



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35725 (13) A

(51) 6 G01N30/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ТЕСТОВОГО ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА (III) У ВОДІ

(21) 98031393

(22) 19.03.1998

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Запорожець Ольга Антонівна, Наджафова  
Оксана Юріївна, Сухан Василь Васильович

(73) Київський університет ім. Тараса Шевченка

(57) Спосіб тестового визначення заліза (III) у воді,  
що включає обробку індикаторного паперу розчи-

ном заліза (III) з наступним візуальним або спектрофотометричним детектуванням зміни його забарвлення, який відрізняється тим, що як індикаторний застосовують хроматографічний папір Filtrak FN-18, модифікований хлоридом тридецилоктадециламонію, або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію, а обробку здійснюють в динамічному режимі при pH 1-2 в присутності 0,7 моль/дм<sup>3</sup> тіоціанату натрію.

Запропонований винахід відноситься до аналітичної хімії та стосується способу тестового визначення заліза (III) при його вмісті 5-100 мкг/дм<sup>3</sup>, що може бути використано при аналізі вод різної категорії: стічної, природної, питної та високочистої.

Відомі способи візуально-тестового визначення заліза (III) у воді із застосуванням індикаторних паперів (III) [1-3]. Найбільш чутливий та селективний з них базується на використанні фільтрувального паперу, просоченого етанольним розчином суміші фенілфлуорону, диметилгліоксиму та хлориду цетилпіридинію [2]. Границя визначення заліза (III) становить 200 мкг/дм<sup>3</sup>, що значно вище ГДК у питній воді [4]. Визначенню не заважають 50-кратний надлишок міді (II), нікелю (II), кобальту (II), свинцю (II) та цинку (II).

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, є візуально-тестовий спосіб визначення заліза (III) за допомогою реактивного індикаторного паперу (РІП) з ковалентно закріпленим на його поверхні похідним 1-оксо-2,2-дигідроізохінолін-3-карбоксигідрозиду [3]. Границя визначення заліза (III) в динамічному режимі становить 10 мкг/дм<sup>3</sup> при об'ємі проби 30 см<sup>3</sup> і детектуванні зміни забарвлення методом спектроскопії дифузійного відбиття. РІП дозволяє визначати залізо (III) на рівні та нижче ГДК у питній воді, але не придатний для контролю його вмісту в високочистих водах та препаратах [5]. Шкала характеризується недостатньою контрастністю (перехід забарвлення від білого до сіро-фіолетового). Використання способу обмежено також складністю приготування РІП та малою доступністю реагентів.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості візуально-тестового визначення

заліза (III) за допомогою ІП. Вирішення задачі досягається тим, що в способі визначення заліза (III), що включає обробку ІП розчином заліза (III) з наступним візуальним або спектрофотометричним детектуванням зміни його забарвлення, як індикаторний застосовують хроматографічний папір Filtrak FN-18, модифікований хлоридом тридецилоктадециламонію (ТДОДА), або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію (МПДЕДА), а обробку здійснюють при pH 1-2 в присутності 0,7 М тіоціанату натрію шляхом прокачування 100 мл розчину крізь скляний фільтр №4 з диском ІП діаметром 20 мм.

Використання способу тестового визначення заліза (III) дає позитивний ефект порівняно з відомим способом, який полягає у підвищенні чутливості визначення заліза (III) у 5 разів (межа визначення 2 мкг/дм<sup>3</sup> замість 10 мкг/дм<sup>3</sup> за прототипом), а також контрастності забарвлення (забарвлення змінюється від білого до червоного замість сіро-фіолетового).

Оптимальні умови визначення заліза (III):

хроматографічний папір Filtrak FN-18 (Німеччина), модифікований хлоридом тридецилоктадециламонію (ТДОДА), або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію (МПДЕДА); концентрація тіоціанату натрію 0,7 моль/л; pH визначення 1-2;

швидкість прокачування 100 мл розчину заліза (III) крізь диск ІП, вміщений в скляний фільтр № 4, становить 10 см<sup>3</sup>/хв.

Визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>, на рівні їх ГДК у воді, іони Cu<sup>2+</sup> при їх вмісті ≤ 0,05 мг/дм<sup>3</sup>, а також та 25-кратний надлишок іонів PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

(19) UA (11) 35725 (13) A

Зміна забарвлення ІП спостерігається в діапазоні концентрацій заліза (ІІІ) 5-100 мкг/дм<sup>3</sup>. Границя визначення заліза(ІІІ) в динамічному режимі при детектуванні зміни забарвлення методом спектроскопії дифузійного відбиття складає 2 мкг/дм<sup>3</sup>.

