

УДК 504.064:54.062

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-343-355

**Е.Н. Иванцов, М.И. Дёгтев, Л.И. Торопов**

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**СЕЛЕН И ОКРУЖАЮЩАЯ СРЕДА, МЕТОДЫ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ**

*Изложены химические и физические свойства селена и его соединений, в частности Se (IV). Показана возможность и необходимость наличия селена в живых организмах, включая человека, в растениях и окружающей природной среде. Рассмотрены различные схемы и методы определения селена (IV), из которых наиболее представительными являются флуориметрические, экстракционно-фотометрические и титриметрические. Из анализа приведенных данных возникает необходимость в исследованиях по экстракции Se (IV) и его соединений в расслаивающихся водных системах без органического растворителя для последующего его определения любым инструментальным методом.*

**Ключевые слова:** селен; окружающая среда; химические свойства; органические реагенты; определение; флуориметрия; экстракционная фотометрия.

**SELENIUM AND THE ENVIRONMENT, THE METHODS OF ITS SEPARATIONS  
AND DETERMINATIONS****E.N. Ivantsov, M.I. Degtev, L.I. Toropov**

Perm State University. Perm, Russia

*The chemical and physical properties of selenium and its compounds, in particular Se (IV), are described. The possibility and necessity of the presence of selenium in living organisms, including humans, in plants and in the natural environment is shown. Various schemes and methods for the determination of selenium (IV) are considered, the most representative of which are fluorimetric, extraction-photometric and titrimetric. From the analysis of the data presented, it becomes necessary to study the extraction of Se (IV) and its compounds in stratified aqueous systems without an organic solvent for subsequent determination by any instrumental method.*

**Keywords:** Selenium; Environment; Chemical properties; Organic reagents; Determination; Fluorimetry; Extraction photometry.

Селен обнаружен в составе многих растений и животных, почвах, в которых его содержание составляет миллионные доли процента. Известны зоны (биогеохимические провинции), где содержание селена в почвах достигает тысячных долей процента. На таких почвах поселяются растения, например некоторые виды астрагалов, накапливающие значительные количества селена (до десятых долей процента).

В селеновых биогеохимических провинциях селен вытесняет серу из многих органических соединений, содержащихся в растительном организме. У растений семейства крестоцветных селен вытесняет серу из эфирных масел; у астрагалов и других растений из семейства бобовых он заменяет серу в аминокислотах: цистине, цистине и метионине. В зернах злаков селен входит в состав резервных белков [1, 2].

У животных селен накапливается в печени, почках, селезенке, сердце. Селен образует соединения с белками крови (альбумином, глобулинами, гемоглобином) и молока (казеином, альбумином, глобулином). Введенный в организм в виде селеновокислого натрия селен выделяется кишечником, почками, а также с желчью и молоком. В виде летучих соединений, поглощаемых серной кислотой, селен частично выделяется легкими.

Во многих зонах США сельскохозяйственные животные, поедающие растительные корма, богатые селеном, заболевают щелочной болезнью. При этом эндемическом заболевании развивается малокровие, нарушается обмен серы, сопровождающийся разрушением белков – кератинов, входящих в состав роговых образований. Это приводит к выпадению волос, размягчению копыт и рогов, у птиц – к

выпадению перьев. Вместе с тем хорошо известно, что селенит натрия  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  может быть очень полезным в ветеринарии и животноводстве [2]. Микродозы этой соли избавляли цыплят от экссудативного диатеза, а в опытах с крысами эта соль оказалась эффективным профилактическим средством против указанной болезни.

Не менее важен и такой факт: недостаток селена в организме вызывает те же изменения, что и недостаток витамина Е. В 1952 г физиком Г.А. Абдуллаевым было отмечено, что спектральные чувствительности человеческого глаза и элементного селена, применяемого в фотоэлементах, практически совпадают. В связи с этим можно было предположить, что селен в живом организме принимает участие в преобразовании световой энергии в электрическую, а точнее – в энергию электрического потенциала сетчатки глаза. Долгое время эта гипотеза оставалась только лишь предположением, а в 70-е гг медики обнаружили селен в глазной сетчатке. У человека его содержание оказалось на уровне 7 мкг, в то время как у орла в 100 с лишним раз больше – 780 мкг. Позднее в опытах с кроликами была установлена прямая зависимость между остротой зрения и содержанием селена в глазах [3].

Кроме этого выявлено влияние селена на многие ферментативные реакции и защитные свойства некоторых его соединений при лучевом поражении. Потребность человека и животных в селене – 50–100 мкг на килограмм рациона [3]. Если указанные значения превышены, то селен замедляет окислительно-восстановительные реакции в организме, нарушает синтез незаменимой аминокислоты метионина, недостаток которой приводит к

тяжелым функциональным расстройствам. Вредное действие на организм повышенного содержания в пище селена связано с угнетением тканевого дыхания и инактивированием некоторых окислительных ферментов, например сукцинодегидразы [2].

