



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2015113633/15, 13.04.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.04.2015

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 13.04.2015

(45) Опубликовано: 20.09.2016 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2302628 C1, 10.07.2007. ВАПИРОВ В.В. и др., Варианты фотометрического определения селена // Принципы экологии. 2014. №3. С. 4-10; RU 2567844 C1, 10.11.2015. UA 98279 C2, 25.04.2012. UA 15461 U, 17.07.2006.

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО "Алтайский государственный университет", отдел охраны интеллектуальной собственности (ООИС)

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),
Яценко Елена Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Алтайский государственный университет" (RU)

(54) БЕЗОПАСНЫЙ ЭКСТРАКЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕЛЕНА В ВОДЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии и касается способа определения селена в воде. Сущность способа заключается в том, что к анализируемому раствору добавляют 0,4 мл раствора 3%-ного щелочного борогидрида натрия восстановителя, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 5 мин для восстановления селена до селеноводорода. Далее прибавляют 2,0 мл 2,3-диаминонафталина (ДАН) с массовой долей 0,1% и добавляют порциями по 2 мл гексана и

встряхивают по 1 мин, переносят в делительную воронку для расслаивания и разделения фаз, переносят на фильтр и фильтруют в пробирку с предыдущей порцией, поочередно 4-5 раз экстракций для количественного извлечения комплекса гидрида селена с ДАН, затем объединенный экстракт флуориметрируют. Использование способа позволяет с высокой точностью определять концентрацию селена в питьевой воде. 1 ил., 6 табл.

RU 2 597 769 C1

RU 2 597 769 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 597 769**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
G01N 33/00 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2015113633/15, 13.04.2015

(24) Effective date for property rights:
13.04.2015

Priority:

(22) Date of filing: 13.04.2015

(45) Date of publication: 20.09.2016 Bull. № 26

Mail address:

656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet", otdel
okhrany intellektualnoj sobstvennosti (OOIS)

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasilevich (RU),
YAtsenko Elena Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **SAFE EXTRACTION-FLUORIMETRIC METHOD OF DETERMINING SELENIUM IN WATER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to analytical chemistry and concerns method of selenium in water determining. Proposed method consists in fact that adds to analysed solution 0.4 ml solution of 3 % alkaline sodium borohydride reducing agent is closed with plug, shaken and left for 5 minutes for selenium recovery to hydrogen selenide. Then added with 2.0 ml of 2,3-diamino naphthalene (DAN) with weight ratio of 0.1 % and added in portions by 2 ml of hexane and shaken

by 1 min, transferred into separating funnel for stratification and separation of phases, transferred onto filter and filtered in test tube with previous portion, alternately 4-5 times extraction for quantitative extraction of selenium hydride complex with DAN, then combined extract is subjected to fluorimetry.

EFFECT: use of method enables high-accuracy determination of selenium concentration in drinking water.

1 cl, 1 dwg, 6 tbl

R U 2 5 9 7 7 6 9 C 1

R U 2 5 9 7 7 6 9 C 1

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля питьевых вод, воды объектов, а также очистки сточных вод различных химических производств.

В основу экстракционно-флуориметрического метода определения массовой концентрации селена в питьевой воде (фирма Люмэкс, г. Санкт-Петербург) положен Межгосударственный стандарт ГОСТ 19413-89 «Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена». ОКСТУ 9109. Дата введения 01.07.90. - 6 с. В качестве средства измерений фирмой Люмэкс (г. Санкт-Петербург) рекомендован анализатор «Флюорат-02-3М», во всех представленных экспериментах применяют данный анализатор.

Метод-аналог основан на взаимодействии селенит-иона с реактивом 2,3-диаминонафталином (ДАН) в кислой среде с образованием соединения 4,5-бензодиазоселенола, экстрагируемого гексаном.

Это соединение при ультрафиолетовом облучении обладает желто-красной флуоресценцией, интенсивность которой измеряется флуориметром.

Гидроселенид-ион (HSe^-) и селен из органических соединений переводят в селенит-ион обработкой смесью азотной и хлорной кислот, а присутствующие в воде вместе с селенитами селенаты восстанавливают до селенитов нагреванием с концентрированной соляной кислотой.

Предел обнаружения селена с доверительной вероятностью $P=0,95$ составляет $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ при объеме пробы 100 см^3 , диапазон измерений без разбавления пробы составляет $0,1-5 \text{ мкг/дм}^3$.

