,001М H_2SO_4 при вмісті H_2SeO_3 - 0,05 мг/л. На анодній поляризаційній кривій у цьому розчині при потенціалі $E=0,7 \text{ В}$ спостерігався сигнал селену (IV), висота піка $I=2,48 \cdot 10^{-2} \text{ мА}$ (табл. 1). Час катодного електроконцентрування при потенціалі $-1,2 \text{ В}$ (відн. х. с.е.) складав 2 хвилини. На катодній поляризаційній кривій потенціал півхвилі електровідновлення кисню мав значення $-0,45 \text{ В}$, спостерігався чітко виражений граничний струм, величина якого відповідає концентрації кисню $C_{O_2}=4,34 \cdot 10^{-2} \text{ г/л}$, який розчиняється при даних умовах у водному електроліті.

Приклад 3. Як активний шар електрода використовується плівка $TiO_2-ZnO-Au$. Фоновим електролітом був розчин сірчаної кислоти з концентрацією 0,001М H_2SO_4 при вмісті H_2SeO_3 - 0,1 мг/л. На анодній поляризаційній кривій у цьому розчині при потенціалі $E=0,7 \text{ В}$ спостерігався сигнал селену (IV), висота піка $I=3,15 \cdot 10^{-2} \text{ мА}$ (табл. 1). Час катодного електроконцентрування при потенціалі $-1,2 \text{ В}$ (відн. х. с.е.) складав 2 хвилини. На катодній поляризаційній кривій

потенціал півхвилі електровідновлення кисню мав значення - 0.45В, спостерігався чітко виражений граничний струм, величина якого відповідає концентрації кисню $C_{O_2}=4,34 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Приклад 4. Як активний шар електрода використовується плівка $TiO_2-ZnO-Au$. Фоновим електролітом був розчин сірчаної кислоти з концентрацією 0,001М H_2SO_4 при вмісті H_2SeO_3 - 0,15 мг/л. На анодній поляризаційній кривій у цьому розчині при потенціалі $E=0,7$ В спостерігався сигнал селену (IV), висота піка $I=3,54 \cdot 10^{-2}$ мА. Час катодного електроконцентрування при потенціалі -1,2 В (відн. х. с.е.) складав 2 хвилини. На катодній поляризаційній кривій потенціал півхвилі електровідновлення кисню мав значення - 0.45 В, спостерігався чітко виражений граничний струм, величина якого відповідає концентрації кисню $C_{O_2}=4,34 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Приклад 5. Як активний шар електрода використовується плівка $TiO_2-ZnO-Au$. Фоновим електролітом був розчин 0,001М H_2SO_4 при вмісті H_2SeO_3 - 0,2 мг/л (табл.). На анодній поляризаційній кривій у цьому розчині при потенціалі $E=0,7$ В спостерігався сигнал селену (IV), висота піка $I=3,85 \cdot 10^{-2}$ мА. Час катодного електроконцентрування при потенціалі -1,2В (відн. х. с.е.) складав 2 хвилини. На катодній поляризаційній кривій потенціал півхвилі електровідновлення кисню мав значення -0.46 В, спостерігався чітко виражений граничний струм, величина якого відповідає концентрації кисню $C_{O_2}=4,34 \cdot 10^{-2}$ г/л.

З наведених прикладів видно, що при однаковому вмісті селену, значення струму при потенціалі $E=0,7$ В на анодній поляризаційній кривій у розчинах сірчаної кислоти на порядок вище, ніж у розчинах лимонної кислоти (табл. 1, фіг. 2), що свідчить про підвищену чутливість до селену запропонованого методу у порівнянні з прототипом. Наявність чіткого граничного струму при потенціалах $E=-0,3 \div -0,55$ В (фіг. 1) у розчинах сірчаної кислоти на електродах на основі $TiO_2-ZnO-Au$ свідчить про підвищену чутливість до кисню та кращу селективність запропонованого методу у порівнянні з прототипом.

Таким чином, запропонований інверсійний електрохімічний метод з використанням сірчаної кислоти (0,00-0,003 М) як фонового електроліту у порівнянні з прототипом дозволяє спільно визначати концентрацію кисню та селену у рідинах. Запропонований спосіб може бути використаний в електрохімічних сенсорах для спільного визначення концентрації токсичних речовин та розчиненого кисню у рідких середовищах.

Таблиця 1

Залежність аналітичного сигналу селену на електроді $TiO_2-4\%ZnO-3\%Au$ від складу електроліту та потенціалу концентрування

№ п/п	Склад розчину	I, мА при $E=0,7$ В	
		Потенціал концентрування, В	
		-1,0	-1,2
1.	0,003 MH_3Cit :0.001 М KCl : 0,1 мг/л H_2SeO_3	$3,10 \cdot 10^{-3}$	$3,26 \cdot 10^{-3}$
2.	0,001 MH_2SO_4 :0,05 мг/л H_2SeO_3	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,48 \cdot 10^{-2}$
3.	0,001 MH_2SO_4 :0,1 мг/л H_2SeO_3	$2,62 \cdot 10^{-2}$	$3,15 \cdot 10^{-2}$
4.	0,001 MH_2SO_4 :0,15 мг/л H_2SeO_3	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$3,54 \cdot 10^{-2}$
5.	0,001 MH_2SO_4 :0,2 мг/л H_2SeO_3	$3,37 \cdot 10^{-2}$	$3,85 \cdot 10^{-2}$

* Час катодного електроконцентрування на електроді $TiO_2-4\%ZnO-3\%Au$ при потенціалах -1,0 та -1,2В (відн. х. с.е.) складав 2 хвилини.

