



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **75016**

(13) **U**

(51) МПК

G01N 21/78 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2012 01454**

(22) Дата подання заявки: **13.02.2012**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **26.11.2012**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **26.11.2012, Бюл.№ 22**

(72) Винахідник(и):

**Чеботарьов Олександр Миколайович
(UA),**

**Рабошвіль Катерина Віталіївна (UA),
Сфімова Ірина Сергіївна (UA)**

(73) Власник(и):

**ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)**

(54) СПОСІБ СЕЛЕКТИВНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКОНЦЕНТРАЦІЙ СЕЛЕНУ (VI)

(57) Реферат:

Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI) належить до аналітичної хімії, а саме до способів визначення мікроконцентрацій селену (VI) в об'єктах різного природного походження (природні та промислові води, сільськогосподарська сировина і харчові продукти, фармацевтичні препарати та лікарські рослини).

UA 75016 U

Корисна модель належить до аналітичної хімії, а саме до способів визначення мікроконцентрацій селену (VI) в об'єктах різного природного походження (природні та промислові води, сільськогосподарська сировина і харчові продукти, фармацевтичні препарати та лікарські рослини), і призначена для експресного та селективного визначення селену у

вказаних об'єктах.

Сполуки селену є токсичними забруднювачами навколишнього середовища (граничнодопустимі концентрації ГДК_{Se}=0,01 мг/л), що обумовлено здатністю різноманітних його форм адсорбуватися і акумулюватися у різних об'єктах живої і неживої природи. Селен і його сполуки набули широкого застосування в таких областях промисловості, як електроніка (виготовлення напівпровідникових термоелементів, фотоелементів, тощо), металургія (добавка до сплавів, що покращує їх якість та підвищує стійкість), хімічне виробництво (каталізatori при органічному синтезі, в процесі переробки нафти, при виготовленні друкарської фарби, мастильних матеріалів), виробництво гуми (підвищення зносостійкості, збільшення еластичності і теплостійкості, прискорює процес вулканізації), виробництво скла (поліпшення забарвлення скла), сільське господарство (застосовуються для боротьби зі шкідниками).

Досягнутий рівень техніки хімічного аналізу при визначенні концентрації селену спектрофотометричним методом найбільш повно характеризується наступними прикладами.

Відомий спосіб спектрофотометричного визначення слідів селену (IV) у воді та гігієнічних товарах з межею виявлення 42 нг/мл, який полягає у каталітичному впливі Se(IV) на реакцію метилового фіолетового з сульфід-іонами при pH 8, реакцію контролюють спектрофотометрично, вимірюючи оптичну густину при довжині хвилі 590 нм та використовуючи метод фіксованого часу. (А. Афхами, Ф. Мосаед. Спектрофотометрическое определение селена по каталитической реакции метилового фиолетового с сульфидом // Журн. аналит. хим., 1999. - Т. 54. - № 12. - С. 1268-1271). Недоліком способу є тривалість і багатостадійність аналізу, а також недостатня селективність реакції (заважають Ni, Cd, Pb, Co, Zn, Cu, Ag та ін.), неможливість визначення селену (VI).

Відомий екстракційно-фотометричний спосіб визначення селену (IV) у напівпровідникових плівках в межах визначення 0,01-3,60 мкг/мл, з використанням N, N'-диметиліндодикарбоцианіном при pH 4-9 з утворенням іонного асоціату, що екстрагується у толуолі, з максимумом світлопоглинання 658 нм (Й.С. Балог, В.А. Андрух, И.Л. Мушкало, И. Терек. Экстракционно-фотометрическое определение селена (IV) N, N'-диметилиндодикарбоцианином // Укр. хим. журн., 2000. - Т. 66. - № 1. - С. 46-49). Недоліком способу є багатостадійність процесу, трудомісткість аналізу, а також застосування дорогих та екологічно небезпечних реагентів для стадії екстракції, неможливість визначення селену (VI).

