

Ф И З И К А

УДК 543.3:546.42

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕЛЕНА В ВОДАХ

Беслиней Х. Г.¹, Малкина Т. В.²

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF SELENIUM IN WATER

Besliney H. G., Malkina T. V.

The technique of determining selenium in water by a kinetic method is offered. It is based on catalyst action of Se(IV) on the reaction of malachite green reduction by sulfides- ions, optimal conditions for the determination of selenium by this reaction were found. The technique can be used to determine selenium in potable water and waters for fish-farming purposes.

Keywords: spektrophotometric, kinetic method, selenium(IV), sulfides-ions, reduction, malachite green, pH, influence metals.

Актуальность разработки методик определения селена в водах связана с тем, что этот элемент, с одной стороны, незаменим для человека и животных при его малых содержаниях, так как входит в состав фермента глутатионпероксидазы, а с другой, при длительном воздействии высоких концентраций на человека вызывает серьезные токсические эффекты.

Для определения селена в водных средах используют высокочувствительные атомно-абсорбционный и флуориметрический методы. Однако они требуют применения специальных приспособлений к оборудованию или весьма трудоемки и продолжительны (требуется жесткое соблюдение условий определений, высокая продолжительность процедур концентрирования, использование токсичных и неустойчивых реагентов).

Для определения малых количеств селена применяют также кинетические методы анализа, отличающиеся высокой чувствительностью и доступностью.

Наиболее известен метод, основанный на каталитическом действии Se(IV) в реакции метиленового синего с сульфид-ионами [1,2]. В аналогичных индикаторных реакциях ис-

пользуются и другие трифенилметановые, тиазиновые и оксазиновые красители: метиловый фиолетовый, тионин, толуидиновый синий, бриллиантовый крезоловый синий [3–6]. Каталитический эффект селена объясняется тем, что в реакционной смеси образуются ионы селеносульфида (SSe^{+2}), которые реагируют намного быстрее, чем ионы сульфида [4].

Трифенилметановые красители в щелочной среде образуют карбинольные бесцветные лейкосоединения. В зависимости от pH среды равновесие может быть сдвинуто в сторону бесцветной недиссоциированной формы (при добавлении щелочи) либо в сторону окрашенной диссоциированной (при подкислении). Характерной особенностью данного процесса является то, что он протекает не мгновенно, а с измеримой скоростью, различной для разных красителей, и носит характер медленной нейтрализации [7].

В настоящей работе изучена возможность применения в качестве индикаторного вещества малахитового зеленого (МЗ).

¹Беслиней Харьет Гиссовна, канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: analyt@chem.kubsu.ru

²Малкина Татьяна Викторовна, ведущий инженер Центра исследования риска, г. Краснодар; e-mail: mall148@rambler.ru

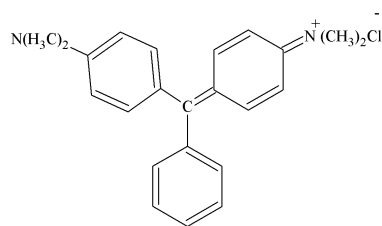
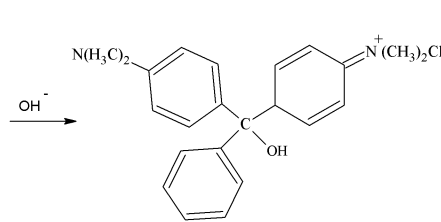


Рис. 1. Малахитовый зелёный



Бесцветное карбинольное лейкосоединение

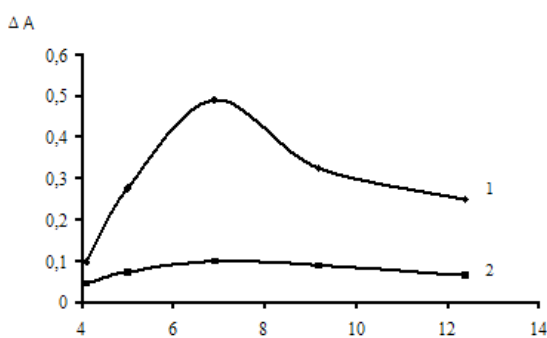


Рис. 2. Влияние pH среды на скорость катализируемой (1) и некатализируемой (2) реакций