Джерела інформації:

1. Патент США 4620918. Selective sensor construction. / Bukamier, Gary L., Rupert, Steven L. - опубл. 11.04.1986.

2. Патент США 5376244. Electrochemical determination of oxygen concentration. / Walter Preidel. - опубл. 12.27.1994.

3. Ochsenkuhn_Petropoulou M, Tsopelas F. Speciation analysis of selenium using voltammetric techniques // Analytica chimica acta. - 2002. - V. 467. - № 1-2. - P. 167-178.

4. Lange B., Van Den Berg C.M.G. Determination of selenium catalyzed cathodic stripping voltammetry // Analytica chimica acta. - 2000. - V. 418. - № 1. - P. 33-42.

5. Филичкина О.Г., Захарова Э.А., Слепченко Г.Б. Определение селена в пищевых продуктах методом катодной инверсионной вольтамперометрии на ртутно-графитовом электроде // Журнал аналитической химии. - 2004. - Т. 59. - №5. - С. 541-546.

6. Захарова Э.А., Филичкина О.Г., Пикула Н.П. Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии // Заводская лаборатория. - 1999. - Т. 65. - № 2. - С. 3-6.

7. Tan S.H., Kounaves S.P. Determination of selenium (IV) at a microfabricated gold ultramicroelectrode array using square wave anodic stripping voltammetry // Electroanalysis. - 1998. - V. 10. - № 6. - P. 364-368.

8. С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова. Определение селена методом катодной инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. - 2009. - Т. 315. - № 3. - С. 23-27.

9. Патент на корисну модель № 89715. МПК G01N 27/26, C01B 13/00, C01B 19/00. Воробець В.С., Колбасов Г.Я. Спосіб спільного визначення вмісту кисню та селену (IV) в рідких середовищах. Опубл. 25.04.2014, бюл. № 8.

10. С.Г. Антонова, Г.Н. Носкова, Н.А. Колпакова. Определение селена (IV) с использованием метода анодной инверсионной вольтамперометрии // Известия Томского политехнического университета. - 2010. - Т. 317. - № 3. - С. 103-107.

11. Е.В. Шляпунова, Г.М. Сергеев. Избирательное определение разновалентных форм селена в питьевых водах // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. - 2009. - № 6 (1). - С. 96-100.

12. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль. М.: Минздрав России, 2002. 103 с.

13. N.Smirnova, V.Vorobets, O.Linnik, E.Manuilov, G.Kolbasov, A.Eremenko. Photoelectrochemical and photocatalytic properties of mesoporous TiO_2 films modified with silver and gold nanoparticles // Surf. And Interface Analysis. - 2010. - V.6-7, N42. - P. 1205-1208.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб спільного визначення вмісту кисню та селену (IV) в рідинах за допомогою інверсійного електрохімічного методу на твердих електродах $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$, модифікованих Au, який відрізняється тим, що фоновим електролітом є сірчана кислота з концентрацією 0,001-0,003 М.

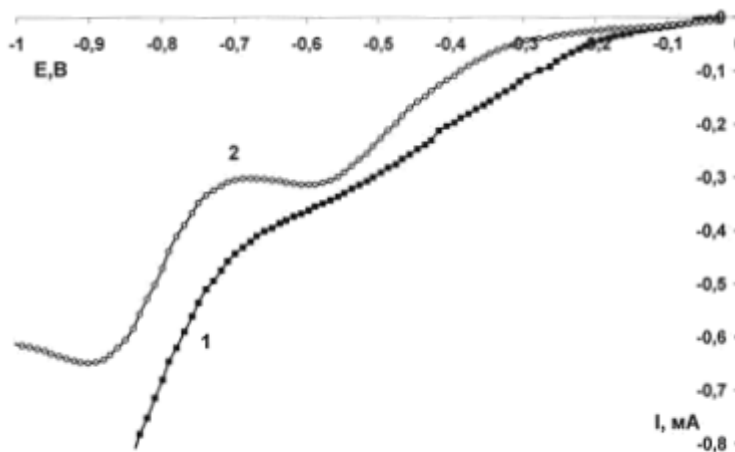


Fig.1

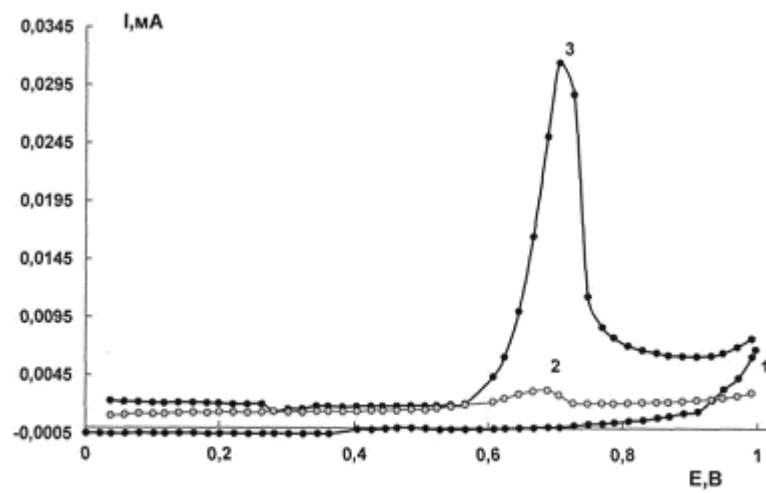


Fig.2

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601