

УДК 543.3 : 543.422.7 + 546.23

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ РЕДОКС - ОПРЕДЕЛЕНИЕ Se (IV) В НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОДАХ

Е.В.Шляпунова, О.В.Кирюшкина, Г.М.Сергеев
Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского
Химический факультет
603950, ГСП-20, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23.
Shlena@bk.ru

Поступила в редакцию 13 декабря 2006 г.

Для экстракционно-фотометрического редокс-определения Se (IV) в некоторых питьевых минеральных водах предлагается использовать каталитическую двухфазную окислительно-восстановительную реакцию с участием гексахлоридного комплекса сурьмы (V). Методика отличается низким пределом обнаружения ($5 \cdot 10^{-5}$ мг/л), хорошей избирательностью и воспроизводимостью. Относительная погрешность анализа не превышает 20 %.

Ключевые слова: Селен (IV), редокс-определение, экстракционная фотометрия, минеральная вода.

Шляпунова Елена Валерьевна – аспирант химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: вещественный анализ питьевых вод.

Кирюшкина Ольга Владимировна – выпускница химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: анализ питьевых вод методом экстракционной редокс – фотометрии.

Сергеев Геннадий Михайлович – д.х.н., доцент, профессор кафедры аналитической химии химического факультета Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского.

Область научных интересов: вещественный анализ объектов окружающей среды. Автор около 140 публикаций.

Баланс селена в окружающей среде определяется природными геохимическими и, в меньшей степени, антропогенными факторами [1]. В природных водах селен может находиться в степенях окисления - 2, 0, +4 и +6 [2]. Преобладание той или иной формы селена зависит от степени минерализации вод, окислительно-восстановительного потенциала, pH, содержания железа, серы и органических веществ. Концентрация селена, обладающего как биогенными, так и токсичными свойствами, в питьевых водах регламентируется на уровне 0,01 мг/л [3].

В большинстве способов определения селена аналитически активной формой является Se (IV). Для контроля последнего в объектах окружающей среды чаще всего используют высокочувствительные и селективные методы анализа (с пределами обнаружения, мг/л): атомно-абсорбционную спектроскопию ($1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-4}$) [4, 5]; высокоэффективную жидкостную хроматографию с масс-спектрометрическим окончанием ($n \cdot 10^{-6}$) [6, 7]; инверсионную вольтамперометрию ($n \cdot 10^{-5}$ - $n \cdot 10^{-4}$) [8 - 13]; кинетические и спектрофотометрические ($n \cdot 10^{-4}$ - $n \cdot 10^{-3}$) [14 - 19]. За последние 10 лет опубликовано сравнительно небольшое число работ, посвященных определению селена в питьевых минеральных водах, главным образом, методом

инверсионной вольтамперометрии [8, 10, 11, 13]. Вместе с тем, в повседневной практике аналитических лабораторий наиболее востребованными остаются спектрофотометрические методы. Поэтому необходимо совершенствование методик такого способа анализа в направлении повышения их чувствительности.

Настоящая работа посвящена определению низких содержаний селена (IV) в некоторых минеральных водах различного солевого состава экстракционно-фотометрическим методом на основе взаимодействия Se (IV) с гексахлоридным комплексом сурьмы (V).

Экспериментальная часть

В качестве реагента применяли $1 \cdot 10^{-5}$ М толуольный раствор ионного ассоциата $[K\Phi SbCl_6]$. Ионный ассоциат получали, используя металлическую сурьму «ос. ч.», нитрит натрия «х. ч.», основной краситель кристаллический фиолетовый «ч. д. а.», очищенный перекристаллизацией, растворы концентрированной H_2SO_4 и 6 М HCl (реактивы «ос. ч.»). 10 мл стандартного раствора (1 мг/мл) сурьмы (III) помещали в делительную воронку, добавляли 1 мл 10 %-ного раствора $NaNO_2$ и перемешивали 2 мин. Затем для разрушения избытка окислителя вводили 0,5 мл насыщенного раствора мочевины. Далее приливали 20 мл бидистиллированной воды и 3 мл 0,2 %-ного раствора кристаллического фиолетового. Окрашенный ионный ассоциат $[K\Phi SbCl_6]$ извлекали тремя порциями (10 мл) толуола «х. ч.» С целью уменьшения изменения оптической плотности органической фазы (вследствие недостаточной гидролитической устойчивости $[K\Phi SbCl_6]$) толуольный раствор последнего промывали ацетатно-аммиачным буферным раствором с pH 6.