В то же время стоит отметить, что селен и его соединения – ядовитые вещества, действующие негативно на организм человека. Незначительные количества селена и его производных вызывают раздражение дыхательных путей, насморк, головную боль. При попадании на кожу соединения селена дают воспаление и сыпь. Селенистая кислота при попадании в организм вызывает рвоту, судороги, возможен паралич нервной системы. Галогениды селена вызывают удушье и расстройство сердечной деятельности. Наиболее ядовитыми являются селенистый водород, диоксид селена, его галогениды и соединения с тяжелыми металлами. Если предельно допустимая концентрация аморфного селена в воздухе рабочих помещений установлена  $2 \text{ мг/м}^3$ , то для большинства его соединений она понижена до  $0,2 \text{ мг/м}^3$  в пересчете на селен. Предельно допустимая концентрация диоксида селена –  $0,0003 \text{ мг/л}$ . Первым признаком отравления селеном является чесночный запах выдыхаемого воздуха. В таком случае необходимо срочно принять аскорбиновую кислоту, сделать внутривенное вливание раствора гипосульфита натрия или сыворотки с глюкозой.

#### Методы определения селена

##### в растительных и животных организмах

В биологических образцах селен определяют фотометрическим или флуориметрическим методом с применением следующих реагентов:

3,3'-диаминобензидин, 2,3-диаминонафталин, а также о-фени-лендиамин [1,2,4]. Наиболее чувствительным и селективным из этих реагентов является 2,3-диаминонафталин, который позволяет проводить определение селена без отделения мешающих катионов металлов. Не мешают определению селена с 2,3-диаминонафталином (в присутствии 5 мл 0,04 М раствора комплексона III и 1 мл 0,02 М  $\text{KMnO}_4$ )  $100 \text{ мкг Cu}^{2+}$ ,  $250 \text{ мкг V}^{4+}$ ,  $14 \text{ мг Fe}^{3+}$  [2]. Возможно титриметрическое йодометрическое определение селена после сжигания образцов в токе кислорода в специальном аппарате. При анализе возможно титриметрическое определение селена в нейтральном растворе в виде селенита серебра.

#### Флуориметрическое определение селена с 3,3'-диаминобензидином

1 г пробы помещают в химический стакан, смачивают небольшим количеством воды и добавляют 10 мл концентрированной  $\text{HNO}_3$  и 5 мл  $\text{HClO}_4$  (для навески 1 г) или 3 мл  $\text{HNO}_3$  и 3 мл  $\text{HClO}_4$  (для навески 0,1–0,2 г). Химический стакан закрывают часовым стеклом и нагревают на плитке. Если после полного удаления  $\text{HNO}_3$  и появления паров  $\text{HClO}_4$  проба разложилась не полностью, добавляют еще 1–2 мл  $\text{HNO}_3$  и снова выпаривают раствор до паров  $\text{HClO}_4$ . При этом нельзя выпаривать досуха, так как неизбежны потери селена. После полного разложения пробы (раствор становится бесцветным) в стакан добавляют немного воды и снова выпаривают до паров  $\text{HClO}_4$  (для удаления следов  $\text{HNO}_3$ ). В стакан добавляют 10–15 мл воды и кипятят раствор 1–2 мин. После охлаждения выпавший осадок отфильтровывают через фильтр с синей лентой, промы-

вают небольшими порциями разбавленной HCl, а затем водой. К фильтрату (~ 30 мл) добавляют концентрированную HCl до концентрации 6,0 моль/л, 2 мл раствора соединения мышьяка (1 мг/мл) и 1 г твердого гипофосфита натрия. Раствор медленно нагревают на плитке до появления темного осадка элементного мышьяка. Раствор с выпавшим осадком кипятят 2–5 мин до коагуляции осадка; через 1–2 ч осадок отфильтровывают и промывают сначала разбавленной HCl, а затем водой. Фильтр с осадком переносят в стакан, где проводилось осаждение, и добавляют 10–15 мл разбавленной HNO<sub>3</sub> (1:1). Раствор вместе с фильтром кипятят 2–5 мин, охлаждают и отфильтровывают от волокон фильтра в мерную колбу емкостью 50 мл.

Аликвотную порцию раствора помещают в колбу емкостью 100 мл, добавляют 3 мл HClO<sub>4</sub> и выпаривают раствор до паров хлорной кислоты. Затем флуориметрически определяют селен с 3,3'-диаминобензидином, экстрагируя комплекс селена 5 мл толуола.

Метод применим для определения селена в образцах грибов, растений, почв и дает хорошо воспроизводимые результаты. Высокая чувствительность флуориметрического метода дает возможность определять селен из небольших навесок (0,020–0,300 г) с достаточно высокой точностью. Флуориметр-абсорбциометр ФАС-2 позволяет измерять флуоресценцию растворов, содержащих 0,1 мкг селена и более с относительной ошибкой ± 25 %.

#### **Флуориметрическое определение селена в растениях с 2,3-диаминонафталином**

Навеску (1,0000 г) растительного материала, высушенного при 40 °С и измельченного,

помещают в стаканчики из боросиликатного стекла размером 16x2 см, приливают по 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub>, вставляют в каждый воздушный холодильник 12x1,6 см и выдерживают в течение 3–6 ч. После этого стаканчики ставят на плитку и осторожно нагревают до 60 °С. Добавляют 2 мл 72 %-ной HClO<sub>4</sub> через воздушный холодильник, который затем убирают, а раствор нагревают до паров хлорной кислоты и кипятят 15 мин. 1 г такого образца разрушают в течение 3 ч, добавляют 2 мл воды и стаканчик помещают на водяную баню на 1 ч, приливают 2 мл 10 %-ной HCl и выдерживают на кипящей водяной бане 5 мин для полного перехода Se<sup>6+</sup> в Se<sup>4+</sup>.

