

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК46.23+547.496.3

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СЕЛЕНА(IV) С АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНОЙ И ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Г. Г. ДАРБИНЯН, Ш. С. ЗАКАРЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Институт геологических наук НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 29 VI 2005

Методами потенциометрии и амперометрии изучено взаимодействие селена(IV) с аллилтиомочевинной. Выявлены оптимальные условия электродной и химической реакций на фонах соляной и серной кислот. Метод амперометрического титрования применен для определения микроколичеств селена в пищевой добавке «Селен-ВЭЛ».

Рис. 4, табл. 2, библи. ссылок 11.

«Классические» методы определения селена неприменимы при его низких содержаниях, особенно, если селен находится в органической форме. В связи с этим необходимо сочетание различных методов анализа, которые известны под названием «гибридных». Так, например, метод газовой хроматографии с индуктивно связанной плазмой позволяет проводить мониторинг летучего селена и селена, аккумулялированного дикорастущими и генетически модифицированными растениями [1]. Описано атомно-абсорбционное определение селена, основанное на генерации гидридов. Метод применен для определения селена в крови [2]. Существует связь между содержанием селена в организме и здоровьем детей, а информация о концентрации селена в моче сопоставима с его содержанием в крови. В связи с этим требуется высокоселективный метод, позволяющий проводить анализ с минимальной пробоподготовкой. Метод атомной абсорбции с электротермической атомизацией позволяет выполнить эту задачу [3]. Атомно-абсорбционное определение селена в биологических материалах основано на образовании

гидрида селена, его термическом разложении и измерении интенсивности поглощения характеристической линии селена [4].

Инверсионная вольтамперометрия позволяет определять малые концентрации селена. При времени накопления 300 с предел обнаружения равен $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л [5].

Определение селена может быть проведено методом вольтамперометрии с использованием толстопленочного графитсодержащего сенсора в среде разбавленной соляной кислоты в присутствии 2,3-диаминонафталина. Концентрирование образующегося комплекса происходит при 0,2-0,3 В [6]. Для вольтамперометрического определения селена предложен угольный пастовый электрод. В щелочной среде при 0,45 В наблюдаются пики анодного тока [7].

Инверсионно-вольтамперометрическое определение селена проводят на ртутном индикаторном электроде. Концентрирование селена осуществляется при +0,35-0,40 В [8].

Для определения селена в пищевых добавках описан способ пробоподготовки, заключающийся в разложении пробы в микроволновой печи. Для концентрирования применяется полиуретан, конечное определение селена проводят методом твердофазной люминесценции [9].

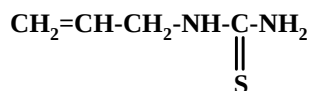
В качестве реагентов для амперометрического определения селена предложены N,N-дифенил- и N,N^I-дифенилтиомочевины. Метод отличается от вышеописанных простотой выполнения и применим для определения органических форм селена, содержащихся в пищевых добавках «Селен-Актив» и «Селен-ВЭЛ» [10].

Целью настоящей работы является исследование взаимодействия селена с производным тиомочевины – аллилтиомочевиной и разработка амперометрического метода определения селена в селенорганических соединениях.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор селена(IV) готовили согласно прописи [11].

Стандартный раствор аллилтиомочевины



готовили растворением в дистиллированной воде точной навески реагента.

Потенциометрическое титрование проводили на рН-метре милливольтметре “рН-121”. Индикаторный электрод – платина ($S = 1 \text{ см}^2$). Электрод сравнения – хлорсеребряный.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической схеме. В качестве индикаторных электродов использовали платиновый ($l = 4 \text{ мм}$) и графитовый, приготовленный из спектрально-чистого графита. Электрод сравнения – ртутный (E=+0,02 В). Потенциометрическое титрование селена(IV) при помощи АТМ показало, что в

присутствии серной кислоты отмечается четко выраженный скачок потенциала, соответствующий мольному соотношению $\text{Se(IV)} : \text{ATM} = 1 : 4$ (рис. 1).

