

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ В ПИЩЕВЫХ, ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ И ПОЧВАХ

Пьянкова Л.А.¹, Малахова Н.А.¹, Стожко Н.Ю.¹, Брайнина Х.З.¹, Кудрявцева Т.М.², Гончаревич А.В.²

¹ГОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет», г. Екатеринбург, Россия, e-mail: piankovaL.A@yandex.ru

²ФБУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу», г. Екатеринбург, Россия

Сенсор на основе химически синтезированных наночастиц висмута впервые применен для определения никеля методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в стандартных образцах почв, пищевых продуктов и растительного сырья. Оптимальными условиями определения никеля являются: концентрация диметилглиоксима $2,5 \times 10^{-4}$ М; $E_{эл.} -0,8$ В; $t_{эл.} 120$ с; $v 1,0$ В/с. Предел обнаружения никеля (II) составляет 0,11 мкг/л. Изучено мешающее влияние Cr(VI), Mn(II), Mn(VII), Fe(III), Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II) и Cd(II) на определение никеля.

Ключевые слова: адсорбционная инверсионная вольтамперометрия; наночастицы висмута; никель; пищевые продукты; почвы.

VOLTAMPEROMETRIC SENSOR BASED ON BISMUTH NANOPARTICLE FOR DETERMINATION OF NICKEL IN FOOD, NATURAL OBJECTS AND SOILS.

L.A. Piankova¹, N.A. Malakhova¹, N. Yu. Stozhko¹, Kh. Z. Brainina¹, T.M. Kudriavceva², A.V. Goncharevich².

¹Ural State University of Economics, 620144, Russia, Yekaterinburg, e-mail: piankovaL.A@yandex.ru

²FBA «Center laboratory analysis and technical demensions of the Urals Federal District», Russia, Yekaterinburg,

Sensor based on chemically synthesized of bismuth nanoparticles was applied to the determination of nickel in standard samples of soil, food and plant materials by adsorptive stripping voltammetry. The optimal conditions of the analysis are: dimethylglyoxime concentration is $2,5 \times 10^{-4}$ M; $E_{el} -0,8$ V, $t_{el} 120$ s; $v 1,0$ V/s. The detection limit of nickel (II) is 0.11 $\mu\text{g/l}$. Interference of Cr (VI), Mn (II), Mn (VII), Fe (III), Zn (II), Cu (II), Cd (II), Pb (II) and Cd (II) on the results of nickel determination is investigated.

Key words: adsorptive stripping voltammetry; bismuth nanoparticles; nickel, food, soils.

Введение

Никель как один из токсичных элементов является важным объектом экологического надзора и контроля пищевых продуктов. Токсичность никеля для растений проявляется в подавлении процессов фотосинтеза и транспирации, появлении признаков хлороза листьев. Для животных организмов токсический эффект элемента сопровождается снижением активности ряда металлоферментов, нарушением синтеза белка, РНК и ДНК, развитием выраженных повреждений многих органов и тканей. Избыточное поступление металла в организм животных и человека может быть связано с интенсивным техногенным загрязнением почв и растений этим элементом.

Одним из достаточно часто применяемых методов в экологическом мониторинге никеля является инверсионная вольтамперометрия (ИВ), при этом до недавнего времени в качестве рабочих широко использовали ртутьсодержащие электроды. Введение запрета на использование ртутьсодержащих электродов во многих странах привело к поиску нетоксичных, но близких к ним по свойствам электродов. Наиболее перспективными в этом плане являются висмутсодержащие электроды. В литературе имеется ряд работ [8,10], в которых для определения тяжелых металлов методом адсорбционной инверсионной вольтамперометрии в качестве рабочего используют стеклогуглеродный

электрод модифицированный, электролитически осажденной пленкой висмута. Поскольку для повышения чувствительности в безртутной анодной ИВ в качестве модификаторов широкое применение нашли наночастицы висмута [1,3,4,5,7,9], представляло интерес применить наночастицы висмута и в адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии (АдКИВ). Нами впервые был разработан и успешно испытан на модельных растворах диметилглиоксимата никеля (II) толстопленочный углеродсодержащий электрод, модифицированный химически синтезированными наночастицами висмута (ТУЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$) [6].

Целью настоящей работы является апробация ТУЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$ в анализе реальных объектов (стандартных образцов почв, пищевых продуктов и пищевого сырья) на содержание никеля.