К остывшему раствору добавляют 2 мл 0,04 М раствора комплексона III, 1 каплю 0,02 %-ного водного раствора индикатора крезол-красного и раствором 7 моль/л NH<sub>4</sub>OH доводят до pH 1. Раствор разбавляют до 50 мл 0,1 моль/л HCl и вводят 5 мл 0,1 %-ного очищенного водного раствора 2,3-диаминонафталина. Стаканчик помещают на водяную баню и выдерживают при 50 °С 20 мин. После охлаждения раствор переносят количественно в делительную воронку, приливают 10 мл циклогексана и содержимое воронки встряхивают 1 мин. Экстракт циклогексана промывают 2 раза по 25 мл 0,1 моль/л HCl, органическую фазу центрифугируют 2 мин и измеряют флуоресценцию при облучении образца.

При определении селена в биологических объектах весьма важным является способ разложения образца. При обработке органических материалов следует учитывать возможность потерь селена вследствие его восстановления. Имеются данные о потерях селена во время просушивания травы при 50–60 °С в течение

48 ч [5]. Чтобы избежать таких потерь селена, необходимо при разложении создавать оптимальные условия для окислительно-восстановительной реакции.

Методом определения, который не требует полного разложения образца, является нейтронно-активационный метод, широко применяемый для определения малых содержаний селена в биологических материалах.

Известно, что пробы с большим количеством органических веществ трудно поддаются кислотному разложению. Так, при действии на растения смеси концентрированных  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , разложение протекает медленно, поэтому требуется нагревание до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ , что приводит к потерям селена. Смесь концентрированной  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  (3:1) или (4:1) позволяет быстро разрушить растительные материалы, органические вещества, ткани и пр. Такая смесь кислот является оптимальной для разложения органических материалов. При микроопределении селена в органических соединениях (в 5–30 мкг вещества) Ф. Файгль использовал окислительное разложение образца горячей концентрированной  $\text{HClO}_4$ . Иногда применяют тройную смесь концентрированных кислот —  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ . Известен метод разложения органического вещества концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в присутствии  $\text{KClO}_4$ . Кроме того, для разложения органических веществ успешно используют метод сжигания в закрытой бомбе, в колбе Шёнигера или в колбе, наполненной кислородом, а также в токе кислорода в специальном аппарате [6].

Сравнение методов кислотного разложения ( $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ ) и сжигания в колбе с кислородом было проведено Уоткинсоном. Потери селена во время сжигания составляли  $\approx 2\%$ .

Результаты опытов с применением различных методов разложения образцов (сжигание в колбе с кислородом и кислотное разложение) удовлетворительно совпадают. Необходимо отметить, что в случае применения метода сжигания в колбе с кислородом значительно затрудняется дальнейшее флуориметрическое определение селена. По-видимому, сильно завышенные невоспроизводимые результаты получаются из-за флуоресценции несгоревших органических частиц. Для проведения флуориметрического определения селена в этом случае требуется дополнительная экстракция цинк-дителиолом.

Для разложения образцов предложена смесь  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$  с  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Эта смесь, обладая сильными окислительными свойствами, имеет сравнительно низкую температуру кипения. При нагревании с этой смесью 5 г образца окисление протекает в течение 1 ч 30 мин, причем температура смеси обычно не превышает  $132\text{--}140\text{ }^\circ\text{C}$ . Разложение образца в этом случае проводят в колбе Кьельдаля с обратным холодильником [6].

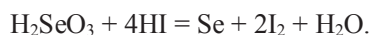
Для обнаружения и определения малых количеств селена в растениях, органах животных и других биологических материалах Робинсоном был предложен метод, основанный на выделении селена из анализируемого объекта путем перегонки с бромистоводородной кислотой и бромом, с последующим осаждением селена из дистиллята гидроксиламином, и определении выделенного таким способом селена весовым (при количествах  $> 0,5\text{ мг}$ ) или колориметрическим ( $\sim 0,01\text{ мг}$ ) методами.

Исследованиями Н.С. Полуэктова установлено, что предельное количество селена, открываемое колориметрическим методом (по

Робинсону), лежит в интервале 0,02–0,03 мг, что не позволяет определять малые содержания селена (< 20 мкг). В связи с этим Н.С. Полуэктов разработал более чувствительный микрометод определения селена в образцах биологического происхождения.

