



УКРАЇНА

(19) UA (11) 39321 (13) A

(51) 7 G01N30/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ПОЛІФОСФАТІВ У ВОДІ

(21) 2000031369

(22) 09.03.2000

(24) 15.06.2001

(33) UA

(46) 15.06.2001, Бюл. № 5, 2001 р.

(72) Трохименко Ольга Митрофанівна, Сухан Василь Васильович, Набиванець Богдан Йосипович

(73) Київський національний університет імені Тараса Шевченка

(57) Спосіб визначення поліфосфатів у воді, що включає визначення різниці між вмістом суми поліфосфатів і ортофосфату та вмістом ортофосфату шляхом гідролізу поліфосфатів у кислому середовищі до ортофосфату, утворення та відновлення оловом (II) молібдофосфатного гетерополіком-

плексу, фотометрування розчину, який відрізняється тим, що для утворення та відновлення молібдофосфатного гетерополікомплексу при визначенні сумарного вмісту поліфосфатів і ортофосфату, вмісту ортофосфату та побудові градувального графіка створюються однакові концентраційні умови за молібденом (VI), молярним співвід-

ношенням $\frac{[H^+]}{[M(VI)]}$ та оловом (II), завдяки засто-

суванню одного й того ж розчину молібдену (VI) та використанню однакового об'єму проб води для аналізу.

Винахід належить до аналітичної хімії, зокрема, до способів визначення фосфору, і може бути використаний заводськими та науково-дослідними лабораторіями для контролю вмісту фосфору у формі поліфосфатів у природних, питних та техногенних водах.

Фосфор, що знаходиться у водах у вигляді різноманітних сполук, поділяють на розчинний і нерозчинний, кожний з яких, у свою чергу, поділяють на неорганічний і органічний [1]. Поліфосфати у водах дуже повільно гідролізують з утворенням ортофосфату як кінцевою продукту цих перетворень. Конденсовані фосфати (пірофосфат, трифосфат, триполіфосфат тощо) поступають у поверхневі води, головним чином внаслідок застосування синтетичних миючих засобів.

Практично єдиною фотометричною реакцією для визначення фосфору є утворення гетерополікомплексів [2]. Оскільки гетерополікомплекси утворює лише фосфор у формі ортофосфату, то вміст поліфосфатів у водах визначають після їх кислотного гідролізу до ортофосфату. Ортофосфати визначають фотометричне у вигляді гетерополікомплексів за допомогою молібдату і відновників [3, 4]. Вміст поліфосфатів (А) розраховують за різницею між вмістом суми поліфосфатів і ортофосфату (А+Б) та вмістом ортофосфату (Б), (фіг. 1, 2).

Загальними недоліками цих способів є низька точність внаслідок використання двох різних за кислотністю та концентрацією молібдену (VI) роз-

чинів молібдату: сильнокислого для визначення вмісту Б і побудови градувального графіка та слабокислого для визначення вмісту суми А+Б.

Найбільш близьким до пропонованого за технічною суттю та результатами, що досягаються, є фотометричний спосіб [5]. Цей спосіб ґрунтується на гідролізі поліфосфатів у кислому середовищі до ортофосфату, фотометричному визначенні вмісту суми А+Б за допомогою молібдату і олова (II). В окремій пробі (без проведення гідролізу) визначають вміст Б, що початково знаходився у воді. Для обчислення вмісту А від вмісту суми А+Б віднімають вміст Б.

До недоліків відомого способу визначення поліфосфатів у воді можна віднести:

низьку точність, обумовлену використанням двох різних за кислотністю і концентрацією молібдену (VI) розчинів молібдату. В кислому розчині молібдату (реактив I), який використовується для визначення вмісту Б та побудови градувального графіку, міститься 25 г $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в 1 дм³ розчину, а у слабокислому розчині молібдату (реактив II), який рекомендується для визначення вмісту суми А+Б, - 10 г цього ж препарату в 407 см³ розчину, тобто 22,6 г у перерахунку на 1 дм³. Згідно з прописом аналізу, на 100 см³ проби при визначенні вмісту суми А+Б додають 1 см³ реактиву II, а реактиву I при визначенні вмісту Б також 1 см³, але на 50 см³ проби. Таким чином, при визначенні вмісту суми А+Б концентрація $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ більше, ніж у двічі нижча, ніж

(19) UA (11) 39321 (13) A

при визначенні вмісту Б (табл. 1). З табл. 1 видно також, що в реактиві I порівняно з реактивом II у

18 разів вище молярне співвідношення $\frac{[H^+]}{[M\alpha(VI)]}$.

Це суттєво впливає на стан знаходження молібдену (VI) у розчині [2, 6], а, отже, і на його реакційну здатність відносно ортофосфату, а також на співвідношення між Мо і Р в утворюваних аналітичних формах та їх ступінь відновлення, тобто на їх фотометричні характеристики у розчинах;

низька точність обумовлена також використанням різних об'ємів проб води для визначення вмісту Б (50 см³) і вмісту суми А+Б (100 см³), що призводить до різної концентрації відновника, оскільки додають однаковий об'єм (по 1 см³) одного й того ж робочого розчину олова (II) (табл. 1);

додаткові витрати реактивів і часу на приготування двох різних розчинів молібдату.