1. Экспериментальная часть

1.1 Оборудование

Электрохимические исследования проводили с использованием полуавтоматического компьютеризованного инверсионного вольтамперометрического анализатора «ИВА-5» (НПВП ИВА, Россия) и трехэлектродной электрохимической ячейки. Магнитную мешалку использовали для перемешивания растворов в процессе предварительного концентрирования и на стадии регенерации поверхности электрода. В качестве вспомогательного электрода использовали стеклоуглеродный стержень, электрода сравнения – хлоридсеребряный электрод типа ЭВЛ-1МЗ (Россия) и рабочих – толстопленочные графитсодержащие электроды (ТГЭ, «ИВА», Россия), *ex situ* и *in situ* модифицированные висмутом. Исследования проводили методом катодной инверсионной вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала при скорости сканирования от 0,1 до 2 В/с. Аналитическим сигналом (АС) служила амплитуда производной вольтамперограммы ($dI/dE = f(E)$, мкА/В) в интервале потенциалов восстановления диметилглиоксимата никеля.

Нагрев и перемешивание растворов во время химического синтеза наночастиц висмута проводили на магнитной мешалке с подогревом (КА, Германия). Для ультразвуковой обработки золь висмута использовали ультразвуковой процессор VCS 750 (Sonics & Materials, Inc, США).

Минерализацию стандартных образцов листьев оливы и клубней картофеля методом мокрого озоления проводили с использованием установки кислотного разложения “Digesdahl Digestion Apparatus Model 23130-20,-21” (Nach Company, США).

Образцы почв растворяли методом кислотной минерализации при повышенном давлении с использованием микроволнового способа нагрева. Использовали микроволновую печь Ethos (Milestone, США).

1.2 Реактивы

Все растворы были приготовлены на деионизированной воде (удельное сопротивление не менее 18 МОм см) с использованием реактивов квалификации осч или хч. Растворы солей металлов готовили из ГСО с концентрацией 1 г/дм³ соответствующим разведением водой. В качестве фонового электролита применяли аммиачно-хлоридный буферный раствор (0,05 М NH_4OH + 0,025 М NH_4Cl) (рН 9,8 ± 0,2).

Использовали стандартные образцы (СО) клубней картофеля (ГСО 8635); листьев оливы (BCR No 62); дерново-подзолистых супесчаных почв: ГСО 2498-83 (СДПС-1); ГСО 2499-83 (СДПС-2); ГСО 2500-83 (СДПС-3).

1.3 Подготовка электрода

Наночастицы висмута получали химическим восстановлением раствора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ четырехкратным мольным избытком NaBH_4 . Полученные частицы отмывали деионизированной водой от реакционной среды и высушивали при температуре 75°C в

течение 12 часов. Для приготовления модифицирующего золь навеску нанопорошка висмута помещали в стеклянный стакан и добавляли 50 мл воды, затем суспензию обрабатывали на УЗ диспергаторе в течение 30 с при мощности 300 Вт. В результате получали частицы размером 30 ± 5 нм. Полученную суспензию наносили на поверхность ТГЭ капельным способом. После высушивания на поверхности ТГЭ наблюдали формирование агломератов наночастиц висмута размером 380 ± 76 нм. Более подробно процедура изготовления и характеристика поверхности электрода приведены в [2,6].

1.4 Подготовка проб

Стандартные образцы листьев оливы и клубней картофеля разлагали методом мокрого озоления. Навеску СО помещали в мерную колбу для разложения объемом 100 мл, добавляли концентрированную H_2SO_4 , нагревали до $440^\circ C$ и кипятили в течение 3-5 минут. К обуглившемуся образцу прибавляли по каплям 30 % раствор H_2O_2 до полного обесцвечивания раствора. Избыток перекиси выпаривали в течение 5 мин. Минерализат охлаждали, доводили рН до значения 6-7 с помощью 25 % раствора гидроксида аммония и приливали деионизированную воду до объема раствора 100 мл.

Для микроволнового разложения образец почвы массой примерно 0,5 г помещали в тефлоновый стакан автоклава, добавляли HNO_3 : HCl : HF в соотношении 4:2:1. Автоклав помещали в микроволновую печь и проводили разложение образцов. После разложения объем раствора пробы доводили до 50 мл. Концентрация никеля в полученных образцах достаточно высока, поэтому перед проведением анализа образец разбавляли в 10 – 100 раз и устанавливали значение рН 6-7 с помощью 25 % раствора гидроксида аммония.