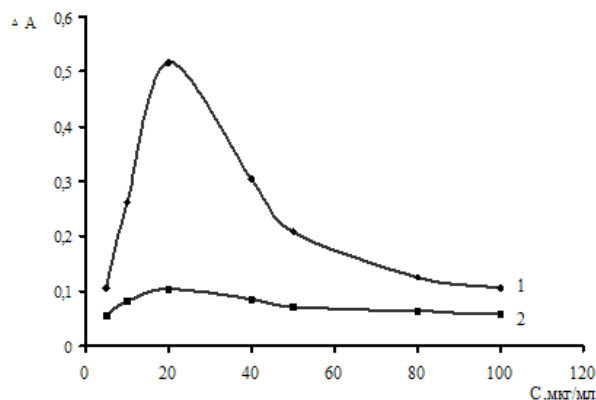


Рис. 3. Влияние концентрации сульфид-ионов на скорость катализируемой (1) и некатализируемой (2) реакций

1. Материалы и методы исследований

Растворы селена (IV) и сульфид-ионов с концентрацией 1000 мкг/мл и малахитового зеленого ($3,0 \cdot 10^{-4}$ м) приготовлены растворением точных навесок реагентов в бидистиллированной воде. Растворы селена и сульфид-ионов стандартизованы йодометрически. Для создания pH были использованы растворы HCl и NaOH, а при pH 6,9 — фосфатный буфер.

Спектры поглощения регистрировались спектрофотометром UV-2401 PS (SHIMADZU), спектрофотометрические измерения проводились на спектрофотометре LEKI SS 2107 с толщиной кюветы 1 см. В работе использовались pH-метр-ионометры «Эксперт-001» и «Флюорат-02-1».

1.1. Методика

В мерную колбу были внесены аликвотная часть раствора, содержащая селен в виде селенита, 0,5 мл раствора МЗ и 2 мл фосфатного буфера. Раствор был разбавлен водой до 9 мл, для инициирования реакции добавлен 1 мл раствора сульфида натрия. Аликвот-

ная часть раствора помещены в стеклянную кювету, после чего производилось измерение оптической плотности при 618 нм в течение 1–8 мин после начала реакции (уменьшение плотности $\Delta = A_1 - A_8$).

1.2. Результаты и их обсуждение

Реакция восстановления малахитового зелёного в присутствии серосодержащих соединений в щелочной среде с образованием бесцветного лейкосоединения катализируется в присутствии ионов Se(IV).

Малахитовый зелёный восстанавливается в присутствии серосодержащих соединений в щелочной среде с образованием бесцветного лейкосоединения по реакции, изображенной на рис. 1.

Для подбора оптимальных условий проведения кинетической реакции изучены различные экспериментальные параметры, включая концентрации реагентов и pH среды. Эти параметры оптимизированы, при одновременном изменении только одного параметра и сохранении остальных параметров постоянными.

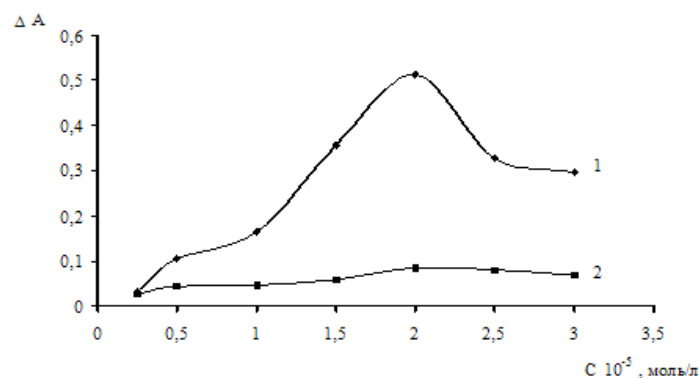


Рис. 4. Влияние концентрации МЗ на скорость катализируемой (1) и некатализируемой (2) реакций