#### **Йодометрическое микроопределение селена в растворах селенистой кислоты**

Селенистая кислота в кислом растворе выделяет йод из йодистоводородной кислоты, одновременно восстанавливаясь до элементарного селена, при этом выделившийся йод может быть оттитрован гипосульфитом:



Впервые эту реакцию для макрообъемного определения селена предложили в 1893 г. Мутман и Шефер. На наш взгляд главный источник ошибок метода заключается в том, что выпадающий в осадок селен адсорбирует йод, поэтому расход гипосульфита всегда меньше теоретического и тем меньше, чем больше определяется селена. К этому добавляется ошибка, возникающая вследствие трудности определения конца титрования, так как выделяющийся при реакции селен остается во взвешенном состоянии в жидкости в виде темно-фиолетового осадка. В опытах Н.С. Полуэктова к 2 мл испытуемого нейтрального или слабокислого раствора добавляли 0,5 мл 25 %-ной хлороводородной кислоты, 1 мл 5 % раствора йодистого калия и 2 капли раствора крахмала в качестве индикатора. Выделившийся йод сразу же титровали 0,005 М раствором гипосульфита из микробюретки. Титрование проводили до исчезающей розовой окраски раствора, обусловленной образовавшимся во время реакции коллоидновзвешен-

ным селеном. В испытуемых растворах количество селена варьировалось от 1 до 200 г с различными интервалами. Такой вариант позволил определить абсолютное количество селена с относительной ошибкой  $\pm 5\%$ .

#### **Определение селена после выделения перегонкой с бромистоводородной кислотой**

При перегонке с бромистоводородной кислотой селен переходит вместе с большим количеством кислоты в приемник и поэтому предварительно выделяется в виде элементарного. Полученный элементарный селен необходимо перед определением перевести в селенистую кислоту, что легко достигается обработкой его раствором брома в бромистоводородной кислоте. Избыток брома легко удаляется добавлением фенола, связывающего его в трибромфенол.

Определение проводят по следующей схеме: дистиллят, полученный при выделении селена перегонкой и содержащий обычно, наряду с бромистоводородной кислотой, свободный бром, обесцвечивают, пропуская ток сернистого газа, добавляют 0,1–0,5 г солянокислого гидросиламина и нагревают на водяной бане в течение получаса. На следующий день осадок центрифугируют, промывают 2–3 раза и обрабатывают двумя каплями раствора брома в концентрированной бромистоводородной кислоте. После перемешивания добавляют 2 мл воды, 0,5 мл 25 %-ной HCl, 4 капли 5 %-ного раствора фенола до обесцвечивания жидкости, 1 мл 5% раствора йодистого калия и 2 капли раствора крахмала. Выделившийся йод титруют раствором гипосульфита из микробюретки. Отметим, что контрольный опыт необходимо проводить в отсутствие селена.

### Определение селена в биологическом материале

Для выделения селена из органов животных и растений проводят разрушение материала действием пероксида водорода и азотной кислоты при нагревании на водяной бане. Высушенную массу сжигают в присутствии нитрата магния. Озоление таким способом сопряжено с возможными потерями селена, которые можно уменьшить, если, во-первых, сократить время разрушения материала азотной кислотой, что достигается нагреванием, а, во-вторых, добавлять едкий калий до щелочной реакции после разложения азотной кислотой перед сжиганием. С учетом указанных изменений подготовку образца к анализу производят следующим образом: от 1 до 10 г образца помещают в фарфоровую чашку диаметром 5–8 см, тщательно измельчают ножницами, добавляют 30 %-ный пероксид водорода и через некоторое время, когда прекратится вспенивание, прибавляют насыщенный раствор нитрата магния, концентрированную азотную кислоту и нагревают на плитке.

Необходимые реактивы для этого берут в следующих количествах (на каждый грамм материала):

$\text{H}_2\text{O}_2$ – 30 %-ный	— 0,20 мл;
$\text{HNO}_3$ – концентрированная	— 0,30 мл;
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ – насыщ. раствор	— 0,25 мл.

При нагревании ткань разрушается, растворяясь в жидкости. К концу разрушения в фарфоровую чашку добавляют еще 0,2–0,5 мл пе-

роксида водорода и выпаривают до получения густого сиропа. При помешивании добавляют по каплям концентрированный раствор едкого калия (10 г КОН в 30 мл воды) до щелочной реакции раствора, что контролируется по изменению окраски смеси из желтой в темно-желтую или коричневую. Как правило, требуется 0,2–0,3 мл щелочи на каждый грамм взятого материала. Массу в чашке высушивают и смесь озоляют в муфельной печи. Полученная зола переводится в дистилляционную колбу (емкостью 100 мл) аппарата для отгонки селена и растворяется в нескольких мл концентрированной ( $d = 1,45$ ) бромистоводородной кислоты. Всего  $\text{HBr}$  расходуется 10–16 мл. В дистилляционную колбу добавляют 5 капель брома и перегоняют. Приемником служит конденсационная колба или широкая центрифужная пробирка емкостью 25 мл, в которую предварительно помещают 2 капли воды. С дистиллятом, которого собирают 6–8 мл, поступают, как было указано выше, т.е. обрабатывают сернистым газом и гидроксиламином, центрифугируют и ведут анализ по схеме, описанной выше. Параллельно проводится определение селена в стандартном образце или растворе. Ниже приведен аппарат для отгонки селена в токе азота (рис. 1).