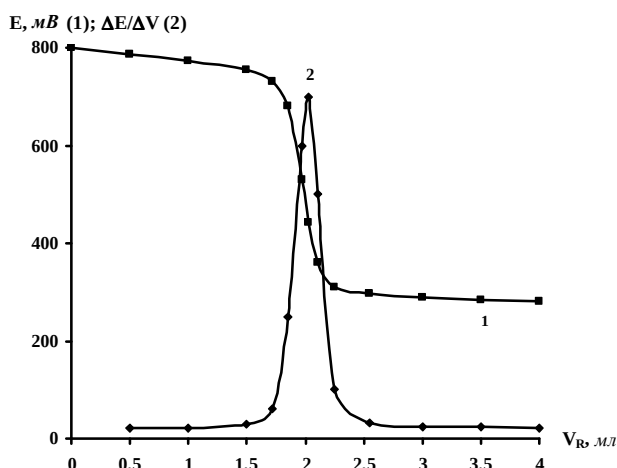


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования: 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M Se(IV)}$, $[\text{ATM}] = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ в присутствии $2,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Тот факт, что скачок потенциала отмечается с применением платинового индикаторного электрода, свидетельствует об окислительно-восстановительном характере взаимодействия. При титровании в солянокислой среде первоначальное значение потенциала резко снижается вследствие образования хлоридного комплекса селена, что делает титрование невозможным. Изучение вольтамперных характеристик показало, что на фоне серной кислоты ATM окисляется на платиновом электроде в области потенциалов $+0,8\text{--}1,4 \text{ В}$ (рис. 2).

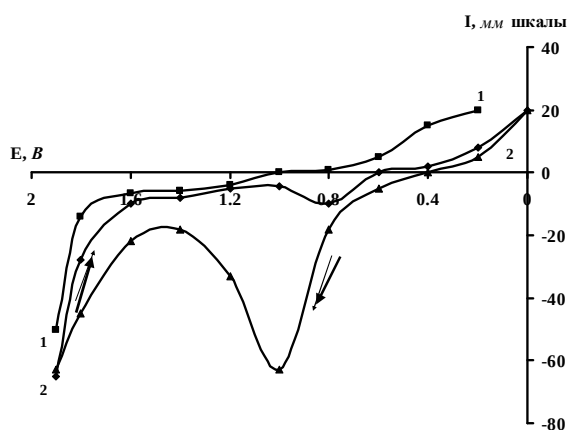


Рис. 2. Вольт-амперные кривые (платиновый электрод): 1) фон $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 2) $0,5 \text{ мл } 1 \cdot 10^{-1} \text{ M ATM}$ на фоне $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.

Высота анодной волны зависит от кислотности раствора, а появление «петли» гистерезиса свидетельствует об адсорбции кислорода на платине. Тиомочевина и ее производные (фенилтиомочевина, N,N -дифенил- и $\text{N,N}'$ -дифенилтиомочевины) также окисляются на платине, и анодные токи

применяются в аналитических целях. Однако наличие аллильной группы в АТМ усложняет окисление, данные плохо воспроизводимы, вследствие чего титрование селена(IV) АТМ с применением платинового электрода становится невозможным.

Известно, что при амперометрическом титровании широко применяется графитовый электрод. В отличие от платинового он имеет ряд преимуществ: вследствие перенапряжения водорода создается возможность работы в отрицательной области потенциалов, отсутствуют адсорбционные процессы, увеличивается чувствительность определения и т.д.

Вольт-амперные кривые АТМ и селена(IV), полученные на графитовом электроде, представлены на рис. 3 и 4.

Таким образом, амперометрическое титрование селена(IV) АТМ может быть проведено двумя вариантами: 1) $E = \text{const} = -0,3 \text{ В}$, по току восстановления селена(IV); 2) $E = \text{const} = +1,2 \text{ В}$, используя анодный ток АТМ (соответственно _ — или _ / — образные кривые титрования).