2. Результаты и обсуждения

2.1 Выбор условий анализа

На рис. 1 (а) приведена зависимость величины АС Ni(II) от концентрации ДМГ. С увеличением концентрации ДМГ происходит постепенное увеличение АС Ni с выходом на плато при концентрации реагента свыше $2,5 \times 10^{-4}$ моль/дм³. Указанная область насыщения, по-видимому, обусловлена конкурентной адсорбцией ДМГ, что уменьшает адсорбцию собственно комплексного соединения.

На рис. 1 (б) представлена зависимость величины АС никеля от потенциала электролиза ($E_{эл}$). При изменении потенциала от (-0.3) до (-0.4) В происходит резкое увеличение АС никеля. В интервале потенциалов от (-0.4) до (-0.8) В АС никеля линейно возрастает и при потенциале (-0.8) В достигает своего максимума. При смещении потенциала электрохимического осаждения в катодную область происходит резкое падение величины АС никеля.

Зависимость величины АС никеля от времени электролиза ($t_{эл}$) приведена на рис 1 (в). При увеличении времени осаждения с 10 до 120 с АС никеля существенно возрастает. Дальнейшее увеличение времени осаждения не приводит к существенному увеличению АС, что может быть обусловлено насыщением поверхности адсорбатом.

На рис 1 (г) представлена зависимость величины АС никеля от скорости сканирования потенциала (v). При изменении скорости сканирования с 0,01 до 1,0 В/с происходит увеличение АС никеля, начиная с 1,0 В/с, зависимость выходит на плато.