Таким чином, суттєвими ознаками даного способу є те, що обробку індикаторного паперу розчином заліза (ІІІ) з наступним візуальним або спектрофотометричним детектуванням зміни його забарвлення, як індикаторний застосовують хроматографічний папір Filtrak FN-18, модифікований хлоридом тридецилоктадециламонію (ТДОДА), або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію (МПДЕДА), а обробку здійснюють при рН 1-2 в присутності 0,7 М тіоціанату натрію шляхом прокачування 100 мл розчину крізь скляний фільтр № 4 з диском ІП діаметром 20 мм із швидкістю 10 см<sup>3</sup>/хв.

Застосування для визначення заліза (ІІІ) хроматографічного паперу Filtrak FN-18, що модифікований хлоридом тридецилоктадециламонію (ТДОДА) або дихлоридом N-метил-N,N',N',N'-пентадецилетилдіамонію (МПДЕДА) при рН 1-2 в присутності 0,7 М розчину тіоціанату натрію у літературі не відоме, що дозволяє вважати запропонований спосіб таким, що відповідає критеріям "новизна" та "суттєві відмінності".

Винахід ілюструється наступними прикладами.  
Приклад 1

Індикаторний папір (ІП-1) отримували витриманням хроматографічного паперу Filtrak FN-18 протягом 30 хв в 5·10<sup>-3</sup> М розчині ТДОДА або МПДЕДА, який готували розчиненням ТДОДА або МПДЕДА у суміші гептану та толуолу з співвідношенням 1:1, з наступним висушуванням у сушильній шафі протягом 2 годин при температурі 70°C.

До 100 см<sup>3</sup> розчину, що містив 0,5-10 мкг іонів заліза (ІІІ), додавали 35 см<sup>3</sup> 2 М водного розчину тіоціанату натрію, розчин азотної кислоти до рН 1,5, контролюючи кислотність рН-метром рН-673 М. Одержаний розчин за допомогою водоструминного насоса з швидкістю 10 см<sup>3</sup>/хв прокачували через диск ІП-1 діаметром 20 мм, що був вміщений в скляний поруватий фільтр (№ 4) діаметром 20 мм, з наступним вимірюванням коефіцієнту дифузійного відбиття ІП-1 при λ=480 нм. Для отримання візуальної кольорової шкали крізь диск ІП-1 прокачували розчини, що містили 0,5; 1,5; 2,5; 5,0; 7,5 та 10 мкг заліза (ІІІ) і всі компоненти як вказано вище. Зміна забарвлення паперу спостерігалась від білого до червоного.

Концентрацію заліза (ІІІ) в розчині знаходили, порівнюючи забарвлення ІП-1 з стандартною шкалою, або за калібрувальним графіком, побудованим в координатах: коефіцієнт дифузійного відбиття ІП-1 при λ=480 нм - концентрація заліза (ІІІ), мкг/дм<sup>3</sup>. Лінійність калібрувального графіка зберігається в інтервалі 5-100 мкг/дм<sup>3</sup>. Границя визначення складає - 2 мкг/дм<sup>3</sup>.

Приклади 2-4

Обґрунтування вибору паперу

Індикаторні папери ІП-2, ІП-3 та ІП-4 отримували витриманням відповідно хроматографічного паперу Filtrak FN-15, Filtrak FN-16 та фільтрувального паперу "синя стрічка" протягом 30 хв в 5·10<sup>-3</sup> М розчині ТДОДА або МПДЕДА, який готували як вказано в прикладі 1, з наступним висушу-

ванням отриманих ІП у сушильній шафі протягом 2 годин при температурі 70°C.

100 см<sup>3</sup> води з вмістом заліза (ІІІ) 5 мкг та всіх компонентів, як у прикладі 1, прокачували за допомогою водоструминного насоса крізь скляний фільтр як вказано вище, що містив ІП-2, ІП-3 та ІП-4. Далі всі операції проводили як вказано в прикладі 1. Результати наведені у табл. 1.

Таблиця 1

Залежність правильності визначення заліза (ІІІ) від типу ІП

Приклад №	ІП	Правильність визначення, %
1	ІП-1	100
2	ІП-2	80
3	ІП-3	60
4	ІП-4	50

З таблиці видно, що найкращим виявився папір ІП-1 на основі Filtrak FN-18. Основне обмеження ІП-2-ІП-4 обумовлене швидким розмоканням (при пропусканні 50-100 см<sup>3</sup> водного розчину) Filtrak FN-16, Filtrak FN-15 та фільтрувального паперу (синя стрічка), а також через забрудненість останнього іонами заліза (ІІІ).