Титрование селена(IV) АТМ проводили в широком интервале кислотности по серной (1 M - 6 M) или соляной (1 M - 5 M) кислотам. В дальнейшем титрование проводили при средних значениях концентраций кислот, а именно, 2 M . Перегиб на кривых амперометрического титрования соответствует мольному отношению $\text{Se(IV)} : \text{АТМ} = 1 : 4$, что подтверждает данные потенциометрического титрования.

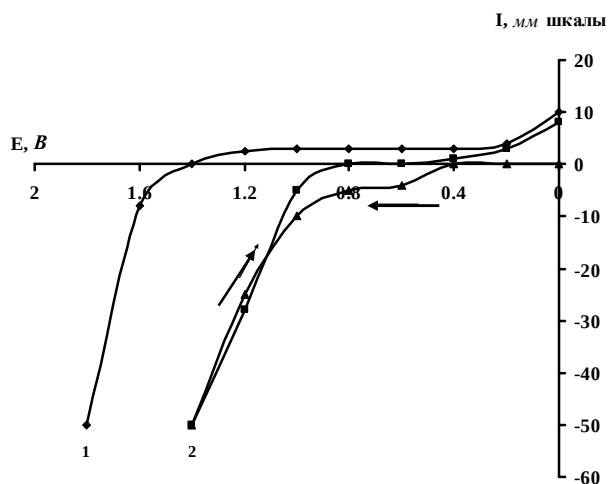


Рис. 3. Вольт-амперные кривые (графитовый электрод): 1) фон 2 M HCl , 2) 0,3 $\text{мл } 1 \cdot 10^{-1} M$ АТМ на фоне 2 M HCl .

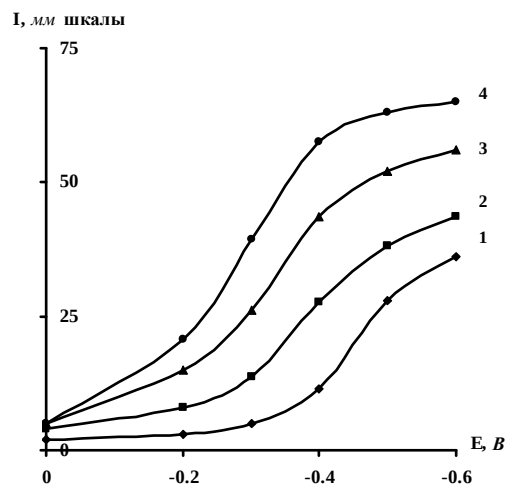


Рис. 4. Вольт-амперные кривые (графитовый электрод): 1) фон 2 М НСl, 2), 3), 4) – 0,2; 0,4; 0,6 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М Se(IV) фоне 2 М НСl.

Для определения интервала концентраций селена(IV), подчиняющихся основному закону амперометрии, проводили титрование его различных количеств (табл. 1).

Таблица 1

Подчиняемость основному закону амперометрии

Среда	E, B	Интервал определяемых концентраций селена(IV)
2,0 М НСl	-0,6	$2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5}$
	+1,2	$2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$
2,0 М H ₂ SO ₄	-0,6	$2 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-5}$
	+1,2	$4 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-5}$

Полученные данные подвергнуты математической обработке и представлены в табл. 2.

Таблица 2

Правильность результатов анализа ($n = 5$; $P = 0,95$; $V = 25,0$ мл; $t_{\alpha} = 2,78$)

Se, мг/табл.	$\bar{C}$	$S = \sqrt{\frac{\sum(C_i - \bar{C})^2}{n - 1}}$	$S_r = \frac{S}{\bar{C}} \cdot 100\%$	$S_{\bar{C}} = \frac{S}{\sqrt{n}}$	$\Delta = \frac{t_{\alpha} \cdot S_{\bar{C}}}{\bar{C}} \cdot 100\%$
0,105 0,108 0,110 0,114 0,118	0,111	$5,1 \cdot 10^{-3}$	4,59	0,0023	5,7

Нами разработан метод амперометрического определения селена(IV) в пищевой добавке «Селен-ВЭЛ». С этой целью исследуемый образец обрабатывали смесью азотной и хлорной кислот, после полного растворения добавляли избыток пероксида водорода.