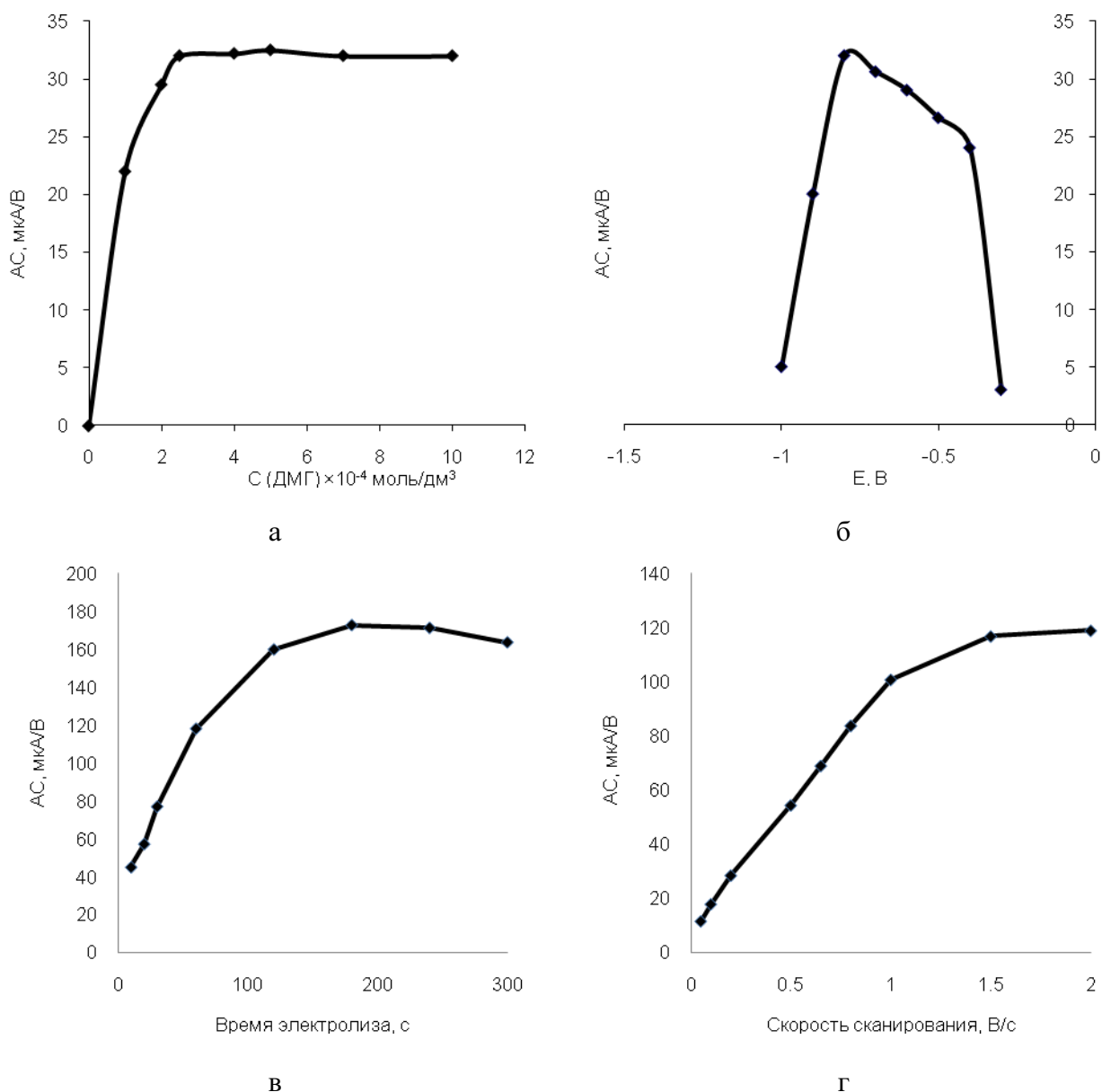


Рис. 1. Зависимости величины АС никеля от концентрации ДМГ (а); потенциала электролиза (б); времени электролиза (в) и скорости сканирования (г), полученные при анализе раствора $0,05 \text{ M NH}_4\text{OH} + 0,025 \text{ M NH}_4\text{Cl} + 0,025 \text{ M NaCl} + 1 \text{ мкг/л Ni(II)}$ (рН $9,8 \pm 0,2$) с использованием ТУЭ/ $\text{Vi}_{\text{нано}}$ при следующих условиях:

- $E_{\text{эл}} = -0,8 \text{ В}$; $t_{\text{эл}} = 40 \text{ с}$; $v = 0,5 \text{ В/с}$.
- $2,5 \times 10^{-4} \text{ M ДМГ}$; $t_{\text{эл}} = 40 \text{ с}$; $v = 0,5 \text{ В/с}$.
- $2,5 \times 10^{-4} \text{ M ДМГ}$; $E_{\text{эл}} = -0,8 \text{ В}$; $v = 0,5 \text{ В/с}$.
- $2,5 \times 10^{-4} \text{ M ДМГ}$; $E_{\text{эл}} = -0,8 \text{ В}$; $t_{\text{эл}} = 40 \text{ с}$.

Согласно данным, приведенным на рисунке 1, оптимальными условиями определения никеля являются: концентрация ДМГ $2,5 \times 10^{-4} \text{ M}$; потенциал электролиза $-0,8 \text{ В}$; время электролиза 120 с ; скорость сканирования потенциала $1,0 \text{ В/с}$. Предел обнаружения никеля (II) составляет $0,11 \text{ мкг/л}$.

2.2 Мешающее влияние посторонних ионов при определении никеля

Допустимое соотношение концентраций сопутствующих элементов и никеля (II) (фактор селективности) приведено в табл. 1.

Таблица 1

Фактор селективности (F) для ТУЭ/Vi_{нано} при определении никеля (II) Условия эксперимента: E_{эл}=-0,8 В; t_{эл}=120 с; v=1,0 В/с. Фон 0,05 М NH₄OH+0,025 М NH₄Cl+0,025 М NaCl+2,5×10⁻⁴ М ДМГ (рН 9,8±0,2), C_{Ni}= 5 мкг/л Ni(II), x мкг/л Meⁿ⁺.

Мешающий ион	F(C _{Ni} ²⁺ : C _{Me} ⁿ⁺)
Cr(VI)	1:1000
Mn(VII)	1:1000
Mn(II)	1:1000
Fe(III)	1:1000
Zn(II)	1:1000
Cu(II)	1:400
Cd(II)	1:100
Pb(II)	1:100
Co(II)	1:1

Данные таблицы позволяют сделать вывод о том, что наиболее сильное мешающее влияние на определение никеля оказывают ионы кобальта. Однако, оценка перечня СО пищевых и природных объектов, содержащих никель, показала, что образцы, в которых содержание кобальта выше содержания никеля, практически не встречаются.

2.3 Стабильность работы и время хранения электрода

Стабильность работы ТУЭ/Vi_{нано} сравнивали с соответствующим параметром ТУЭ с электрохимически осажденной пленкой висмута (ТУЭ/Vi_{пленка}), поскольку в подавляющем большинстве случаев используют именно последний способ модифицирования [1,2]. В качестве параметра для оценки стабильности работы электродов использовали показатель правильности (R,%). Полученные результаты представлены на рис. 2. Как видно из рисунка, ТУЭ/Vi_{нано} стабильно работает в течение недели, в то время как ТУЭ/Vi_{пленка} можно использовать только в течение одного дня.