Відомий спосіб каталітичного спектрофотометричного визначення нанограмів кількостей селену (IV) у питній та природній водах, який полягає у використанні реакції відновлення нітрату етилендіамінтетраацетатом заліза (II), що каталізується сполуками Se(IV) при pH ~2; світлопоглинання аналізованого та контрольного розчинів вимірюють при довжині хвилі 540 нм. (Л.В. Гудзенко, Р.П. Панталер, А.Б. Бланк. Каталитическое спектрофотометрическое определение наногранных количеств селена (IV) // Журн. аналит. хим., 2004. - Т. 59. - № 10. - С. 1038-1042). Недоліком способу є багатостадійність процесу, тривалість та трудомісткість аналізу, а також заважаюча дія відновників та окисників (H₂O₂, HClO₄ та ін.), неможливість визначення селену (VI).

Відомий спосіб фотометричного визначення селену у водних середовищах з використанням реагенту хлориду 2-(п-нітрофеніл)-3,5-діфенілтетразолія з межею визначення 10-100 мкг/мл; вибрана двостадійна схема пробопідготовки, яка включає реакційну газову екстракцію селену у формі селеноводню з наступним поглинанням у водний розчин реагенту з утворенням нерозчинного формагану, який екстрагують хлороформом; максимум світлопоглинання аналітичної смуги при 490 нм. (А.В. Булатов, Л.Н. Москвин, Е.А. Руденко, Г.И. Колдобский. Селективное фотометрическое определение селена в водных средах // Журн. аналит. хим., 2007. - Т. 62. - № 5. - С. 473-476). Недоліком способу є складна пробопідготовка, багатостадійність аналізу, використання дорогих та екологічно небезпечних органічних розчинників, а також недостатня селективність реакції (заважають As(III), Sb(III), Bi(III), S²⁻), неможливість визначення селену (VI).

Прототипом, тобто найбільш близьким за технічною суттю та аналітичним результатом, що досягається, є спосіб визначення селену (IV, VI) викладений авторами Назаренко И.И., Ермаков А.Н. (Аналитическая химия селена и теллура. - М.: Наука, 1971.-251 с.). Даний спосіб полягає у тому, що зразок для аналізу, який містить селен, вносять в стакан, додають соляну та фенілгідразін-п-сульфонову кислоти, лишають на 40 хвилин, додають розчин 1-нафтиламіну та ацетату натрію, встановлюють необхідне значення pH, переносять розчин у мірну колбу

відповідного об'єму, доводять до мітки дистильованою водою і лишають на 10 хвилин. Концентрацію іонів селену визначають шляхом реєстрації спектрів світлопоглинання у видимій області електронного спектра. Спосіб дозволяє визначити селен у діапазоні його концентрацій $0,08 \div 1,6$ мг/мл. Визначенню заважає присутність іонів $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, IO_3^- , ClO_3^- , MnO_4^- , VO_3^- , S^{2-} , I^- , Sn , As, Sb, Fe, Hg, Ag, Pt, Au, Cu, Co, Cr, аскорбінова кислота та ін. Недоліком способу є його багатостадійність, тривалість аналізу, а також низька селективність реакції. Все це унеможливило його використання як простого, експресного та селективного методу визначення мікроконцентрацій селену в реальних пробах.

Задачею, на вирішення якої спрямована заявлена корисна модель, є розробка способу селективного визначення мікроконцентрації селену у вигляді селену (VI) в об'єктах різної природи з техніко-економічним ефектом, що полягає у придатності способу для лабораторних умов з використанням електронної спектрофотометрії і ґрунтується на порівнянні зміни інтенсивності забарвлення розчину в залежності від концентрації селену в аналізованій пробі внаслідок реакції комплексоутворення селену (VI) з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1(кармоазином), яка супроводжується стадією взаємного окиснення-відновлення.