Стандартные растворы Se (IV) готовили по известной методике [20], используя элементный селен, конц. HCl и HNO_3 марки «ос. ч.»

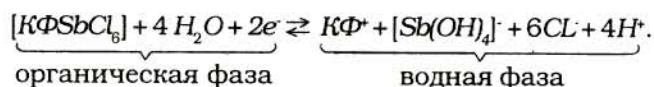
Опыты по взаимодействию $[K\Phi SbCl_6]$ с Se (IV) осуществляли в пробирках (170 x 17 мм) с притертыми пробками. В пробирки помещали одинаковые объемы (3 мл) толуольного раствора ионного ассоциата, стандартного раствора или анализируемой минеральной воды, а также ацетатно-аммиачный буферный раствор с pH 6. Перемешивание содержимого пробирок осуществляли на вибросмесителе со скоростью 180 - 200 колебаний в минуту в течение фиксированного времени (20 мин). После расслоения фаз измеряли оптическую плотность органического слоя на спектрофотометре СФ-46 в кювете с толщиной слоя 1 см

при длине волны $\lambda = 615$ нм. Молярный коэффициент светопоглощения толуольного раствора ионного ассоциата равен $(8,4 \pm 0,4) \cdot 10^4$ моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ·л. В контрольном опыте раствор аналита заменяли на «холостую» пробу. Эксперимент включал одновременное проведение опытов как с анализируемыми образцами, так и с «холостой» пробой. Для определения Se (IV) в минеральных водах с содержанием солей больше 2 - 3 г/л («Горьковская-2», «Ветлужская», «Боржоми») пробоподготовка заключалась в разбавлении аликвотной части образца (20 - 30 мл) в 5 - 10 раз бидистиллированной водой. С полученным таким образом раствором аналита выполняли все процедуры, предусмотренные вышеуказанной методикой анализа.

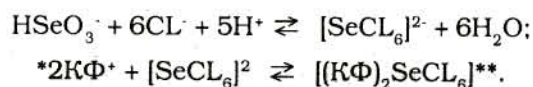
Результаты и их обсуждение

Схема взаимодействий в редокс - системе: Se(VI)/Se(IV) - Sb(V)/Sb(III) на основании полученных нами и литературных данных [21, 22] может быть представлена следующим образом:

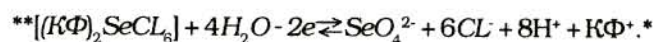
1. Восстановление реагента в двухфазной системе:



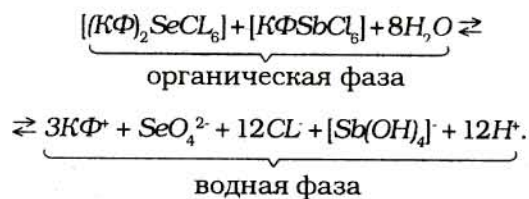
2. Реакции образования комплекса и ионной пары аналита в водной фазе:



3. Реакция окисления ионной пары аналита в органической фазе и на поверхности раздела фаз:



4. Суммарный процесс:



(* - ** - * замкнутый каталитический цикл)

В принятых условиях эксперимента наблюдается уменьшение оптической плотности фотометрируемых экстрактов пропорционально увеличению концентрации Se (IV). Катион кристаллического фиолетового ($K\Phi^+$) аналогично катиону четвертичного аммониевого основания [23] выполняет роль межфазного катализатора, перенося

субстрат ($[\text{SeCl}_6]^{2-}$) в органическую фазу. Общая концентрация кристаллического фиолетового в двухфазной системе остается неизменной. Подтверждением указанных взаимодействий являются данные, свидетельствующие о том, что изменение форм нахождения селена (IV) в растворах различной кислотности ($\text{pH} = 2 - 10$): H_2SeO_3 , HSeO_3^- и SeO_3^{2-} не оказывает влияния на выход продуктов реакции (4). Кроме этого, достигнутый предел обнаружения ($5 \cdot 10^{-5}$ мг/л) характерен для каталитических процессов [24].