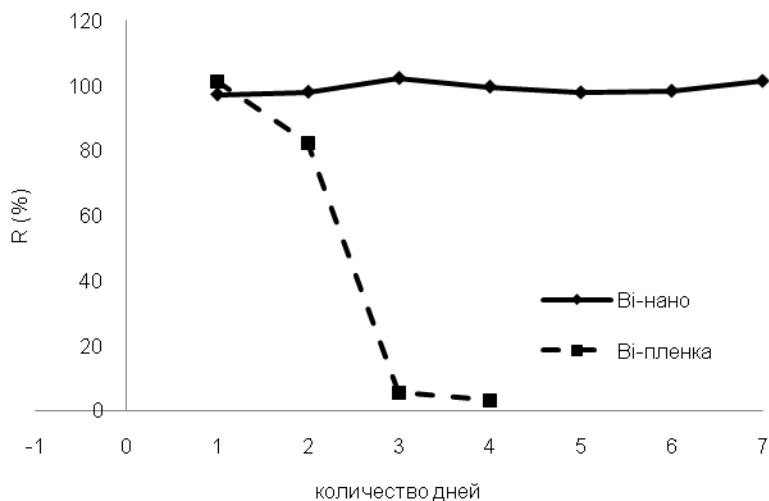


Рис. 2. Сравнение стабильности работы ТУЭ/Vi_{нано} и ТУЭ/Vi_{пленка} в растворе 0,05 М NH₄OH+0,025 М NH₄Cl+0,025 М NaCl+2,5×10⁻⁴ моль/дм³ ДМГ+1 мкг/л Ni(II) (рН 9,8±0,2). Остальные условия приведены в табл. 1.

Ранее нами было установлено [7], что на поверхности висмута при хранении на воздухе образуется оксид, который перед измерениями восстанавливают при потенциале -1.4 В в течение 300 с при постоянном перемешивании раствора 0.05 М NH₄OH+0.025 М NH₄Cl) (рН 9.8±0.2) [9]. На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы,

зарегистрированные после восстановления «активации» на 3^й день работы ТУЭ/Vi_{нано} (пунктирная линия) и ТУЭ/Vi_{пленка} (сплошная линия). Из рисунка видно, что в случае ТУЭ/Vi_{нано} происходит полное электрохимическое восстановление оксида висмута, который образуется на поверхности модификатора в период хранения, при этом на катодной ветви вольтамперограммы нет пика восстановления висмута и рабочая область свободна. После «активации» ТУЭ/Vi_{пленка} на катодной ветви вольтамперограммы регистрируется пик восстановления висмута, что свидетельствует о необратимом окислении поверхности электролитически полученной пленки висмута в процессе хранения. Рабочая область электрода при этом резко сужается, что приводит к невозможности регистрации АС никеля.

Стабильная работа ТУЭ/Vi_{нано} по сравнению с ТУЭ/Vi_{пленка}, по-видимому, обусловлена более высокой электрохимической активностью наночастиц висмута по сравнению с электролитической пленкой висмута.