#### Необходимые реактивы:

$\text{HCl}$  – 25 %-ная;  $\text{HNO}_3$  – конц.;

$\text{HBr}$  – уд.вес.  $1,45 \text{ г/см}^3$ ;  $\text{SO}_2$ ;

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  – «хч»;  $\text{NH}_2\text{OH}$ , «чда»

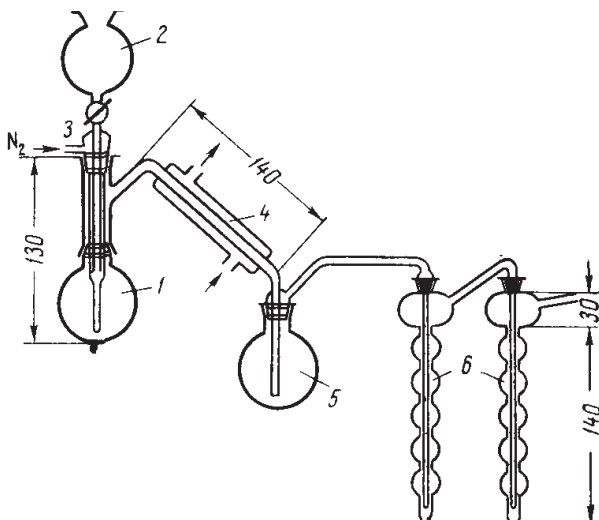


Рис. 1. Аппарат для отгонки селена [2]

- 1 – колба для дистилляции (100 мл);
- 2 – капельная воронка;
- 3 – введение азота;
- 4 – холодильник;
- 5 – конденсационная колба;
- 6 – ловушки

#### Другие, гибридные методы определения селена

Для селена (VI) с электронным строением  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^4$  наиболее устойчивы соединения Se (IV). Царская водка окисляет селен до Se (VI), а мягкие восстановители (хлорид гидросиламина, аскорбиновая кислота, гипохлориты и др.) восстанавливают Se (IV) и Se (VI) до элементного состояния. При этом соединения селена легче восстанавливаются и труднее окисляются в отличие от теллура [4]. Для отделения селена, как правило, применяют отгонку в виде бромидов  $SeBr_4$  [7, 8]. Отгоняют селен из бромистоводородной кислоты в присутствии брома, препятствующего восстановлению Se (IV). Селен можно осаждать до элементного хлоридом олова или диоксидом серы. Если осаждаются следовые количества Se, то носителем служит мышьяк. Se (IV) можно отделить от Se (VI) если оса-

ждение проводить из растворов 0,5 М HCl сернистым газом. Se (VI) осаждается из более концентрированных растворов (4 М) HCl [3].

В условиях 6 моль/л HCl образуется комплекс  $[Se(OH)_2Cl_2]$ , который экстрагируется хлороформом. Метод позволяет также отделять Se (IV) от Se (VI) [5, 9]. В монографии З. Марченко [4, с. 346] указан вариант экстракции диэтилдитиокарбамата селена (IV) трибутилфосфатом из разбавленных растворов HCl.

Ниже приведен способ восстановления селена до элементного в присутствии хлорида олова (II) и защитного коллоида поливинилового спирта в кислой среде [4]. В качестве защитного коллоида, препятствующего коагуляции восстановленного селена, можно применять также желатин, а восстановителями могут быть хлорид олова (II), тиомочевина, гидразин, аскорбиновая кислота.  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  восстанавливает селен на холоду при  $C_{HCl}$ , равной 3–4 моль/л. В зависимости от восстановителя и кислотности среды образуются окрашенные псевдоразтворы различной интенсивности. Молярный коэффициент погашения золя селена, полученного в 3 М HCl в присутствии поливинилового спирта и восстановителя хлорида олова (II) равен  $1,7 \cdot 10^3$  при  $\lambda = 400$  нм. Определению селена в виде окрашенного золя мешают теллур, ртуть, золото, платиновые металлы, которые можно восстановить до элементного состояния.

#### Реагенты и растворы

1. Хлорид олова  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ , 20 %-ный раствор в 3 М HCl.
2. Стандартный раствор селена, содержащий 1 мг/мл Se. Растворяют в воде 1,4050 г диоксида селена, очищенной возгонкой и сохраняемой над  $P_2O_5$ , и



разбавляют раствор водой в мерной колбе до 1 л. Рабочие растворы получают соответствующим разбавлением основного раствора водой.

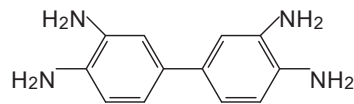
- Поливиниловый спирт, 2 %-ный раствор.

#### Методика определения

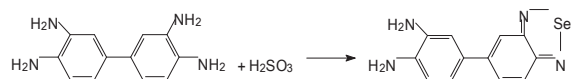
Отделение Se отгонкой. К анализируемому раствору в колбе для перегонки емкостью 50–100 мл, содержащему Se (IV), добавляют конц. HCl до концентрации 7 моль/л. Приливают 10 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:1), бросают кусочки фарфора и подсоединяют колбу к прямому холодильнику, конец которого погружают в приемник с небольшим количеством 2 М HCl. Отгонку ведут до появления в колбе белого дыма серной кислоты. После охлаждения приливают 5–10 мл конц. HCl и снова перегоняют до появления белого дыма. Приемник охлаждают водой со льдом.