Відповідна задача визначення мікроконцентрацій селену (VI) в об'єктах різної природи вирішується способом, що заявляється, який полягає в тому, що проводять необхідну пробопідготовку, в одержаному аналітичному зразку встановлюють значення pH, додають відповідні реагенти, корегують кислотність середовища, переносять у мірну колбу відповідного об'єму та доводять дистильованою водою до мітки; визначають концентрацію селену (VI) шляхом реєстрації електронних спектрів, згідно з корисною моделлю, в аналітичному зразку не проводять стадію попереднього концентрування і відокремлення селену від супутніх іонів, встановлюють значення кислотності середовища (pH-0,5), додають водний розчин кармоазину, нагрівають реакційну суміш на водяній бані ($\sim 80 \div 90$ °C) протягом 30 хвилин (або у мікрохвильовій пічці 9-10 хвилин); після нагрівання в одержану суміш вводять 25 об. % етилового спирту; реєструють електронний спектр отриманого розчину в діапазоні $\lambda = 250 \div 450$ нм та вимірюють інтенсивність поглинання отриманого комплексу при аналітичній хвилі з $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм, товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину.

Спосіб здійснюється таким чином: залежно від агрегатного стану та природи відібраної для аналізу проби заздалегідь проводять відповідну пробопідготовку, після чого у одержаному аналітичному зразку за допомогою водного розчину 2М H_2SO_4 встановлюють pH (-0,5), потім вносять відповідну кількість водного розчину кармоазину з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л і струшують протягом 3-5 хвилин, корегують pH до (-0,5) та нагрівають реакційну суміш на водяній бані ($\sim 80 \div 90$ °C) протягом 30 хвилин (або у мікрохвильовій пічці 9-10 хвилин). Після нагрівання у реакційну суміш додають 25 об. % етилового спирту, переносять у мірну колбу об'ємом 50 мл та доводять дистильованою водою до мітки. У результаті реакції спостерігається зміна забарвлення розчину з темно-червоного на насичений жовтий, при цьому інтенсивність забарвлення залежить від концентрації селену у підготовленій пробі; реєструють електронний спектр отриманого розчину в діапазоні $\lambda = 250 \div 450$ нм та вимірюють інтенсивність поглинання отриманого комплексу при аналітичній хвилі з $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм, товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину. Концентрації іонів селену у розчині визначають, використовуючи градувальний графік, де певна величина інтенсивності поглинання відповідає певній концентрації селену. Таким чином, проводять кількісне визначення концентрації селену у пробі в діапазоні концентрацій $(0,2 \div 1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л селену, що дозволяє використовувати заявлений спосіб як експресний, високоселективний та досить чутливий метод визначення селену у різних за природою та складом об'єктах.

Для здійснення заявленого способу необхідні такі прилади та устаткування: спектрофотометр з діапазоном довжин хвиль 200-600 нм, скляний посуд, мікрохвильова піч або водяна баня і заздалегідь побудований градувальний графік у діапазоні концентрацій селену (VI) $(0,2 \div 1,6) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Загальними ознаками заявленого способу і прототипу є наступні: після проведення попередньої відповідної пробопідготовки, в пробі для аналізу встановлюють необхідне значення pH; потім у підготовлений зразок додають відповідні реагенти. Одержану реакційну суміш струшують, що призводить до утворення комплексної сполуки зазначеного кольору.

Відмінними (новими) ознаками заявленого способу від прототипу є наступні: в зразку, що аналізують, встановлюють pH (-0,5), додають як реагент водний розчин кармоазину, потім корегують кислотність середовища до pH (-0,5). Реакційну суміш нагрівають на водяній бані ($\sim 80 \div 90$ °C) протягом 30 хвилин (або у мікрохвильовій пічці 9-10 хвилин). Після нагрівання додають 25 об. % етилового спирту та доводять дистильованою водою до загального об'єму 50 мл; реєструють електронний спектр отриманого розчину в діапазоні $\lambda = 250 \div 450$ нм та вимірюють

інтенсивність поглинання отриманого комплексу при аналітичній хвилі з $\lambda_{\text{макс}}=370$ нм, товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину; за змінною інтенсивності поглинання роблять висновок про концентрацію селену в зразку, що аналізують.

Спосіб ілюструється наступними прикладами.

5 Приклад 1.

Попередньо у лабораторії будували градувальний графік, за даними залежності величини інтенсивності світлопоглинання від концентрації селену. Кожній точці градувального графіка відповідала певна концентрація селену (VI) у розчині: $(0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-3,5-4,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

10 Для цього у 8 склянок вносили певну кількість водного розчину селену, у кожному з яких містилось по: $(0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-3,5-4,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л селену та встановлювали pH $(-0,5)$, додаючи по краплям $\approx 4\text{M H}_2\text{SO}_4$.