Для того, чтобы воспользоваться способами графической и математической обработки результатов измерений в широком диапазоне определяемых содержаний ($1 \cdot 10^{-4} - 5$ мг/л) селена (IV) использовали билогарифмические координаты. Градуировочное уравнение (коэффициент корреляции 0,97) имеет вид:

$$\lg \alpha_{\text{асс.}} = -(9,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2} \cdot \text{pC} - (1,20 \pm 0,05) \cdot 10^{-1},$$

где $\alpha_{\text{асс.}} = \Delta A / A_0$ представляет собой долю ионного ассоциата, вступившего в редокс-реакцию (4); $\Delta A = A_0 - A_{\text{асс.}}$ - разность оптических плотностей «холостой» пробы и исследуемых растворов ионного ассоциата; C - концентрация Se (IV), мг/л. Оптическая плотность органического слоя контроля, измеренная относительно толуольного раствора реагента, не принимавшего участия в распределении между двумя фазами: $\Delta A_{\text{о(фон)}}$ = $0,025 \pm 0,005$ ($n = 10$; $P = 0,95$).

Предел обнаружения (3 σ -критерий) и нижнюю границу определяемых концентраций ($S_r = 0,33$) рассчитывали по известным рекомендациям [25]. Не мешают сульфаты, хлориды, нитраты,

карбонаты щелочных и щелочноземельных металлов при их содержании меньше 2 – 3 г/л. Мешающее действие оказывают йодид-ионы. Если концентрация последних превышает 10^{-2} мг/л необходимо перевести йодиды в элементный йод предварительным нагреванием анализируемого образца (20 – 30 мл) на водяной бане в течение 30 – 40 мин, избегая потери конденсата.

Таблица 1

Использование способа "варьирования навески" для расчета содержания (мг/л) селена (IV) в минеральной воде «Боржом» ($n = 5$; $P = 0,95$)

Кратность разбавления, K	Содержание* селена (IV)	S_r
10	$(1,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,11
20	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	0,13
50	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	0,13
100	$(1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	0,09

* - с учетом величин K

Проводили анализ 5 – 7 образцов нескольких партий каждой минеральной воды. Проверка по F-критерию Фишера и t-критерию Стьюдента не выявила различий в содержании Se (IV), которое могло быть обусловлено материалом тары или временем выпуска торговой продукции. Правильность определений оценивали способами «варьирования навески» (табл. 1) и «добавок» (табл. 2), сравнивая результаты с данными, полученными методом абсолютной градуировки. Приведенные величины свидетельствуют об отсутствии значимой (по сравнению со случайной) систематической погрешности.

Таблица 2

Проверка правильности определения (мг/л) селена (IV) в минеральной воде «Боржом» методом добавок ($n = 5$; $P = 0,95$)

Найдено C_x	Добавлено $C_{\text{доб.}}$	Определена сумма $C_{\text{общ.}}$	Разность $C_{\text{общ.}} - C_x = C_{\text{доб.}}$	S_r
$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0,18
	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$(3,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$	0,13
	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$(3,9 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$	$(4,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	0,15

В табл. 3 представлены результаты экстракционно-фотометрического редокс-определения Se (IV) в некоторых минеральных водах. В питьевой воде централизованного водоснабжения г. Нижнего Новгорода концентрация искомого аналита составляет $(2 - 4) \cdot 10^{-4}$ мг/л, что практически соответствует результатам анализа большинства минеральных вод Нижегородской области и столовой природной воды «Я» (Владимирская обл.). Приведенные величины отве-

чают «фоновому» содержанию для селенодефицитных регионов России. Вместе с тем, в лечебно-столовой минеральной воде «Ветлужская», которая характеризуется высокой концентрацией сульфатов (по данным изготовителя 1 – 2 г/л), также как и в некоторых минеральных водах Грузии, отмечено повышенное содержание селена (IV). В первой из вышеперечисленных вод высокая концентрация селена может быть связана с наличием серосодержащих минералов

[1]. Селенит-ионы с большей величиной редокс-потенциала по сравнению с аналогичной формой серы [21] не полностью окисляются в условиях формирования подземных вод. Некоторые источники минеральных вод Грузии располо-

жены вблизи месторождений нефти, содержащих серу. По-видимому, по этой причине в питьевых водах «Боржоми» и «Боржоми родники» содержание селена (IV) находится в пределах $2 \cdot 10^{-2}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ мг/л.