Определение селена. К анализируемому раствору с кислотностью ~3 М HCl, содержащему в объеме ~ 35 мл не более 1,0 мг Se, приливают 5 мл раствора поливинилового спирта и перемешивают. При постоянном перемешивании добавляют 2,5 мл раствора SnCl<sub>2</sub>. Фотометрируют окрашенный псевдораствор при 400 нм (фиолетовый фильтр). В качестве раствора сравнения применяют воду.

Для фотометрического определения селена применяется 3,3'-диаминобензидин (3,3'-ДАБ), который с Se (IV) в нейтральной, кислой или щелочной среде образует окрашенный в желтый цвет комплекс. Последний экстрагируется толуолом [8,10,11]. Ранее предполагалось, что реагент образует комплекс с Se (IV) – дипиазоселенол с участием обеих пар аминогрупп:



Однако позднее было доказано, что 3,3'-ДАБ взаимодействует с Se (IV) с образованием монопиазоселенола по реакции [12]:



Следовательно, фотометрическое определение селена (IV) можно проводить как прямым способом, замеряя оптическую плотность образовавшегося комплексного соединения в водной фазе ( $\lambda_{\max} = 347\text{--}349$  нм,  $\epsilon = 28700$ ), так и фотометрированием толуольного экстракта ( $\lambda_{\max 1} = 340$  нм,  $\epsilon = 20000$ ;  $\lambda_{\max 2} = 420$  нм,  $\epsilon = 19900$ ). Определению мешают Fe (III), Cu (II), V (V), SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> и все окислители.

В случае прямого определения Se (IV) в водном растворе реакцию проводят в условиях 0,1 М HCl. Интенсивность окраски возрастает в течение 50 мин. В экстракционно-фотометрическом методе Ченга [5, 9] реакцию осуществляют при pH 2–3 в присутствии муравьиной кислоты в течение 30 мин. После чего раствор нейтрализуют до pH 6–7 и экстрагируют пиазоселенол толуолом. Для ускорения реакции необходим значительный избыток 3,3'-ДАБ. Комплекс пиазоселенола имеет два максимума поглощения (рис. 2). Один, при  $\lambda = 340$  нм, принадлежит реагенту диаминобензидину, а второй максимум, при  $\lambda = 420$  нм, – комплексу пиазоселенола в толуоле.

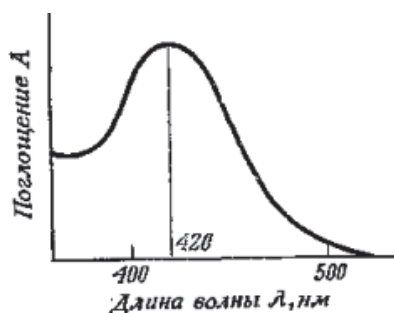


Рис. 2. Кривая поглощения комплекса Se(IV) с 3,3'-диаминобензидином в толуольном экстракте (измерения относительно раствора реагента) [3→4]

#### Реагенты и растворы

1. 3,3'-диаминобензидинтетрагидрат, 0,5 %-ный раствор в прокипяченной и охлажденной воде. Раствор устойчив в течение нескольких часов, а затем окисляется кислородом воздуха.
2. Стандартный раствор селена, содержащий 1 мг/мл Se. Способ приготовления приведен выше.
3. Муравьиная кислота, 10 %-ный раствор.
4. Тoluол.

#### Методика определения

К анализируемому раствору, в 30 мл которого содержится не более 200 мкг Se (IV), приливают 2 мл муравьиной кислоты, 5 мл раствора диаминобензидина, создают кислотность раствора, равную pH 2,0–2,5, и оставляют раствор на 30 мин. После этого нейтрализуют раствор аммиаком до pH 6–7 и экстрагируют пиразоселенол двумя порциями толуола, встряхивая каждый раз в течение 1 мин (сильно встряхивать не надо, так как получается эмульсия). Экстракт переносят количественно в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки толуолом. Раствор перемешивают и фотометрируют при  $\lambda = 420$  нм (синий фильтр). В качестве раствора сравнения используют раствор холостого опыта. В присутствии других катионов металлов (Al, Bi, Cu, Ni) в самом начале

добавляют к анализируемому раствору 2–10 мл 10 %-ного раствора комплексона (III) в качестве маскирующего вещества. Если в растворе присутствует железо (III) и в значительном количестве, то его маскируют фторидом натрия (0,05–0,5 г)

2,3-диаминонафталин образует с Se (IV) в кислых средах комплекс селенола, который окрашен и тоже экстрагируется в толуол ( $\lambda_{\max} = 377$  нм,  $\epsilon = 23800$ ). Преимущество этого реагента в том, что в водных растворах он не окисляется кислородом воздуха и др. окислителями. В присутствии ЭДТА, фторидов и оксалатов определению селена мешают только большие количества меди и окислители [10].

#### Реагенты и растворы

1. 2,3-диаминонафталин, 0,1 %-ный раствор в 0,1 М HCl.
2. ЭДТА, 0,1 М водный раствор.
3. Фторид натрия, 0,1 М водный раствор.
4. Оксалат натрия, 0,1 М водный раствор.