У кожную склянку вносили водний розчин кармоазину з концентрацією $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л і струшували протягом декількох хвилин, знову корегували кислотність середовища до pH $(-0,5)$.
15 Реакційну суміш нагрівали на водяній бані ($\sim 80 \div 90$ °C) протягом 30 хвилин (або у мікрохвильовій пічці 9-10 хвилин). Після нагрівання додавали 25 об. % етилового спирту та доводили до загального об'єму 50 мл дистильованою водою. У результаті реакції спостерігалася зміна забарвлення розчину з темно-червоного на насичений жовтий, при цьому інтенсивність забарвлення залежала від концентрації селену у кожній склянці. Потім
20 реєстрували електронний спектр отриманого розчину в діапазоні $\lambda=250 \div 450$ нм та вимірювали інтенсивність поглинання отриманого комплексу при аналітичній хвилі з $\lambda_{\text{макс}}=370$ нм, товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину. Концентрацію іонів селену встановлювали за допомогою отриманого градувального графіка, де певній величині інтенсивності поглинання розчину відповідала певна концентрація селену.

25 Для випробування селективності методики заявленої корисної моделі готували модельний розчин стічної води з певним вмістом відповідних сторонніх іонів (Na, K, Fe, Al, Ni, Cu, Ca, Mn, Zn, Cr, Mo, W, Hg), встановлювали pH $(-0,5)$. У кожную склянку вносили водний розчин кармоазину з концентрацією $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л і струшували протягом декількох хвилин, корегували кислотність середовища до pH $(-0,5)$. Реакційну суміш нагрівають на водяній бані ($\sim 80 \div 90$ °C)
30 протягом 30 хвилин (або у мікрохвильовій пічці 9-10 хвилин). Після нагрівання додавали 25 об. % етилового спирту та доводили до загального об'єму 50 мл дистильованою водою; реєстрували електронний спектр отриманого розчину в діапазоні $\lambda=250 \div 450$ нм та вимірювали інтенсивність поглинання отриманого комплексу при аналітичній хвилі з $\lambda_{\text{макс}}=370$ нм, товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину. Концентрацію селену
35 встановлювали за допомогою отриманого градувального графіка, на якому певна величина інтенсивності поглинання розчину відповідає певній концентрації селену. Наприклад, значення інтенсивності поглинання 0,32 відповідає концентрації селену у розчині $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Експеримент повторювали три рази і середньоарифметичне значення практично співпадало зі значенням інтенсивності поглинання на градувальному графіку і дорівнювало 0,32, що
40 відповідало концентрації селену - $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Приклад 2.

Випробування селективності заявленої корисної моделі "Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI)" на реальних багатокомпонентних об'єктах з використанням
45 заздалегідь отриманого градувального графіка, виконано на прикладі робочих розчинів, одержаних після відповідної пробопідготовки промислового фармацевтичного препарату полівітамінів "VITRUM Century", що містить $0,0392 \cdot 10^{-4}$ моль/л селену у одній таблетці поряд з такими елементами як: Ca, Cu, P, Fe, Na, Mg, Cr, Mn, Ni, K, Se, Si, B, I, Cl. Для приготування одного аналітичного зразка використовували 10 таблеток. Умови проведення експерименту аналогічні прикладу 1. Експеримент повторювали три рази і середньоарифметичне значення
50 практично співпадало зі значенням інтенсивності поглинання на градувальному графіку і дорівнювало 0,1, що відповідає концентрації селену - $0,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л в десяти таблетках або $0,04 \cdot 10^{-4}$ моль/л селену у одній таблетці.

Таким чином, можна зробити висновок, що вказані супутні іони, які присутні у промисловому зразку фармацевтичного препарату "VITRUM Century", не заважали визначенню селену
55 заявленим способом, який і може бути застосований для контролю за його вмістом у складних багатокомпонентних об'єктах, без стадії маскування або відокремлення сторонніх іонів.

