



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36330 (13) A

(51) 6 G01N21/78

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ АРСЕНУ

(21) 99126590

(22) 03.12.1999

(24) 16.04.2001

(33) UA

(46) 16.04.2001, Бюл. № 3, 2001 р.

(72) Гудзенко Людмила Василівна, Панталер Револьд Петрович, Бланк Аврам Борисович

(73) Інститут монокристалів науково-технологічного концерну "Інститут монокристалів" Національної академії наук України

(57) 1.Спосіб визначення арсену, що включає переведення його у забарвлену сполуку у кислому середовищі із застосуванням сірковмісного органічного реагенту і фотометрування одержаного забарвленого розчину, який відрізняється тим, що як сірковмісний органічний реагент застосовують

тетраметил-4,4'-діамінотіобензофенон (тіокетон Міхлера) з концентрацією 0,07-0,10 мас.%, і процес утворення забарвленої сполуки проводять у присутності молібдату амонію і неіоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР) при таких концентраціях реагентів, мас.%:

молібдат амонію	1,5-4,5
ПАР	1,11-1,49

в середовищі сірчаної кислоти з концентрацією 10,7-16,0 мас.% до одержання стійкого забарвленого розчину.

2.Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що тетраметил-4,4'-діамінотіобензофенон (тіокетон Міхлера) уводять у реакційну суміш у вигляді розчину в органічному розчиннику, що змішується з водою.

Винахід, що передбачається, має бути віднесений до розділу аналітичної хімії, тобто до способів визначення арсену за допомогою фотометричного реагенту сірковмісної органічної сполуки, і може бути застосований при визначенні арсену у воді, повітрі та інших об'єктах.

Відомо спосіб визначення арсену з застосуванням як сірковмісний фотометричний реагент 8-меркаптохіноліну. Арсен попередньо відокремлюють за допомогою екстракції у вигляді галогеніду арсену. До екстракту додають ацетону, розчин 8-меркаптохіноліну в тетрагидрометані. Органічний розчин, який одержали, фотометрують. Коефіцієнт молярного поглинання при довжині хвилі 380 нм дорівнює 1900. Нижня границя визначення арсену складає 3 мкг/мл (див.: Stara V., Talanta, 1970, v. 17, p. 541-545).

Відомо спосіб визначення арсену, коли застосовується як сірковмісний аналітичний реагент 1-дитіонафтоат тетраметиламонію. Спосіб полягає у тому, що застосовують екстракцію комплексної сполуки арсену з 1-дитіонафтоатом тетраметиламонію хлороформом у хлороводневому середовищі і вимірюють оптичну густину органічного розчину. Цей спосіб дозволяє визначити 0,2-4,5 мкг арсену. Молярний коефіцієнт поглинання при довжині хвилі 390 нм дорівнює 16500 (див.: Гертнер М.Д., Янсон Э.Ю. Авторское свидетельство СССР № 243248 кл. 42L3/08).

Запропоновано також спосіб визначення арсену за допомогою сірковмісного реагенту 2-меркаптоетанолу. Процес взаємодії арсену з реагентом проводять у хлороводневому середовищі. Оптичну густину розчину вимірюють при довжині хвилі 280 нм. Молярний коефіцієнт світлопоглинання дорівнює 2160. Градувальний графік лінійний в інтервалі 0,5-60 МКГ/МЛ арсену (див.: Coskun A.N., Afsar H., Baykut F. Chim. acta turc., 1981, v. 9, p. 109-125).

Способи визначення арсену, які перелічені вище, недостатньо чутливі, мають низькі коефіцієнти поглинання. Фотометруванню підлягає розчин в ультрафіолетовій області спектру, що потребує застосування складних і дорогих приладів. Дуже часто комплексну сполуку арсену з реагентом екстрагують з розчину, що аналізується, за допомогою легколетких токсичних розчинників, які забруднюють навколишнє середовище.

Найбільш близьким до даного винаходу є спосіб визначення арсену із застосуванням як сірковмісного реагенту дитіопірилметану або аналогічного тіопіразолону. Спосіб полягає у тому, що до розчину, який аналізується, з вмістом арсену від 10 до 90 мкг, додають 2 мл 0,01 М розчину дитіопірилметану у оцтовій кислоті, яку змішано з водою у співвідношенні 1:1. Додають розчин сірчаної кислоти до об'єму 25 або 50 мл, щоб її концентрація була 2,25 М. Вимірюють оптичну густину розчину на спектрофотометрі три довжині хвилі 330 нм

відносно розчину, який не вміщує арсену. Кількість арсену визначають із градувального графіка, який будують у інтервалі вмісту арсену 10-90 мкг. Молярний коефіцієнт поглинання одержаної сполуки дорівнює 26400. Спосіб дозволяє визначати від 0,3 мкг/мл арсену.