Приклади 5-10

Обґрунтування оптимального інтервалу рН для визначення заліза (ІІІ)

ІП-1 готували як вказано в прикладі 1.

До 100 см<sup>3</sup> води, що містить 5 мкг заліза (ІІІ) додавали всі компоненти, як в прикладі 1, крім розчину азотної кислоти, яку вводили в кількості, необхідній для створення рН 0, 1, 2, 3, 4 та 5, контролюючи його величину рН-метром. Далі проводили всі операції, як вказано в прикладі 1. Вміст заліза (ІІІ) знаходили як в прикладі 1. Результати наведені у табл. 2. Видно, що оптимальним є рН 1-2. При рН>2 залізо (ІІІ) зв'язується у гідроксокомплекс, що заважає утворенню тіоціанатних ацидокомплексів. При рН<1 папір при висушуванні стає крижим і непридатним для роботи.

Таблиця 2

Вплив рН розчину на правильність визначення заліза (ІІІ)

Приклад №	рН	Правильність визначення, %
5	0	95
6	1	99
1	1,5	100
7	2	99
8	3	85
9	4	65
10	5	44

Приклади 11- 17

Обґрунтування оптимальної концентрації тіоціанату натрію

ІП-1 готували, як вказано в прикладі 1.

До 100 см<sup>3</sup> води, що містить 10 мкг заліза (III) додавали всі компоненти, як у прикладі 1, крім тіоціанату натрію, який вводили у концентрації 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 1,0 моль/дм<sup>3</sup>. Далі проводили всі операції, як вказано в прикладі 1. Вміст заліза (III) визначали за калібрувальним графіком або візуально порівнянням забарвлення ІП-1 з стандартною шкалою. Результати наведені у табл. 3. Видно, що оптимальною є концентрація тіоціанату натрію  $\geq 0,6$  моль/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 3

Вплив концентрації тіоціанат-іонів на правильність визначення заліза (III)

Приклад №	C <sub>SCN</sub> , моль/дм <sup>3</sup>	Правильність визначення, %
11	0,05	45
12	0,1	68
13	0,3	75
14	0,5	88
15	0,6	98
1	0,7	100
16	0,8	100
17	1,0	100

#### Приклад 18-22

Обґрунтування оптимальної швидкості прокачування розчину заліза (III) крізь диск ІП-1 ІП-1 готували, як вказано в прикладі 1.

До 100 см<sup>3</sup> розчину, що містить 5 мкг заліза (III), додавали всі компоненти як вказано в прикладі 1. Одержаний розчин за допомогою водоструминного насоса з швидкістю 2; 5; 15; 20 см<sup>3</sup>/хв прокачували крізь ІП-1, як вказано в прикладі 1. Далі проводили всі операції як вказано в прикладі 1. Вміст заліза (III) знаходили за калібрувальним графіком або за стандартною шкалою. Результати наведені у таблиці 4. Видно, що оптимальна швидкість прокачування становить 10 см<sup>3</sup>/хв.

Таблиця 4

Вплив швидкості прокачування розчину на правильність визначення заліза (III)

Приклад №	Швидкість прокачування, см <sup>3</sup> /хв	Правильність визначення, %
18	2	100
19	5	100
1	10	100
20	15	90
21	20	70

#### Приклад 22- 39

Вплив сторонніх іонів на результати визначення заліза (III) ІП-1 готували, як вказано в прикладі 1.

До 100 см<sup>3</sup> розчину, що містив 2 мкг заліза (III), додавали всі компоненти як у прикладі 1 та 1-5 мкг міді (II), 2-5 мкг кобальту (II), 1-100 мкг цинку (II), 2-10 мкг нікелю (II), 2-20 мкг марганцю (II), 0,4-10 мг хлориду натрію, 2-50 мкг фосфату натрію, 1-20 мг сульфату натрію. Одержаний розчин за допомогою водоструминного насоса прокачували крізь диск ІП-1, як вказано в прикладі 1. Далі проводили всі операції як вказано в прикладі 1. Вміст заліза (III) знаходили за калібрувальним графіком або за стандартною шкалою. Результати наведені у табл. 5.

Видно, що визначенню заліза (III) не заважають на рівні ГДК у воді іони:  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Cl^-$  іони  $Cu^{2+}$  при їх вмісті  $\leq 0,05$  мг/дм<sup>3</sup>, а також 25-кратний надлишок іонів  $PO_4^{3-}$ .