При проведении анализа согласно ГОСТ 19413-89 «Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации селена» (раздел 4) в термостойкий стеклянный стакан вместимостью $100-150 \text{ см}^3$ отбирают $10-100 \text{ см}^3$ анализируемой воды, в зависимости от объема воды $2-3 \text{ см}^3$ концентрированной азотной кислоты и 3 см^3 хлорной кислоты и выпаривают до начала выделения слабых белых паров хлорной кислоты. Раствор охлаждают, стенки стакана обмывают и вновь нагревают до слабых паров хлорной кислоты. Обработку пробы дистиллированной водой проводят для полного удаления азотной кислоты. К раствору приливают 1 см^3 концентрированной соляной кислоты и нагревают на кипящей водяной бане в течение 10 мин. Затем приливают 20 см^3 дистиллированной воды, обмывают стенки стакана.

Раствор охлаждают и устанавливают $\text{pH} \approx 1$ по индикаторной универсальной бумаге, приливая по каплям раствор аммиака с массовой долей 10%. К подготовленной пробе приливают $2,0 \text{ см}^3$ раствора трилона Б с массовой долей 2%, оставляют раствор на 5 мин, затем добавляют $2,0 \text{ см}^3$ свежеприготовленного раствора 2,3-диаминонафталином (ДАН) с массовой долей 0,1%.

Приготовление 2,3-диаминонафталина с массовой долей 0,1%.

Берут $0,100 \text{ г}$ 2,3-диаминонафталина, растворяют в 100 см^3 соляной кислоты с молярной концентрацией эквивалента $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Раствор подвергают очистке. Для этого 100 см^3 раствора переносят в делительную воронку, приливают 15 см^3 гексана и экстрагируют примеси в течение 1-2 мин. После расслаивания жидкостей гексан отделяют, а солянокислый раствор 2,3-диаминонафталина фильтруют через фильтр "белая лента". Раствор используют в течение двух-трех дней и хранят в холодильнике

в склянке из темного стекла.

Раствор перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане в течение 5 мин. После охлаждения раствор переводят в делительную воронку вместимостью 100 см³, приливают 5 или 10 см³ гексана (в зависимости от размера кювет флуориметра). Комплекс селена экстрагируют в течение 1 мин и дают отстояться до разделения фаз. Водную фазу отбрасывают, а органическую фазу фильтруют через сухой фильтр «белая лента» диаметром 5-7 см в пробирку с притертой пробкой, в которой и хранят до перенесения в кювету флуориметра. Флуоресценцию измеряют не позже, чем через 1-2 ч. Флуоресценция комплекса селена с ДАН устойчива при хранении в холодильнике. Измерение флуоресценции можно проводить на следующий день. По ГОСТу в текст введен отдельный раздел 6. Требования безопасности.

Недостатки прототипа - использование азотной и хлорной кислот, учитывая опасность взрывного окисления смесью азотной и хлорной кислот.

В изобретении во всех представленных экспериментах применяют анализатор «Флюорат-02-3М».

В заявляемом способе

- не используются концентрированные хлорная и азотная кислоты,
- не требуется нагревание анализируемой воды,
- исключаются стадии выпаривания и маскирования примесей комплексоном III (Трилоном Б) - экспрессность,
- уменьшается время подготовки анализируемой воды к экстракции реагентом 2,3-диаминонафталином (ДАН) с массовой долей 0,1%,
- эффективность извлечения аналита обеспечивается предварительным восстановлением всех форм селена в анализируемой, подкисленной HCl (pH≈1), воде 3%-ным щелочным (1% NaOH) раствором борогидрида натрия в селеноводород.

Сущность изобретения

Безопасный экстракционно-флуориметрический способ определения селена в воде, заключающийся в том, что к анализируемому раствору объемом 20 мл добавляют 0,4 мл раствора 3%-ного щелочного борогидрида натрия восстановителя, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 5 мин для восстановления селена до селеноводорода, затем прибавляют 2,0 мл 2,3-диаминонафталина (ДАН) с массовой долей 0,1% и добавляют порциями по 2 мл гексана и встряхивают по 1 мин, переносят в делительную воронку для расслаивания и разделения фаз, переносят на фильтр и фильтруют в пробирку с предыдущей порцией, поочередно 4-5 раз экстракций для количественного извлечения, затем объединенный экстракт флуориметрируют.