#### Методика определения

К 20 мл анализируемого кислого или нейтрального раствора, содержащего 1–20 мкг Se (IV), приливают 5 мл ЭДТА, 1 мл NaF и 1 мл  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , устанавливают pH раствора 2,0. Приливают 5 мл 2,3-диаминонафталина и раствор оставляют стоять на 2 ч для полного развития окраски. После этого смесь переносят в делительную воронку на 50 мл, используя 5–10 мл дистиллированной воды, и экстрагируют селен (IV) 5 мл толуола в течение 1 мин. Органическую фазу отделяют, центрифугируют и измеряют поглощение при  $\lambda = 377$  нм относительно контрольного опыта [10].

Селен образует с диэтилдитиокарбаминамом натрия устойчивый комплекс, который экстрагируется хлороформом или четыреххло-

ристым углеродом при pH 4–6. Если селен экстрагировать при pH 5,5–6,0, то вместе с ним извлекаются As, Sn и V. Метод удобен для отделения селена от теллура, но он не пригоден для определения Se (IV), так как спектр поглощения комплекса не отличается от спектра поглощения реагента.

Дитизон образует с селеном красный комплекс ( $\lambda = 420$  нм,  $\varepsilon = 70000$ ), который экстрагируется из 6 М HCl в CCl<sub>4</sub>. Определению мешают Fe (III), галогены, нитрит-ион, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> и другие окислители, разрушающие дитизон [13].

Бусев с сотрудниками предложил для фотометрического определения Se (IV) серосодержащий реагент – 2-меркаптобензимидазол [14, 15]. Было выявлено, что селен образует с реагентом комплекс состава 1:4, который экстрагируется смесью бутанола с CHCl<sub>3</sub> в соотношении 1:5. При этом оптимальная длина волны 330 нм,  $\varepsilon = 10500$ . Определению мешают Cu и Te.

В отсутствие Te, Se и Fe (III) селен (IV) можно определять висмутолом II [16, 17]. Этот реагент взаимодействует с селеном (IV) в растворах HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при их концентрации > 2 М с образованием комплекса состава 1:4, который экстрагируется в CCl<sub>4</sub> ( $\lambda = 410$  нм,  $\varepsilon = 10580$ ).

### Заключение

В работе приведены сведения о роли микроконцентраций селена на рост и развитие растений, живых организмов и главного субъекта природы — человека.

Рассмотренные методы определения селена (IV), основанные на органических реагентах немногочисленны, но доступны и обладают хорошей воспроизводимостью.

Экстракционные методы выделения и последующего определения столь важного для жизни человека селена (IV) и его соединений, позволяют надеяться, во-первых – на разработку экспрессных и простых методик, а во-вторых – на рассмотрение круга селективных и несложных по структуре органических реагентов.

### Библиографический список

1. Ковальский В.В., Гололобов А.Д. Методы определения микроэлементов в органах и тканях животных, растениях и почвах. М.: Колос, 1969. 272 с.
2. Назаренко И.И., Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. 251 с.
3. Популярная библиотека химических элементов. Селен. // URL: <http://www.n-t.org/ri/ps/pb034.htm> (Дата обращения: 07.07.2017).
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов; пер. с пол. И.В. Матвеевой и д.х.н. Немодрука / под ред. чл.-корр. АН СССР Ю.А. Золотова. М.: Мир, 1971. 502 с.
5. Jordanov N., Futecov L. Untersuchungen über den mechanismus der selen (IV) – extraktion mit gesättigten aliphatischen monoketonen // Talanta. 1966. Vol. 13. P. 163–168.
6. Голубкина Н.А. Флуориметрический метод определения селена // Журнал аналитической химии. 1995. Т. 50, №5. С. 492–497.
7. Bock R, Jacob D. Die Bestimmung von Selenspuren // Z. Analyt. Chem. 1964. Vol. 200. P. 81.
8. Barcza L. Untersuchung der photometrischen Bestimmung und der Destillation geringer Selenmengen // Z. Analyt. Chem. 1964. Vol. 199. P. 10–16.
9. Jordanov N., Futecov L. Selektive trennung von selen(IV) durch extraktion mit