#### Приклади 40- 47

Визначення заліза (III) у стандартних, модельних розчинах, природній та дистильованій водах

В табл. 6 наведена статистична обробка результатів визначення заліза (III) в стандартних розчинах з використанням ІП-1.

Таблиця 5

Точність визначення заліза (III) у присутності сторонніх іонів

Приклад №	Іон	Кратність надлишку	Точність визначення, %	Приклад №	Іон	Кратність надлишку	Точність визначення, %
22	Cu(II)	0,5	100	31	-"	5	100
23	-"	1	100	32	Mn(II)	1	100
24	-"	2	98	33	-"	10	100
25	Co(II)	1	100	34	Cl <sup>-</sup>	200	100
26	-"	2	100	35	-"	5000	99
27	Zn(II)	0,5	100	36	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2	99
28	-"	1	100	37	-"	25	98
29	-"	50	100	38	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	500	100
30	Ni(II)	1	100	39	-"	1000	100

Таблиця 6

Статистична обробка результатів визначення заліза (III) стандартних розчинах методом спектроскопії дифузійного відбиття з використанням ІП-1 (n=5, P=0,95)

Приклад №	Fe <sup>3+</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>		S <sub>r</sub>
	введено	знайдено x±Δx	
40	6	6±1	0,13
41	50	50±3	0,05
42	100	100±5	0,04

Відносна похибка при спектроскопічному детектуванні не перевищувала 0,13, а при візуальному способі - 0,25.

З даних табл. 6 видно, що даний спосіб є достатньо точний та має задовільну відтворюваність.

В табл. 7 наведена статистична обробка результатів визначення заліза (III) в модельних розчинах.

Таблиця 7

Статистична обробка результатів визначення заліза (III) в модельних розчинах, що містили, мг/дм<sup>3</sup>: Ca(II) та Na(I) - 100, Mg(II) - 30 та K(I) - 10, методом спектроскопії дифузійного відбиття (n=5, P=0,95)

Приклад №	Fe <sup>3+</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>		S <sub>r</sub>
	введено	знайдено x±Δx	
43	25	25±2,5	0,08
44	50	50±3	0,05

З даних табл. 7 видно, що катіони лужних і лужноземельних металів не заважають визначенню заліза (III).

В табл. 8 наведена статистична обробка результатів визначення заліза (III) у питній воді.

Таблиця 8

Статистична обробка результатів визначення заліза (III) у пробі питної води об'ємом 10 см<sup>3</sup> методом спектроскопії дифузійного відбиття з використанням ІП-1 (n=5, P=0,95)

Приклад №	Fe <sup>3+</sup> , мкг/дм <sup>3</sup>		S <sub>r</sub>
	введено	знайдено x±Δx	
45	0	20±2	0,08
46	10	31±3	0,08
47	25	45±4	0,07

Правильність одержаних результатів підтверджено методом внутрішнього стандарту ("введено-знайдено")

Практичне застосування способу, що заявляється, дозволяє підвищити чутливість визначення мікрокількостей заліза (III) у 5 разів у порівнянні з прототипом (межа визначення 2 мкг/дм<sup>3</sup> замість 10 мкг/дм<sup>3</sup> за прототипом), а також контрастність забарвлення (забарвлення змінюється в діапазоні білий - червоний колір замість білий - сіро-фіолетовий за прототипом).

Джерела інформації

1. Jungreis E. Spot Test Analysis. Clinical, environmental, forensic and geochemical application. Chemical Analysis, v. 75, A Wiley-Interscience Publ. 1985, 315 p.

2. Панталер Р.П., Тимченко А.К., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Экспрессное полуколичественное определение железа в питьевой воде с помощью индикаторной бумаги // - Журн. аналит. химии. - 1997. - 52, № 4. - С. 384-386.

3. Островская В.М., Аксенова М.С., Медведева Р.Л. Экспрессное определение Fe (II, III) с помощью реактивной индикаторной бумаги РИБ ОХИХКГ-6-Ц // - Журн. аналит. химии. - 1987. - 42, № 12. - С. 2201-2204.

4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопедический справ. - М.: Госстандарт России, 1995. - 618 с.

5. ОСТ 11029. 003-80. Изделия электронной промышленности. Вода, применяемая в производстве. Марки, технические требования. Методы очистки и анализа. Введ. 03.05.81.

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)  
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26  
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку \_\_\_\_\_ 2001 р. Формат 60х84 1/8.  
Обсяг \_\_\_\_\_ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. \_\_\_\_\_

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180.  
(044) 268-25-22