В пробирку с притертой пробкой вместимостью 25 мл помещают анализируемую воду (10-20 мл, подкисляют 10 мл 0,2 М раствора хлороводородной кислоты, либо концентрированной HCl до pH≈1. Двудецимолярный раствор хлороводородной кислоты 0,2 моль HCl/дм³ готовят из фиксанала или концентрированной хлороводородной кислоты (16,6 см³ концентрированной кислоты марки «ХЧ» ГОСТ 3118-77 разбавляют до 1000 см³ дистиллированной водой). Раствор восстановителя готовят растворением в дистиллированной воде (96 мл) 1 г гидроксида натрия (1% гидроксида натрия) раствора («ч.д.а.», ГОСТ 4228-77) и 3 г борогидрида натрия марки «ч.д.а.».

Затем к подкисленному раствору добавляют 0,4 мл раствора восстановителя, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 5 мин для восстановления всех форм селена до селеноводорода. Затем прибавляют 2,0 мл 2,3-диаминонафталина (ДАН) с массовой долей 0,1% и 2 мл гексана, встряхивают 1 мин и переносят в делительную

воронку объемом 100 см^3 . После расслаивания водную фазу возвращают в пробирку, а органическую фазу фильтруют через фильтр "белая лента" в пробирку объемом 10 мл. К водной фазе снова добавляют 2 мл гексана, встряхивают 1 мин и переносят в делительную воронку для расслаивания и разделения фаз. Водную фазу снова

возвращают в пробирку 25 см^3 и снова, добавив 2 мл новой порции гексана, закрывают пробкой и снова встряхивают. Экстракт из делительной воронки переносят на фильтр и фильтруют в пробирку с предыдущей порцией, 4-5 раз экстракций достаточно для количественного извлечения комплекса гидрида селена с ДАН. Объединенный экстракт флуориметрируют с помощью «Флюорат-02-3М» с соответствующими светофильтрами: 11 (385-460 нм, канал возбуждения), 5 (510-580 нм, канал регистрации) (таблица 1).

Навеску гранулированного элементного селена (марки «Ч», ГОСТ 5455-74 с массовой долей основного вещества более 99,9%, одну гранулу) взвешивают на аналитических весах, помещают в термостойкий стакан, приливают 10 см^3 концентрированной азотной кислоты («ч.д.а» ГОСТ 4461-77), накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане до растворения. Затем обмывают стекло и стенки стакана дистиллированной водой, раствор упаривают на водяной бане до «влажных солей».

Полученную селеновую кислоту растворяют в 1 см^3 концентрированной хлороводородной кислоты («ХЧ» ГОСТ 3118-77), количественно переносят в мерную колбу 100 см^3 с небольшим количеством децимолярной HCl (фиксанал) и доводят до метки раствором фиксанала HCl. Отбирают пипеткой Мора 10 мл и помещают в мерную колбу объемом 100 см^3 , доводят до метки раствором HCl. Таким образом, получают основной градуировочный раствор с концентрацией селена в пределах 100 мкг/см^3 .

Раствор хранится в склянке с притертой пробкой. Срок хранения - до года. Из данного градуировочного раствора в день выполнения методом последовательного разбавления готовят рабочий раствор селена. В таблице 2 представлены результаты измерения средних величин интенсивности флуоресценции экстрактов, приготовленных из рабочего раствора с концентрацией селена $1,8 \text{ мкг/см}^3$. Для последовательного разбавления градуированной пипеткой Мора объема 10 см^3 отбирают из основного градуировочного раствора аликвоту и помещают в градуированную мерную колбу объемом 100 см^3 , доводят до метки раствором HCl. После тщательного перемешивания пипетку промывают приготовленным ранее раствором, снова берут аликвоту и разбавляют в 10 раз и так далее. Градуировочный график представлен на рис. 1.

Рабочий раствор селена можно готовить также из аттестованных растворов ГСО 5976-91 селена (IV) $1,00 \text{ г/см}^3$.

Результаты определения селена предлагаемым способом представлены в таблицах 3-6.

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Легенда жизни». Содержание, заявленное производителем $5,0-10 \text{ мкг Se}$ в литре воды, табл. 3.

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Студеная». Содержание, заявленное производителем $5,0-7,0 \text{ мкг Se}$ в литре воды, табл. 4.

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Островская». Содержание, заявленное производителем $9,0-10 \text{ мкг Se}$ в литре воды, табл. 5.

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Selena». Содержание, заявленное производителем $5,0-8,0 \text{ мкг Se}$ в литре воды, табл. 6.