- methyläthylketon // *Talanta*. 1965. Vol. 12. P. 371–375.
10. Умпанд Ф., Янсен А., Тириг Д., и др. Комплексные соединения в аналитической химии пер. с нем. д.х.н. О.М. Петрухина. М.: Мир, 1975. 531 с.
  11. Cheng K.L. Determination of Traces of Selenium 3,3'-Diaminobenzidine as Selenium (IV) Organic Reagent // *Anal. Chem.* 1956. Vol. 28, № 11. P.1738–1742.
  12. Parker C.A., Harvey L.G. Fluorimetric determination of sub-microgram amounts of selenium // *Analyst*. 1961. Vol. 86. P. 54–68.
  13. Щербов Д.П., Иванкова А.И., Гладышева Г.П. Фотометрическое определение селена дитизоном по восстановленной зеленой окраске // *Журнал аналитической химии*. 1977. Т. 32, № 1. С. 105–109.
  14. Busev A.I. Some sulphur-containing organic compounds as reagents for the photometric determination of selenium // *Talanta*. 1964. Vol.11. P. 485–493.
  15. Бусев А.И., Хоанг Минь-тяу. 2-Меркаптобензимидазол как реагент на селен // *Журнал аналитической химии*. 1962. Т. 17. С. 1091–1095.
  16. Pohl H. Über die spektralphotometrische Bestimmung geringer Selen (IV)-Mengen mit Bismuthiol II // *Z. Analyt. Chem.* 1967. Vol. 227. P. 127–128.
  17. Stantscheff P. Über die Anwendungsmöglichkeit von Wismuthiol II als Reagens für die photometrische Bestimmung von Selen // *Z. Analyt. Chem.* 1966. Vol. 220. P. 33–37.
  3. Populiarnaia biblioteka himicheskikh elementov. Selen. [Elektronnyi resurs]. – URL: [www.n-t.org/ri/ps/pb034.htm](http://www.n-t.org/ri/ps/pb034.htm) (Data obrashcheniia: 07.07.2017).
  4. Marchenko Z. Fotometricheskoe opredelenie elementov (perevod s polskogo I.V. Matvevoi i d.kh.n. Nemodruka) / Pod red. chl.-korr. AN SSSR Iu.A. Zolotova. M.: Mir, 1971. 502 p.
  5. Jordanov N., Futecov L. Untersuchungen über den mechanismus der selen (IV) – extraktion mit gesättigten aliphatischen monoketonen // *Talanta*. 1966. V. 13. P. 163-168.
  6. Golubkina N.A. Fluorimetricheskii metod opredeleniia selena// *Zhurn. analit. himii*. 1995. Т. 50, №5. P. 492–497.
  7. Bock R, Jacob D. Die Bestimmung von Selenspuren // *Z. Analyt. Chem.* 1964. V. 200. P. 81.
  8. Barsza L. Untersuchung der photometrischen Bestimmung und der Destillation geringer Selenmengen // *Z. Analyt. Chem.* 1964. V. 199. P. 10–16.
  9. Jordanov N., Futecov L. Selektive trennung von selen(IV) durch extraktion mit methyläthylketon // *Talanta*. 1965. V. 12. P. 371–375.
  10. Umpand F., Iansen A., Tirig D., Viunsh G. Kompleksnye soedineniia v analiticheskoi himii (perevod s nemetskogo d.kh.n. O.M. Petruhina). M.: Mir, 1975. 531 s.
  11. Cheng K.L. Determination of Traces of Selenium 3,3'-Diaminobenzidine as Selenium(IV) Organic Reagent // *Anal. Chem.* 1956. V. 28, N 11. P.1738–1742.
  12. Parker C.A., Harvey L.G. Fluorimetric determination of sub-microgram amounts of selenium // *Analyst*. 1961. V. 86. P. 54–68.
  13. Shcherbov D.P., Ivankova A.I., Gladysheva G.P. Fotometricheskoe opredelenie selena ditzonom po vosstanovlennoi zelenoi okraske // *Zhurn. analit. himii*. 1977. Т. 32, № 1. S. 105–109.

#### References

1. Koval'skii V.V., Gololobov A.D. Metody opredeleniia mikroelementov v organakh i tkaniakh zhivotny'kh, rasteniiakh i pochvakh. M.: Kolos, 1969. 272 p.
2. Nazarenko I.I., Ermakov A.N. Analiticheskaiia himiia selena i tellura. M.: Nauka, 1971. 251 p.

14. Busev A.I. Some sulphur-containing organic compounds as reagents for the photometric determination of selenium // *Talanta*. 1964. V.11. P. 485–493.
15. Busev A.I., Hoang Min-tiau. 2-Merkapto-benzimidazol kak reagent na selen // *Zhurn. analit. himii*. 1962. T. 17. S. 1091–1095.
16. Pohl H. Über die spektralphotometrische Bestimmung geringer Selen (IV)-Mengen mit Bismuthiol II // *Z. Analyt. Chem.* 1967. V. 227. P. 127–128.
17. Stantscheff P. Über die Anwendungsmöglichkeit von Wismuthiol II als Reagens für die photometrische Bestimmung von Selen // *Z. Analyt. Chem.* 1966. V. 220. P. 33–37.

#### Об авторе

Иванцов Евгений Николаевич,  
кандидат фармацевтических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Торопов Леонид Иванович,  
кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
toropov@psu.ru

Дёгтев Михаил Иванович,  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет» 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15  
anchem@psu.ru

#### About the author

Ivantsov Evgeniy Nikolaevich,  
candidate of pharmacy, senior lecturer of the Department of analytical chemistry, Perm State University  
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia

Toropov Leonid Ivanovich,  
candidate of chemistry, associate professor of the Department of analytical chemistry, Perm State University  
614990, 15, Bukirev st., Perm, Russia  
toropov@psu.ru

Degtev Mikhail Ivanovich,  
doctor of chemistry, professor, head of the Department of analytical chemistry, Perm State University.  
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia  
anchem@psu.ru

#### Информация для цитирования

Иванцов Е.Н., Торопов Л.И., Дёгтев М.И. Селен и окружающая среда, методы его выделения и определения // *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 343–355. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-343-355

Ivantsov E.N., Toropov L.I., Degtev M.I. *Selen i okruzhaiushchaia sreda, metody ego vydele-niia i opredeleniia* [selenium and the environment, the methods of its separations and determinations] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya»* = *Bulletin of Perm University. Chemistry*. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 343–355. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-343-355