К аликвотной части (10,0 мл) прибавляли 5,0 мл концентрированной серной кислоты, доводили объем дистиллированной водой до 25,0 мл и титровали $1,0 \cdot 10^{-1}$ М раствором АТМ при $E = +1,2$ В (графитовый электрод). При содержании селена 0,10 мг/табл. найдено 0,11 мг/табл. Погрешность определения селена находится в допустимых пределах. Таким образом, аллилтиомочевина может быть предложена в качестве реагента для амперометрического определения органических форм селена.

**ՍԵԼԵՆ(IV)-Ի ԵՎ ԱԼԼԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՑՈՒԹԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԵՎ ՆՐԱ ՈՐՈՇՈՒՄՆ ԱՄՊԵՐՄԵՏՐԱԶՈՓԱԿԱՆ
ՏԻՏՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Շ. Ս. ԶԱՔԱՐՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ

Պոտենցիո- և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է սելեն(IV)-ի փոխազդեցությունը ալլիլթիոմիզանյութի հետ: Բացահայտվել են էլեկտ-րաքիմիական և քիմիական ռեակցիաների ընթացքի օպտիմալ պայմանները, ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները: Մշակվել է «Селен-ВЭЛ» սննդային հավելուկում սելեն(IV)-ի որոշման ամպերաչափական տիտրման եղանակ:

**A STUDY OF THE INTERACTION OF SELENIUM(IV) WITH
ALLYLTHIOUREA AND ITS DETERMINATION BY MEANS
OF AMPEROMETRIC TITRATION METHOD**

**H.H.DARBINYAN, SH.S.ZAQARYAN,
G.N.SHAPOSHNIKOVA and H.G.KHACHATRYAN**

An interaction of selenium(IV) with thiourea has been studied by means of potentiometry and amperometric titration methods. Optimal parameters for carrying electrode and chemical reactions have been revealed on the hydrochloric and sulfuric acids' backgrounds. Amperometric titration method has been applied for determination of selenium(IV) micro-quantities in the «Селен-ВЭЛ» food additive.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Meija J., Montes-Bayon M.* // Anal. Chem., 2002, v. 74, №22, p. 5837. РЖХ 04.05-19Г.191.
- [2] *Васильева Л.А., Гринштейн И.Л.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Экоаналитика», СПб, 2003, с. 310. РЖХ 04.08-19Г.189.
- [3] *Ганеев А.А., Иваненко Н.Б., Яковлева Е.М.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции «Экоаналитика», СПб, 2003, с. 314. РЖХ 04.08-19Г.192.

- [4] *Ипполитова В.П., Машкова И.А.* // Медицина труда и промышленная экология, 2003, №12, с.36. РЖХ 04.10-19Г.191.
- [5] *Рубинская Т.Б.* // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции, Томск, 2002, с. 153. РЖХ 04.03-19Г.131.
- [6] *Малахова Н.А., Шалыгина Ж.А., Стожко Н.Ю.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции “Экоаналитика”, СПб, 2003, с. 239. РЖХ 04.08-19Г.128.
- [7] *Фунтиков В.А., Румянцева В.А.* // Тезисы докладов V Всероссийской конференции “Экоаналитика”, СПб, 2003, с.355. РЖХ 04.09-19Г.144.
- [8] *Рубинская Т.Б., Кулагин Е.М., Ковалева С.В.* // Патент 22234820, Россия МПК⁷ д 01 №27/48. Томский государственный педагогический университет. РЖХ 04.10-19Г.149П.
- [9] *Рубинская Т.Б.* // Тезисы докладов II Всероссийской научной конференции, Томск, 2002, с. 153. РЖХ 04.03-19Г.131.
- [10] *Закарян Ш.С., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Хим. ж. Армении, 2003, т. 56, №1-2, с. 52.
- [11] *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., Изд. АН СССР, 1962, с. 142.