Таблица 1

5

Методика «Люмекс» (ГОСТ19413-89)	Заявляемое изобретение
Реагент : 2,3 - диаминонафталин с массовой долей 0,1%	
Растворитель : гексан , «ХЧ» ТУ 6 – 09 – 3375.	
Окислитель : $\text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$ Нагревание, выпаривание	10 мл воды + 10мл 0,2 М HCl Восстановление 0,4 мл 3% NaBH_4 + 1% NaOH
Экстрагируемая реагентом форма	
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{SeO}_4$	H_2Se

10

15

20

Приготовление градуировочных растворов селена

25

Таблица 2

Концентрация селена, мкг/мл	<Интенсивность>, отн. ед.
0,0018	0,2705
0,0036	0,3181
0,0054	0,3851
0,0072	0,5169
0,0090	0,6325

30

Результаты измерения средних величин интенсивности

35

40

45

Таблица 3

V,мл (n=3)	<I>, отн.ед.	C _{Se} , мкг/л	<C _{Se} >, мкг/л	Sr	<C>±ε, мкг/л
20	0,3423	7,10	7,28	0,16	7,28±0,40
	0,3485	7,34			
	0,3497	7,39			
20	0,3744	8,35	8,37	0,03	8,37±0,10
	0,3751	8,38			
	0,5193	8,40			

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Легенда жизни»

Таблица 4

V,мл (n=3)	<I>, отн.ед.	C _{Se} , мкг/л	<C _{Se} >, мкг/л	Sr	<C>±ε, мкг/л
20	0,2923	5,17	5,29	0,15	5,3±0,40
	0,2945	5,24			
	0,2997	5,45			
20	0,3144	6,02	6,05	0,02	6,05±0,04
	0,3151	6,05			
	0,3157	6,07			

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Студеная»

Таблица 5

V,мл (n=3)	<I>, отн.ед.	C _{Se} ,мкг/л	<C _{Se} >, мкг/л	Sr	<C>±ε, мкг/л
20	0,3323	6,71	6,84	0,19	6,8±0,4
	0,3342	6,80			
	0,3367	7,01			
20	0,3844	8,74	8,77	0,03	8,77±0,07
	0,3849	8,77			
	0,3852	8,80			

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Островская»

Таблица 6

V,мл (n=3)	<I>, отн.ед.	C _{Se} ,мкг/л	<C _{Se} >, мкг/л	Sr	<C>±ε, мкг/л
20	0,3112	5,89	5,97	0,08	6,0±0,2
	0,3342	6,80			
	0,3367	7,01			
20	0,3501	7,41	7,49	0,07	7,5±0,2
	0,3529	7,52			
	0,3537	7,55			

Результаты определения селена в бутилированной воде марки «Selena»

Формула изобретения

Безопасный экстракционно-флуориметрический способ определения селена в воде, включающий в себя обработку водного раствора 2,3-диаминонафталином в кислой среде $pH \approx 1$ хлороводородной кислоты, отличающийся тем, что к анализируемому раствору 10-20 мл добавляют 0,4 мл раствора 3%-ного щелочного борогидрида натрия восстановителя, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 5 мин для восстановления селена до селеноводорода, затем прибавляют 2,0 мл 2,3-диаминонафталина (ДАН) с массовой долей 0,1% и добавляют порциями по 2 мл гексана и встряхивают по 1 мин, переносят для расслаивания и разделения фаз в делительную воронку, отделенную водную фазу поочередно 4-5 раз экстрагируют порциями по 2 мл гексана, затем объединенный экстракт флуориметрируют.

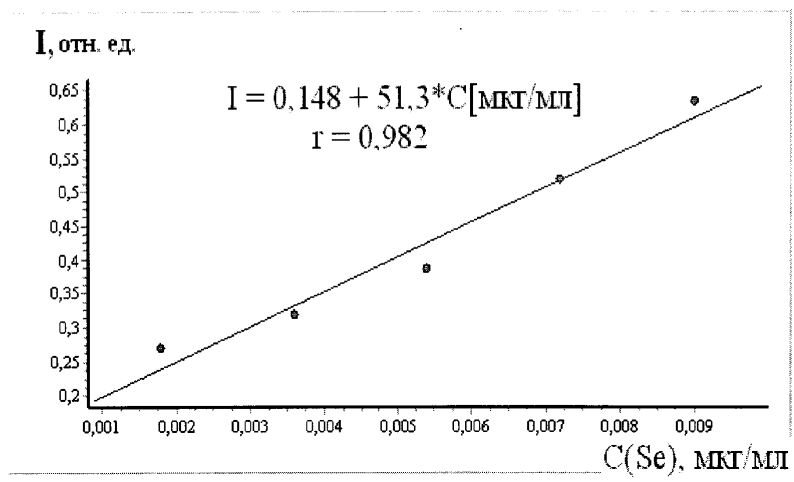


Рис. 1 – Градуировочный график рабочих растворов Se