

**ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ**

Հայաստանի քիմիական հանդես 57, №3, 2004 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 46-23 + 547.496.3

**N,N-ДИФЕНИЛ- И N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ
АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА(IV)**

Ս. Շ. ЗАКАРЯՆ, Գ. Գ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՏԱՓՈՇՆԻԿՈՎԱ և Ա. Գ. խԱՇԱՏՐՅԱՆ

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 15 VI 2003

Изучено электрохимическое поведение N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин и селена(IV) на платиновом и графитовом электродах. Определены оптимальные условия протекания электродных и химических реакций на фонах серной и соляной кислот. Разработан и применен метод амперометрического титрования для определения микроколичеств селена в пищевых добавках «Селен-Актив» и «Селен-ВЭЛ».

Табл. 3, библиограф. ссылки 4.

В последние годы особое внимание привлекают микроэлементы, крайне необходимые для нормальной жизнедеятельности человека. К числу таких элементов относится и селен. Ранее селен считался высокотоксичным, однако затем выяснилось, что его дефицит в организме приводит к ряду серьезных заболеваний. В организме селен замещает серу в белках, образуя селеноцистин и селенометионин, он содержится в ферменте – глутатионпероксидазе [1]. Селен – мощный антиоксидант. Он препятствует пероксидному окислению клеточных мембран. Исследовано позитивное влияние диеты, обогащенной селеном, на возникновение лейкозов, индуцированных радиацией [2]. Известно торможение селенитом натрия канцерогенеза [3]. Описано также антиоксидантное действие селена при комбинированном лечении злокачественных опухолей [4]. Разработаны и рекомендованы к применению лекарственные препараты, содержащие селен в органи-

ческих формах. В отличие от неорганических они безвредны для организма. В связи с вышеизложенным встает вопрос о разработке надежных, чувствительных и селективных методов определения микроколичеств селенорганических соединений. Литературные данные немногочисленны – описано флуориметрическое определение селена 3,3'-диаминобензидином, экстракционно-фотометрическое определение *o*-фенилендиамином [5]. Есть работа, посвященная сорбционно-флуориметрическому определению селена в пищевой добавке «Селен-ВЭЛ» и витаминно-минеральном комплексе «Лайфпак-Юниор» [6]. Метод основан на разложении образцов в микроволновой печи, сорбции селена на полиуретане в присутствии 2,3-диаминонафталина с последующим флуориметрическим определением селена в виде 4,5-бензпиазоселенола.

Целью настоящей работы является разработка амперометрического метода определения микроколичеств селена, находящегося в органических формах. В качестве реагентов предлагаются N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор селена(IV) готовили согласно прописи [7]. Стандартные растворы N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин готовили растворением в смеси ацетона и этанола (2 : 3) точных навесок перекристаллизованных реагентов. Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме. В качестве индикаторных применяли платиновый и графитовый (из спектрально чистого графита, пропитанного парафином) электроды. Электрод сравнения – ртутный.

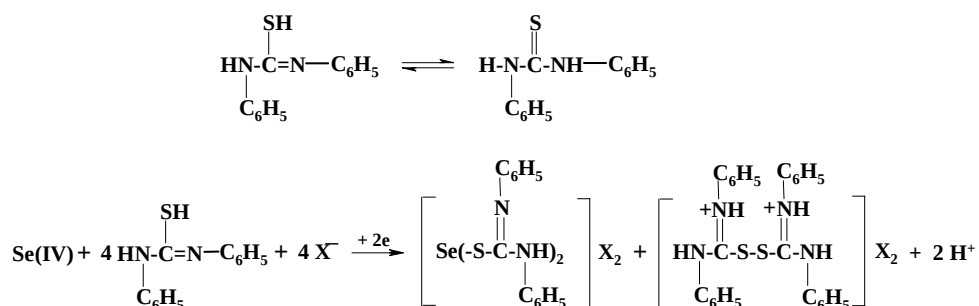
Для выбора постоянного значения потенциала были изучены вольт-амперные характеристики реагирующих компонентов. Предварительно было выяснено, что ацетон и этанол, используемые для растворения реагентов, на фонах соляной и серной кислот не электроактивны.