Визначенню арсену не заважає присутність 200-кратної кількості цинку, 5-кратної міді, 10-кратної заліза (III) (див.: Акимов В.К., Ефремова Л.В. и Рудзит Г.П. Журн. аналит. химии. –1978. -Т. 33. - С. 934-937).

Способу притаманні такі недоліки:

спосіб недостатньо чутливий і його неможливо застосувати для визначення в об'єктах з малим вмістом арсену, наприклад у питній та природній воді. Згідно з санітарно-токсикологічним показником гранично допустима концентрація арсену в питній воді та воді водоймищ дорівнює 0,05 мг/л, а за допомогою способу, який описане вище, визначають більш ніж 0,3 мг/л;

визначенню арсену заважає присутність іонів вісмуту, кадмію;

для проведення аналізу необхідно мати складну і дорожу апаратуру, бо розчин фотометрують в ультрафіолетовій області спектру.

Ці недоліки обмежують застосування способу, який прийнято за прототип.

Завданням даного винаходу була розробка способу визначення арсену з більшою чутливістю і селективністю до іонів арсену та спрощення апаратури, яку застосовують під час аналізу.

Рішення поставленої задачі було досягнуто тим, що спосіб визначення арсену, що включає переведення його у забарвлену сполуку у кислому середовищі із застосуванням сірковмісного органічного реагенту і фотометрування одержаного забарвленого розчину, згідно з винаходом, як сірковмісний органічний реагент застосовують тетраметил-4,4'-діамінотіобензофенон (тіокетон Міхлера) з концентрацією 0,07-0,10 мас.% і процес утворення забарвленої сполуки проводять у присутності молібдату амонію і неіоногенної поверхнево-активної речовини (ПАР) при таких концентраціях реагентів мас. %: молібдат амонію 1,5-4,5, ПАР 1,11-1,49 в середовищі сірчаної кислоти з концентрацією 10,7-16,0 мас.% до одержання стійкого забарвлення розчину.

Тетраметил-4,4'-діамінотіобензофенон (тіокетон Міхлера) уводять у реакційну суміш у вигляді розчину в органічному розчиннику, що змішується з водою.

Тіокетон Міхлера застосовано як сірковмісний органічний реагент, який приймає участь в процесі утворення забарвленої сполуки. У зв'язку з тим, що реагент малорозчинний у воді, застосовують його розчин в органічному розчиннику, який змішується з водою.

Молібдат амонію спільно з тіокетоном Міхлера призводить до утворення стійкого забарвлення розчину.

Неіоногенний ПАР призводить до підвищення чутливості реакції.

Процес утворення забарвленої сполуки відбувається у кислому середовищі, що утворюють за допомогою сірчаної кислоти.

Вивчено вплив кожного реагенту, щоб досягти поставленої задачі.

Як можна бачити з даних, наведених у табл. 1, позитивний ефект досягається тільки у концентраційних межах реагентів за даним винаходом, які приймають участь в реакції. Збільшення або зниження діапазону концентрацій за даним способом призводить до зниження чутливості способу.

Спосіб визначення арсену, згідно з винаходом, полягає в тому, що до дослідного розчину, що вміщує арсен, додають розчин компонентів у концентраціях за даним способом, витримують до одержання стійкого забарвлення розчину, вимірюють оптичну густину відносно контрольного розчину на фотоелектроколориметрі або спектрофотометрі. Кількість арсену знаходять згідно з градувальним графіком.

Приклад 1. Загальний спосіб визначення арсену

До розчину, що аналізується, з вмістом арсену від 0,2 до 3,0 мкг, додають 3 мл розчину сірчаної кислоти з концентрацією 10,7%, 1 мл розчину молібдату амонію з концентрацією 1,5%, 0,7 мл розчину синтанолу з концентрацією 1,1% та 0,5 мл ацетонового розчину тіокетона Міхлера з концентрацією 0,07%. Доводять об'єми розчинів дистильованою водою до 25 мл. За 30 хвилин вимірюють оптичну густину розчину відносно контрольного розчину, що містить усі перелічені реагенти, на фотоелектроколориметрі. Кількість арсену знаходять з градувального графіка, який побудовано для інтервалу арсену 0,2-3,0 мкг.

У табл.2 наведена метрологічна характеристика способу визначення арсену.

Приклад 2. Визначення арсену у питній і мінеральній воді за способом додатка

Підготування проби. Згідно з відомою методикою, підготування проби проводять таким чином (див.: Методы анализа веществ высокой чистоты. – М.: Наука, 1965. - С.143).

У дві склянки вводять рівні об'єми проби, яка досліджується (25-30 мл). В одну з склянок додають арсену в інтервалі 0,2-2,0 мкг. В третю склянку вводять об'єм дистильованої води для контрольної проби рівний об'єму проби, що досліджується. В усі склянки додають по 13 мл розчину сірчаної кислоти, яка розведена водою у співвідношенні 1:1, приливають дистильовану воду до 40 мл. До сумішей додають 1,5 мл 20% розчину калію йодиду, 1 мл 5% розчину аскорбінової кислоти. Одержану суміш переводять в ділильну лійку та 1 хв збовтують з 5 мл 1% хлороформного розчину діетилдітіокарбамінової кислоти.