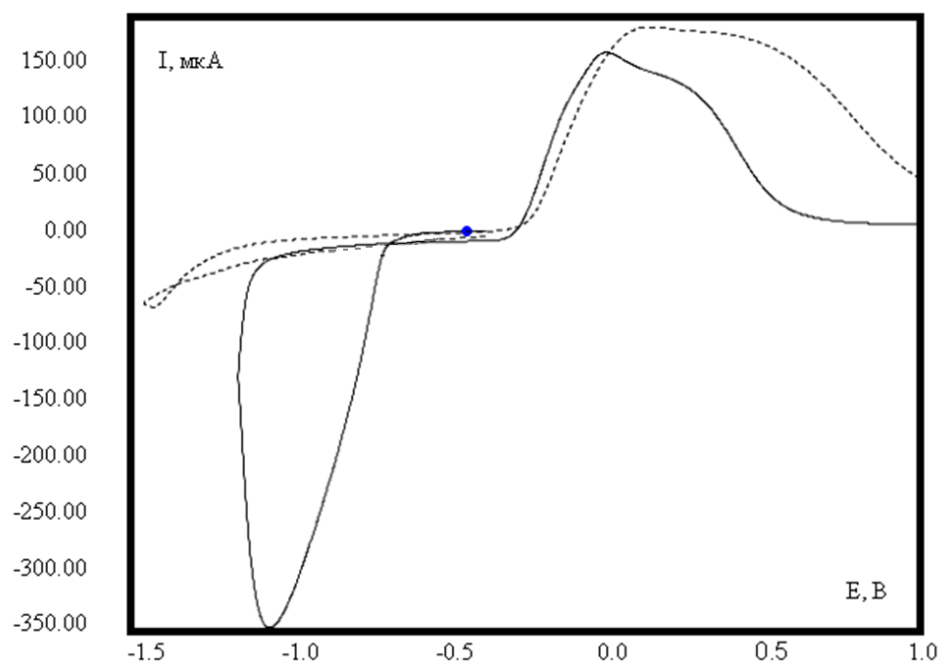


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы зарегистрированные при исследовании раствора 0,05 М NH₄OH+0,025 М NH₄Cl+0,025 М NaCl+2,5×10⁻⁴ моль/дм³ ДМГ на 3^й день работы после «активации» ТУЭ/Vi_{нано} (пунктирная линия) и ТУЭ/Vi_{пленка} (сплошная линия) после хранения.

2.4 Определение Ni(II) в стандартных образцах

В табл.2 приведены результаты определения никеля в стандартных образцах листьев оливы, клубней картофеля и различных видах дерново-подзолистых супесчаных почв (СДПС).

Таблица 2

Результаты определения никеля в СО (n=5, P=0,95).

СО	Аттестованное значение Ni (II) в СО, мкг/г	Найдено Ni(II), мкг/г	S _r , %
Листья оливы	8,0±0,4	8,09±0,18	1,9
Клубни картофеля	1,3±0,2	1,29±0,03	2,3
СДПС-1	10±2	9,9±0,5	3,7
СДПС-2	87±9	82±4	3,8
СДПС-3	290±10	292±7	1,8

Из данных табл. 2. очевидна хорошая сходимость результатов анализа СО на содержание никеля с аттестованными значениями. Это доказывает корректность предлагаемых нами методов АдКИВ определения никеля в почвах, пищевых и природных объектах с использованием экологически безопасного ТУЭ/ $\text{Bi}_{\text{нано}}$.

Заключение

Разработан высокочувствительный вольтамперометрический сенсор на основе химически синтезированных наночастиц висмута для определения содержания Ni(II) методом АдКИВ. Предел обнаружения Ni(II) 0,11 мкг/л. Установлены допустимые соотношения концентраций сопутствующих элементов для корректного определения и никеля (II) в стандартных образцах. Показана корректность применения разработанного сенсора на основе наночастиц висмута для АдКИВ определения Ni(II) в СО пищевых, природных объектов и почв.

Литература

1. Малахова Н.А. Вольтамперометрический сенсор на основе наночастиц висмута, полученных методом газофазной конденсации // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 6. С. 648-663.
2. Пьянкова Л.А. Сенсор на основе наночастиц висмута в безртутной вольтамперометрии тяжелых металлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 11. С. 3-7.
3. Baldrianova L. The determination of cysteine at Bi-powder carbon paste electrodes by cathodic stripping voltammetry // Electrochem. Commun. 2008. Vol. 10. P. 918-921.
4. Hwang W.-K. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode // Talanta. 2009. Vol. 77. P. 1432-1436.
5. Lee G.-J., Lee H.-M., Rhee C.-K. Bismuth nano-powder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9. P. 2514-2518.
6. Piankova L.A. Bismuth nanoparticles in adsorptive stripping voltammetry of nickel // Electrochem. Commun. 2011. Vol. 13. № 9. P. 981-984.
7. Rico M.A.G., Olivares-Marini M., Gil E.P. Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticles for the voltammetric stripping detection of Zn(II) , Cd(II) and Pb(II) // Talanta. 2009. Vol. 80. P. 631-635.
8. Svancara I. A Decade with Bismuth-Based Electrodes in Electroanalysis // Electroanalysis. 2010. V. 22. №. 13. P. 1405-1420.
9. Toghiani K.E. The fabrication and characterization of bismuth nanoparticle modified boron doped diamond electrode and its application to the simultaneous determination of cadmium (II) and lead (II) // Electroanalysis. 2008. Vol. 20. P. 1731-1737.
10. Wang J. Stripping analysis at bismuth electrodes: A review // Electroanalysis. 2005. Vol. 17. №. 15-17. P. 1341-1346.

Рецензенты:

Пищиков Г.Б., д.т.н., профессор, зав. кафедрой машин и аппаратов пищевых производств, ГОУ ВПО «Уральский государственный экономический университет» г. Екатеринбург.

Матерн А.И., д.х.н., профессор, первый ректор, ФГАО ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Работа получена 01.09.2011.