Окисление N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин на платиновом электроде начинается с потенциала +0,8 В, величина предельного тока остается постоянной до +1,3 В. Вольт-амперные кривые, снятые в прямом и обратном направлениях, образуют петлю гистерезиса. Подобный эффект наблюдается в тех случаях, когда происходит нарушение кислородного баланса за счет адсорбции растворенного кислорода, что характерно для платинового электрода. Учитывая преимущества графитового электрода (достаточная величина перенапряжения водорода и легкость его очистки), на нем были сняты также вольт-амперные кривые реагентов и селена(IV). Высота полярографических волн на фоне 5-10 М Н₂SO₄ прямо пропорциональна концентрации селена(IV).

Таким образом, титрование селена(IV) N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами может быть проведено в нескольких вариантах:

- 1) $E = +1,2 \text{ В}$ на фоне серной или соляной кислот (платиновый электрод);
- 2) $E = +1,3 \text{ В}$ на фоне серной или соляной кислот (графитовый электрод);
- 3) $E = -0,6 \text{ В}$ (графитовый электрод).

Кривые амперометрического титрования, полученные при титровании по току окисления реагентов (варианты 1, 2), имеют $_$ – образный вид. Если же титрование проводится по току восстановления селена (вариант 3), то кривая титрования приобретает $_$ – образный вид. При добавлении вышеупомянутых реагентов к раствору селена(IV) выделения элементарного селена не наблюдается – образуется соединение желтого цвета. Перегиб на кривых амперометрического титрования наблюдается при мольном соотношении $\text{Se(IV)}: \text{R} = 1:4$, поэтому протекающее взаимодействие может быть представлено следующей схемой:



Вышеуказанное мольное соотношение сохраняется при титровании в 5-13 М H_2SO_4 и 5-9 М HCl . В дальнейшем титрование проводили в среде 9 М H_2SO_4 и 7 М HCl . Интервалы концентраций Se(IV) , при которых наблюдается прямо пропорциональная зависимость между концентрацией и диффузионным током, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Подчиняемость основному закону амперометрии

Электрод; Const E.	Среда	Интервал определяемых концентраций селена(IV), моль/л
Платина; +1,0 В	7 М HCl	$2,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-5}$
Платина; +1,2 В	9 М H_2SO_4	$4,0 \cdot 10^{-3} - 8,0 \cdot 10^{-5}$
Графит; -0,6 В	9 М H_2SO_4	$2,0 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$
Графит; +1,3 В	9 М H_2SO_4	$2,0 \cdot 10^{-3} - 7,8 \cdot 10^{-5}$

Данные определения Se(IV) с использованием N,N -дифенил- и $\text{N,N}'$ -дифенилтиомочевин существенно не отличаются. Минимальное определяемое содержание селена(IV) составляет 3,2 мкг/мл. Данные по статистической обработке экспериментальных данных представлены в табл. 2. Погрешность определения

селена N,N-дифенил- и N,N^I-дифенилтиомочевинами находится в допустимых пределах.

Таблица 2

Правильность результатов анализа

$V = 25 \text{ мл}$, $n = 3$; $t_{\alpha} = 4,3$; графитовый электрод, $E = -0,5 \text{ В}$

Введено Se(IV), мг/мл	Найдено Se(IV), мг/мл	S	$C \pm (t_{\alpha} \cdot S)/n^{0,5}$	$S_r = \frac{\bar{S}}{100\%} \cdot$	$\Delta = 100 (t_{\alpha} \cdot$ $S)/n^{0,5}$
0,00619	0,00633	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$(63,3 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	0,73	1,74
0,06190	0,06246	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$(62,5 \pm 3,1) \cdot 10^{-3}$	1,96	4,90
0,15480	0,15370	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$(153,7 \pm 5,9) \cdot 10^{-3}$	1,55	3,86

Метод амперометрического титрования селена(IV) N,N-дифенил- и N,N^I-дифенилтиомочевинами применен для определения содержания селена в пищевых добавках «Селен-Актив» и «Селен-ВЭЛ».

Ход анализа. При анализе «Селен-Актив» навеску (0,5-1,0 г) исследуемого образца обрабатывают 5 мл конц. H₂SO₄ в течение 20 мин, затем при слабом нагревании по каплям добавляют конц. HNO₃ и нагревают на водяной бане в фарфоровой чашке до полного удаления оксидов азота. После разложения серной кислоты добавляют 5 мл раствора соляной кислоты (1:1) и нагревают при температуре ниже 100°C для восстановления Se(VI) до Se(IV) [1]. Остаток переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой.