Таблица 1. Допустимые количества мешающих ионов при определении Se (IV) (3 нг/мл)

Ион	Допустимое соотношение Se(IV): ион
Mg ²⁺	1:1000
Ca ²⁺	1:1000
Co ²⁺	1:500
Fe ³⁺	1:100
Zn ²⁺	1:100
Ni ²⁺	1:100
Pb ²⁺	1:90
Cu ²⁺	1:100

Изучение влияния рН среды на скорость катализируемой и некатализируемой реакций проведено в диапазоне от 4,1–12,4 ед. рН (рис. 2), при этом концентрации МЗ, Se (IV) и S²⁻ составлял 1,0·10⁻⁵М, 5 нг/мл и 40 мкг/мл соответственно.

рН среды было подобрано с использованием растворов HCl и NaOH. Как видно из рисунка, скорости как каталитической (1), так и некаталитической (2) реакций зависят от рН среды. Скорость катализируемой реакции возрастает до рН = 6,9, затем снижается при увеличении рН до 12,4, в то же время скорость некатализируемой реакции практически не меняется в диапазоне рН от 4,1 до 12,4. Исходя из полученных данных, все дальнейшие кинетические исследования проведены при рН = 6,9.

Влияние сульфид-ионов (от 5 до 100 мкг/мл) на каталитическую реакцию изучено при рН=6,9 и концентрациях Se (IV) и МЗ, равных 5 нг/мл и 1,0·10⁻⁵ М соответственно (рис. 3).

Как видно, наиболее оптимально реакция протекает при концентрации сульфид-ионов 20мкг/мл, использованной для дальнейших

исследований. Более высокие концентрации сульфид-ионов вызывают уменьшение чувствительности аналитической реакции и, как следствие, обесцвечивание красителя протекает слишком быстро.

Влияние малахитового зелёного на скорость каталитической реакции при оптимальных рН и концентрациях сульфид-ионов и селена 5 нг/мл было изучено в диапазоне его концентраций от 2,5·10⁻⁶ до 3·10⁻⁵М (рис. 4).

Проведённые исследования показали, что аналитический сигнал каталитической реакции максимален при концентрации МЗ 2·10⁻⁵М.

При оптимальных условиях установлена область линейности определения Se (IV) по методу градуировочного графика, которая находится в диапазоне концентраций от 1 до 10 нг/мл. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $\Delta A = 0,0151 c + 0,0173$ (R=0,9989).

Изучено влияние различных металлов на результаты определения Se (IV), данные сведены в табл. 1.

Таблица 2. Результаты определения селена в модельных растворах (проба I) и реальной пробе (проба II) (n=6, P=0,95)

	Введено Se (IV), нг/мл	Найдено Se (IV), нг/мл	
		по предложенной методике	флуориметрическим методом
Проба I	—	—	—
	1,0	$1,2 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,2$
	3,0	$2,9 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,3$
	5,0	$5,2 \pm 0,6$	$5,2 \pm 0,5$
Проба II	—	$< 1,0$	$< 0,1$
	1,0	$1,2 \pm 0,2$	$1,2 \pm 0,2$
	3,0	$4,9 \pm 0,6$	$5,1 \pm 0,5$
	5,0		

Выбор катионов был обусловлен тем, что эти металлы могут образовывать осадки с сульфид-ионом как показал эксперимент, эти осадки оказывают наибольшее влияние на определение Se (IV).

Определению селена мешают Ni^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} при их 100-кратном избытке, а Pb^{2+} — при 90-кратном. Влияние этих катионов устраняется предварительным пропусканием анализируемого раствора образца через катионообменную смолу в Na-форме, при этом вода используется в качестве элюента. Исследованиями, проведенными на модельных растворах, содержащих АПАВ (ПДК 0,5 мг/л) и Se(IV), показали, что на определение Se (IV) по данной каталитической реакции АПАВ оказывает влияние при соотношении 1:100. Для моделирования влияния природных органических веществ использован раствор «гумата натрия». Определению селена мешают гуматы при их 100-кратном избытке. Влияние их можно устранить предварительным пропусканием анализируемого раствора через активированный уголь.