Таблица 3

Результаты определения Se (IV) в некоторых минеральных водах (n=5; P=0,95)

Минеральная вода (товаропроизводитель)	Содержание Se (IV) (среднее значение), мг/л
«Дивеевская» (ЗАО «Дивеевская вода», Нижегородск. обл.)	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
«Сарово» (ОАО «МВ&Н», Нижегородск. обл., г. Сарово, скв. № 2, № 5)	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-4}$
«Горьковская 2» (санат. им. ВЦСПС, Нижегородск. обл.)	$(6,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$
«Ветлужская» (ЗАО «Ветлужская минеральная вода», г. Ветлуга, Нижегородск. обл., скв. № 2.)	$(7,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
«Я» (ООО «Выбор-С», Владимирск. обл., г. Вязники, скв. 79943)	$(3,8 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
«Боржоми родники» (компания «GG&M WCo. N.Y.», Грузия, г. Боржоми, источник Даба)	$(1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
«Боржоми» (компания «GG&M WCo. N.Y.», Грузия, г. Боржоми, скв. № 59, 41)	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$

Выводы

1. Предложена схема взаимодействий в двухфазной редокс-системе: Se(VI)/Se(IV) - Sb(V)/Sb(III). В качестве реагента использован ионный ассоциат $[K_2F_9SbCl_6]$. Установлены оптимальные условия формирования аналитического сигнала в результате окислительно-восстановительных процессов, в которых катион кристаллического фиолетового

выполняет роль межфазного катализатора.

2. Рекомендуются методика экстракционно-фотометрического редокс-определения Se (IV) в некоторых минеральных водах, отличающаяся от общепринятых фотометрических способов низким пределом обнаружения ($5 \cdot 10^{-5}$ мг/л), достаточной избирательностью и точностью. Относительная погрешность анализа не превышает 20%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Conde J.E. Selenium concentrations in natural and environmental waters / J.E.Conde, A.M.Sanz // Chem. Rev. 1997. V. 97, № 6. P. 1979 - 2003.
2. Гарифзянов А.Р. Аналитический контроль содержания селена в природных водах: обзор / А.Р.Гарифзянов, Г.К.Будников, В.Ф.Торопова, Д.Ф.Гайнутдинова // Завод. лаб.: Диагност. матер. 2001. Т. 67, № 1. С. 3 - 15.
3. СанПиН 2.1.4.1074-01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. - М.: Минздрав России, 2002. 32 с.
4. Gallignani M. Sequential determination of Se (IV) and Se (VI) by low injection - hydride generations - atomic absorption spectrometry with HCl/HBr microwave aided pre-reduction of Se (VI) to Se (IV) / M.Gallignani, M.Valero, M.R.Brunetto, J.L.Burguera, M.Burguera, Y.Petit de Pena // Talanta. 2000. V.52, № 6. P.1015 - 1024.
5. Stripeikis J. Determination of selenite and selenate in drinking water: a fully automativ on-line separation / preconcentration system coupled to electrothermal atomic spectrometry with permanent chemical modifiers / J.Stripeikis, J.Pedro, A.Bonivardi, M.Tudino // Anal. chim. acta. 2004. V.502, №1. P.99 - 105.
6. Lindemann T. Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony species using HPLC / ICP-MS / T.Lindemann, A.Prange, W.Dannecker, B.Neidhart // Fresenius' J. Anal. Chem. 1999. V.364, № 5. P.462 - 466.
7. Bueno M. Solid-phase extraction for the simultaneous preconcentration of organic (selenocystine) and inorganic (Se^{IV}; Se^{VI}) selenium in natural waters / M.Bueno, M.Potin-Gautier // J. Chromatogr. A. 2002. V.963, №1 - 2. P.185 - 191.
8. Захарова Э.А. Новая методика определения селена в водах методом анодной инверсионной вольтамперометрии / Э.А.Захарова, О.Г.Филичкина, Н.П.Пи-