Екстракт відокремлюють, додають 1 мл концентрованої азотної кислоти і упарюють.

Визначення арсену. Залишок, одержаний після підготування проби, розчиняють у 3 мл 13,3% розчині сірчаної кислоти, додають 1 мл 3% розчину молібдату амонію, 0,7 мл 1,3% розчину синтанолу, 0,5 мл 0,08% ацетонового розчину тіокетона Міхлера. Доводять об'єми розчинів дистильованою водою до 25 мл. За 30 хвилин вимірюють оптичну густину розчинів без додатку і з додатком арсену відносно контрольного розчину на фотоелектроколориметрі. Отримані результати використовують при побудованні графіка: по осі абсцис відкладають кількість доданого арсену, по осі ординат оптичні густини розчинів, отримані при вимірюванні, з додатком і без додатку арсену. Пряма, що здобу-

то, відсікає ліворуч від нуля по осі абсцис відрізок, який дорівнює кількості арсену в пробі, яка досліджується.

Правильність отриманих результатів визначення арсену у воді і їх метрологічні характеристики наведені у табл. 3.

Інші приклади з концентраціями реагентів за даним способом зведені у табл. 1.

У табл. 4 наведено порівняльні характеристики прототипу і даного способу.

З опису і прикладів реалізації можна бачити, що даний спосіб визначення арсену дозволяє:

підвищити чутливість визначення арсену в 37 разів (за даним способом 0,008 мкг/мл, за прототипом - 0,3 мкг/мл);

підвищити селективність відносно іонів цинку, міді, заліза, вісмуту, кадмію;

апаратне оформлення способу спрощується за рахунок того, що фотометруванню підлягає розчин у видимій області спектру.

Таблиця 1

Вплив концентрацій реагентів на результат визначення арсену

Концентрація мас. %				Уведено арсену, мкг	Знайдено арсену, мкг
сірчана кислота	молібдат амонію	синтанол	тіокетон Міхлера		
5,3	3,0	1,3	0,08	1,0	0
8,0	"	"	"	"	0
9,3	"	"	"	"	0
10,7	"	"	"	"	0,96±0,02
13,3	"	"	"	"	0,98±0,06
16,0	3,0	1,3	0,08	1,0	1,03±0,04
21,3	"	"	"	"	0,52±0,02
24,0	"	"	"	"	0,32±0,03
13,3	0,7	1,3	0,08	1,0	0
"	1,5	"	"	"	1,01±0,09
"	3,0	"	"	"	1,13±0,04
"	4,5	"	"	"	1,26±0,12
"	7,5	"	"	"	1,50±0,30
13,3	3,0	0,74	0,08	1,0	0,68±0,18
"	"	0,93	"	"	0,65±0,08
"	"	1,11	"	"	0,86±0,04
"	"	1,30	"	"	0,98±0,06
"	"	1,49	"	"	0,89±0,03
"	"	3,25	"	"	0,65±0,08
13,3	3,0	1,3	0,05	2,0	0,79±0,13
"	"	"	0,07	"	1,94±0,03
"	"	"	0,08	"	2,07±0,01
"	"	"	0,10	"	1,92±0,06
"	"	"	0,26	"	1,98±0,30

Таблиця 2

Кількість дослідів	Уведено арсену, мкг	Середня оптична густина	Знайдено арсену, мкг	Відносне стандартне відхилення
8	0,2	0,055±0,010	0,19±0,04	0,26
9	0,5	0,141±0,012	0,53±0,05	0,13
11	1,0	0,301±0,013	1,20±0,05	0,07
10	2,0	0,523±0,018	2,13±0,08	0,05
11	3,0	0,730±0,012	2,99±0,05	0,03

Таблиця 3

Проба, яка досліджується	Додаток арсену, мг/л	Знайдено арсену в пробі, мг/л	Кількість дослідів	Відносне стандартне відхилення
Питна вода	0,02	0,013±0,005	5	0,31
“	0,06	0,014±0,001	9	0,21
Мінеральна вода	0,02 і 0,06	0,006±0,001	14	0,22

Таблиця 4

Показник	Прототип	Спосіб, що пропонується
Чутливість, мкг/мл	0,3	0,008
Коефіцієнт молярного поглинання	26400	102000
Довжина хвилі при вимірюванні, нм	330	640
Селективність (відношення As:E, що заважає визначенню As):		
цинк	1:200	1:500
мідь (II)	1:5	1:200
залізо (III)	1:10	1:150
вісмут	заважає	1:500
кадмій	заважає	1:200
свинець	-	1:500
кобальт	-	1:250
Відносне стандартне відхилення	0,024 (для 38 мкг As)	0,03 (для 3 мкг As)

---

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

---