Правильность данной методики оценена способом «введено–найдено» на модельном растворе (в дистиллированную воду вносятся добавки селена и мешающих ионов) и реальной пробе реки Чибий.

В природной воде селен может присутствовать в степени окисления -2 , 0 , $+4$, $+6$, поэтому была проведена предварительная пробоподготовка.

Проба речной воды была отфильтрована, внесены добавки определяемого элемента, проведена кислотная минерализация. Проба была пропущена через колонку со смолой, одновременно определялся селен в пробе и в исходной воде без добавки определяемого элемента. Параллельно для сравнения результатов был применен флуориметрический метод. Результаты представлены в табл. 2.

Сравнительная характеристика разработанной методики с известными аналогами приведена в табл. 3.

Из таблицы видно, что разработанная методика по чувствительности не уступает известным кинетическим методикам определения селена (IV).

На основании проведенных исследований показана возможность определения селена по реакции восстановления малахитового зеленого сульфид-ионами, установлен диапазон линейности градуировочного графика. Предложенную методику можно рекомендовать для определения селена в питьевой воде (ПДК 10 нг/мл) и водах рыбохозяйственного назначения (2 нг/мл).

Литература

1. Arican B., Tuncay M., Apak R. Spectrophotometric determination of selenium based on catalytic reaction of metyl blue with sulphide // Anal. chim. acta. 1997. Vol. 335. No. 1–2. P. 155.
2. Bernal J.L., Nosal M.J., Deban L. et al. Spectrophotometric catalytic determination of ultra trace amounts of selenium based on the reduction of methyl blue by sulphide // Talanta. 1990. Vol. 37. No. 9. P. 931.
3. Афхами А., Мосаед Ф. Спектрофотометрическое определение селена по каталитической реакции метилового фиолетового с сульфидом // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 12. С. 1268–1271.
4. Ensafi A.A., Mansour H.P., Soltanie M.K. Highly sensitive spectrophotometric determination of ultra trace amounts of selenium // Anal. Lett. 1997. Vol. 30. No. 5. P. 973.
5. Hooshang P., Mojdata-Shamsipur. Determination of selenium by a kinetic spectrophotometric method // Bull. Chem. Soc. Jap. 1991. Vol. 46. No. 10. P. 3067.

Таблица 3. Сравнительная характеристика кинетических методов определения селена (IV)

Реагент	С _{мин} , нг/мл	Влияние посторонних ионов	Литература
Метиленовый синий	4,0	Cu(II), Cd(II), Sn(II,IV), Ag(I), Hg(II), Pb(II), Sb(III,V), As(III,V)	[1]
Метиловый фиолетовый	42,0	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Ag(I), S ₂ O ₃ ²⁻ , S ₂ O ₈ ²⁻	[2]
Толуидиновый синий	20,0	Отсутствуют данные	[5]
Тионин	5,0	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Fe(III)	[6]
Бриллиантовый крезиловый синий	0,1	Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Cr(III), Hg(II), Zn(II), Se(VI)	[4]
Малахитовый зеленый	1,0	Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Fe(III)	

6. *Mousawi M.F., Chiasvand A.R., Jahanshahi A.R.* Flow injection spectrophotometric determination of ultra trace amounts of selenium // *Talanta*. 1998. Vol. 46. No. 5. P. 1011.
7. *Степанов Б.И.* Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1977. С. 137–139.

Ключевые слова: спектрофотометрия, кинетический метод, селен(IV), сульфид-ионы, восстановление, малахитовый зеленый, pH, влияние металлов.

Статья поступила 4 марта 2009 г.
Кубанский государственный университет, г. Краснодар
Центр исследования риска, г. Краснодар
© Беслиней Х. Г., Малкина Т. В., 2009