- кула // Завод. лаб.: Диагност. матер. 1999. Т.65, № 2. С.3 - 6.
9. De Carvalho Leandro M. Redoxspeciation of selenium in water samples by cathodic stripping voltammetry using an automated flow system / M. De Carvalho Leandro, G.Schwedt, G.Heuze, S.Sander // *Analyst*. 1999. V.124, №12. P.1803 - 1809.
10. Рубинская Т.Б. Определение селена (IV) на ртутно-пленочном электроде методом инверсионной вольтамперометрии / Т.Б.Рубинская, С.В.Ковалева, Е.М.Кулагин, В.П.Гладышев // *Журн. аналит. химии*. 2003. Т.58, № 2. С.187 - 192.
11. Стожко Н.Ю. Толстопленочные графитсодержащие электроды для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии / Н.Ю.Стожко, Ж.В.Шалыгина, Н.А.Малахова // *Журн. аналит. химии*. 2004. Т.59, № 4. С.421 - 428.
12. Зайцев Н.К. Определение селена (IV) методом катодной вольтамперометрии с применением ртутно-пленочного электрода, модифицированного медью / Н.К.Зайцев, Е.А.Осипова, Д.М.Федулов, Е.А.Еременко, А.Г.Дедов // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т.61, № 1. С.85 - 91.
13. Стожко Н.Ю. Керамический композиционный электрод для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии / Н.Ю.Стожко, Е.И.Моросанова, Л.И.Колядина, С.В.Фомина // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61, № 2. С.170-178.
14. Гарифзянов А.Р. Новые индикаторные реакции с участием серосодержащих органических соединений при определении селена кинетическим методом / А.Р.Гарифзянов, В.Ф.Торопова, Г.К.Будников, Д.Ф.Гайнутдинова // *Журн. аналит. химии*. 2001. Т. 56, № 5. С. 548 - 551.
15. Safavi A. Spectrofluorimetric kinetic determination of selenium (IV) by flow injection analysis in cationic micellar medium / A.Safavi, M.Mirzaee // *Talanta*. 2000. V.51, № 2. P.225 - 230.
16. Mousavi M.F. Flow injection spectrophotometric determination of trace amounts of selenium / M.F.Mousavi, A.R.Ghiasvand, A.R.lahanshahi // *Talanta*. 1998. V.46, № 5. P.1011 - 1017.
17. Ensafi A.A. Highly sensitive spectrophotometric determination of ultra trace amounts of selenium / A.A.Ensafi, H.R.Mansour, M.K.Soltanie // *Anal. Lett.* 1997. V. 30, №5. P.973 - 984.
18. Москвин Л.Н. Фотометрическое определение микроконцентраций селена в водных средах / Л.Н. Москвин, А.В. Булатов, Е.А.Руденко, Д.В.Новолоцкий, Г.И.Колдобский // *Журн. аналит. химии*. 2006. Т. 61, № 1. С. 29 - 32.
19. Valencia M.C. Speciation of selenium (IV) in natural waters by solid phase spectrophotometry / M.C.Valencia, E.A.Nicolas, L.F.Capitan-Vallvey // *Talanta*. 1999. V.49, №4. P.915 - 921.
20. Лазарев А.И. Справочник химика-аналитика / А.И.Лазарев, И.П.Харламов, П.Я.Яковлев и др. М.: Металлургия, 1976. 184 с.
21. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии / Я.И.Турьян. М.: Химия, 1989. 248 с.
22. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа с применением основных красителей / И.А.Блюм. М.: Наука, 1970. 220с.
23. Юфит С.С. Механизм межфазного катализа / С.С.Юфит М.: Наука, 1984. 264 с.
24. Перес-Бендито Д. Кинетические методы в аналитической химии. / Д.Перес-Бендито, М.Сильва. М.: Мир, 1991. 395 с.
25. Дюерфель К. Статистика в аналитической химии / К.Дюерфель. М.: Мир, 1994. 268 с.

* * * * *

EXTRACTION-PHOTOMETRIC REDOX DETERMINATION OF Se (IV) IN SOME SAMPLES OF MINERAL WATER

E.V.Shljapunova, O.V.Kirjushkina, G.M.Sergeev

Extraction redox photometric method for determination of Se (IV) in range of $(1 \cdot 10^{-4} - 5)$ mg/l in samples of mineral waters has been developed. Hexachlorated complex of stibium (V) was used as a reagent. The threshold of detectability equals to $5 \cdot 10^{-5}$ mg/l. The error does not exceed 20%.

Keywords: Selenium (IV), redox-determination, extraxtion-photometry, mineral water.