При анализе «Селен-ВЭЛ» навеску (0,5-1,0 г) исследуемого образца обрабатывают 5 мл смеси конц. HNO₃ и HClO₄, затем по каплям добавляют пероксид водорода. Для полного восстановления Se(VI) до Se(IV) добавляют раствор HCl [8]. Остаток переносят в мерную колбу и доводят объем до метки дистиллированной водой.

К 10,0 мл аликвоты добавляют 12,5 мл концентрированной серной кислоты и доводят объем до 25,0 мл в мерной колбе. Титрование проводят при $E = +1,2 \text{ В}$ рабочим раствором N,N-дифенил- или N,N^I-дифенилтиомочевины с концентрацией 0,01 моль/л.

Результаты определения представлены в табл. 3.

Определение селена в пищевых добавках

Анализируемый образец	Содержание селена в таблетке, мг	Найдено селена, мг	Погрешность определения, % отн.
«Селен-Актив»	0,0500	0,0530	6,0
«Селен-ВЭЛ»	0,0110	0,0119	8,1

Таким образом, разработанный амперометрический метод отличается от описанного в литературе [6] простотой выполнения, а N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевины могут быть предложены в качестве реагентов для амперометрического определения органических форм селена, содержащихся в пищевых добавках.

N,N-ԴԻՖԵՆԻԼ- ԵՎ N,N'-ԴԻՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՑՈՒԹԵՐԸ ՈՐՊԵՍ ՍԵԼԵՆ(IV)-Ի ԱՄՊԵՐՈՄԵՏՐԻԿԱՆ ՈՐՈՇՄԱՆ ՌԵԱԳԵՆՆԵՐ

Շ. Ս. ԶԱԳԱՐԻՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է N,N-դիֆենիլ- և N,N'-դիֆենիլթիոսիմիզանյութերի, ինչպես նաև սելեն(IV)-ի էլեկտրաքիմիական վարքը պլատինե և գրաֆիտե էլեկտրոդների վրա: Որոշվել են ծծմբա- և աղաթթվական ֆոների վրա էլեկտրոդային և քիմիական ռեակցիաների ընթացքի համար օպտիմալ պայմանները: Մշակվել և փորձարկվել է «Սելեն-Ակտիվ» և «Սելեն-ՎԷԼ» սննդային հավելուկների վրա սելենի միկրոքանակների որոշման ամպերաչափական եղանակ:

N,N-DIPHENYL- AND N,N'-DIPHENYLTHIOUREAS AS REAGENTS FOR AMPEROMETRIC DETERMINATION OF SELENIUM(IV)

**Sh. S. ZAQARIYAN, H. H. DARBINYAN,
G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN**

Electrochemical behavior of N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas as well as selenium(IV) on platinum and graphite electrodes have been studied. Optimal conditions of passing for electrode and chemical reactions at the sulphuric and hydrochloric acids' backgrounds have been estimated. N,N-Diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas undergo oxidation both on the platinum and graphite electrodes at $E = +1,2$ V potential values. Se(IV) undergoes reduction on graphite electrode at $E = -0,6$ V. Amperometric titration curves have correspondingly $_ / -$ type when titration was carried by reagent oxidation stream or $_ _$ - shapes when applying titration by Se(IV) reduction stream. The extreme on the curves is observed at molar ratio $[Se(IV)] : R = 1 : 4$. The range of determining concentrations of Se(IV) is $2,0 \cdot 10^{-3} - 4,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$. A method for amperometric determination of selenium microquantities has been elaborated and applied on «Selenium-Active» and «Selenium-VEL» food additives.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов. М., Агропромиздат, 1985, с.108.
- [2] Книжников В.А., Комлева Н.А., Шандала Н.К. Патология человека и роль препаратов селена и пантов в ее терапии. Чита, 1993, с.52.
- [3] Стадникова Н.М. // Вопросы онкологии, 1991, № 11-12, с.1077.
- [4] Суколинский В.Н. // Вопросы онкологии, 1990, № 2, с.138.
- [5] Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов / под ред. Д.Больша. М., ИЛ, 1963, с.108.
- [6] Пяткова Л.Н. Дмитриенко С.Г. Золотов Ю.А. // Заводская лаборатория, 2003, т.69, № 4, с.13.
- [7] Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд. АН СССР, 1962, с.142.
- [8] Гиллебрандт В.Ф., Лендель Г.Э. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Научно-техническое изд-во, 1957, с.358.