До переваг способу, який заявляється, належить експресність та економічність проведення аналізу. Визначення концентрацій селену в одній пробі, після проведення відповідної пробопідготовки, заявленим способом проводиться за 20-25 хвилин. В той же час проведення

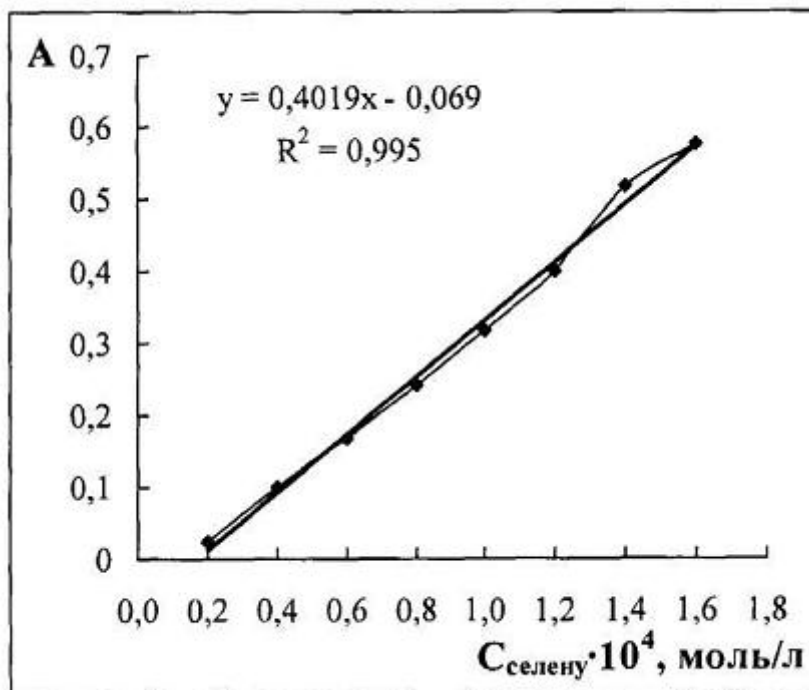
аналізу способом, викладеним у прототипі з використанням фенілгідазин-п-сульфонової кислоти, займає ~2 години.

Економічний ефект: мала вартість аналізу однієї проби заявленим способом. Кількість концентрованої сірчаної кислоти, потрібної для створення певної кислотності середовища, коштує $\approx 0,1$ грн.; водний розчин кармоазину концентрації $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\approx 0,4$ грн.; 25 мл етилового спирту $\approx 1,5$ грн. Вартість аналізу заявленого способу суттєво менше ніж у прототипі. Розрахунки показали, що загальна вартість визначення концентрації селену (VI) в одній пробі способом, який заявляється, дорівнює приблизно 2 грн., в залежності від необхідності проведення попередньої стадії пробопідготовки, а у прототипі - не менш 7-10 грн.

Таким чином, заявлений спосіб є селективним, експресним, екологічно безпечним та більш економічним і може бути використаний для визначення мікроконцентрацій селену у різних за природою об'єктах.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб селективного визначення мікроконцентрацій селену (VI), який полягає в тому, що проводять необхідну пробопідготовку, в одержаному аналітичному зразку встановлюють значення pH, додають відповідні реагенти, корегують кислотність середовища, переносять у мірну колбу відповідного об'єму та доводять дистильованою водою до мітки, визначають концентрацію селену (VI) шляхом реєстрації електронних спектрів, який **відрізняється** тим, що в аналітичному зразку встановлюють значення кислотності середовища (pH-0,5), додають водний розчин кармоазину, нагрівають реакційну суміш на водяній бані ($\sim 80 \div 90$ °C) протягом 30 хвилин (або у мікрохвильовій пічці 9-10 хвилин), після нагрівання в одержану суміш вводять 25 об. % етилового спирту, реєструють електронний спектр отриманого розчину в діапазоні $\lambda = 250 \div 450$ нм та вимірюють інтенсивність поглинання отриманого комплексу при аналітичній хвилі з $\lambda_{\text{макс}} = 370$ нм, товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину.



Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601