В основу винаходу поставлено задачу підвищення точності в способі визначення поліфосфатів у воді. Це досягається за рахунок застосування одного й того ж розчину молібдену (VI) та використання однакового об'єму проб вод для визначення вмісту суми А+Б і вмісту Б, що забезпечує точність визначення 10%. Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення поліфосфатів у воді для визначення вмісту суми А+Б використовують пробу води об'ємом 50 см³, а для визначення вмісту Б та побудови градувального графіка використовують слабкокислий розчин молібдену (VI) (реагент II).

Відмінними ознаками способу за винаходом є: застосування слабкокислого розчину молібдату (реагент II) для визначення вмісту Б та побудови градувального графіка та використання проби води об'ємом 50 см³ при визначенні вмісту суми А+Б.

В основу пропонованого способу визначення поліфосфатів у воді покладено виявлений ефект (на прикладі пірофосфату, трифосфату, триполіфосфату) відсутності гідролізу поліфосфатів у середовищі 0,12 моль/дм³ сульфатної кислоти (1 см³ 37%-вої, тобто 6,07 моль/дм³ сульфатної кислоти на 50 см³ проби) протягом 30 хв при кімнатній температурі ($\leq 25^\circ\text{C}$). Відсутність гідролізу поліфосфатів у середовищі 0,12 моль/дм³ сульфатної кислоти при температурах $\leq 25^\circ\text{C}$ надає можливість визначати вміст Б протягом вказаного часу за допомогою слабкокислого розчину молібдату (реагенту II), згідно з винаходом, після додавання до проби сульфатної кислоти, що дозволяє створити однакові концентраційні умови за молібденом (VI) і

молярним співвідношенням $\frac{[H^+]}{[M\alpha(VI)]}$ при визна-

ченні вмісту суми А+Б і вмісту Б та побудові градувального графіка. Використання проби води для аналізу об'ємом 50 см³ при визначенні вмісту суми А+Б дозволяє створити однакові концентраційні умови за оловом (II) при визначенні вмісту суми А+Б, вмісту Б та побудові градувального графіка.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак пропонованого способу є достатньою для забезпечуваного винаходом суттєвого результату: підвищення точності до 10%.

Спосіб реалізується наступним чином.

Основний стандартний і робочі розчини дигідрофосфату калію, основний і робочий розчини хлориду олова (II), а також слабкокислий розчин молібдату амонію (реактив II) готували за [5].

Визначення суми поліфосфатів і ортофосфату. До 50 см³ проби додають 1 см³ 37%-вого (7,06 моль/дм³) розчину сульфатної кислоти і обережно кип'ятять 30 хв. Доводять об'єм дистильованою водою до 30-40 см³. Охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, розбавляють дистильованою водою до мітки і вносять ще точно 1 см³ дистильованої води (щоб об'єм розчину і концентраційні умови були такими ж, як при визначенні ортофосфату і побудові градувального графіку). Додають 1 см³ слабкокислого розчину молібдату (реактив II), перемішують і через 5 хв приливають 0,1 см³ робочого розчину олова (II), потім знову перемішують. Через 10-15 хв вимірюють оптичну густину розчину фотоелектроколориметром при червоному світлофільтрі та товщині поглинаючого шару 2-3 см. Вміст суми поліфосфатів і ортофосфату (в перерахунку на PO_4^{3-}) знаходять за градувальним графіком.

В окремій пробі визначають вміст ортофосфату, що початкове знаходився у пробі.

Визначення ортофосфату. До 50 см³ проби додають 1 см³ 37%-вого (7,06 моль/дм³) розчину сульфатної кислоти, 1 см³ слабкокислого розчину молібдату (реактив II), перемішують і через 5 хв приливають 0,1 см³ робочого розчину олова (II), потім знову перемішують. Через 10-15 хв вимірюють оптичну густину розчину фотоелектроколориметром при червоному світлофільтрі та товщині поглинаючого шару 2-3 см. Вміст ортофосфату знаходять за градувальним графіком.

Приклад конкретного визначення суми поліфосфатів і ортофосфату. До 50 см³ проби води, що містить 0,10 мг PO_4^{3-} /дм³ трифосфату і 0,10 мг PO_4^{3-} /дм³ ортофосфату, додають 1 см³ 37%-вого (7,06 моль/дм³) розчину сульфатної кислоти і обережно кип'ятять 30 хв. Доводять об'єм дистильованою водою до 40 см³. Охолоджують, переносять у мірну колбу місткістю 50 см³, розбавляють дистильованою водою до мітки і вносять ще точно 1 см³ дистильованої води. Додають 1 см³ слабкокислого розчину молібдату (реактив II), перемішують і через 5 хв приливають 0,1 см³ робочого розчину олова (II), потім знову перемішують. Через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину фотоелектроколориметром при червоному світлофільтрі та товщині поглинаючого шару 3 см, яка становила 0,40. Вміст суми поліфосфатів і ортофосфату (в перерахунку на PO_4^{3-}) знаходять за градувальним графіком, який становив $0,19 \pm 0,02$ (табл. 2, приклад 3).

Приклад конкретного визначення ортофосфату. До 50 см³ проби води, що містить 0,10 мг PO_4^{3-} /дм³ ортофосфату, додають 1 см³ 37%-вого (7,06 моль/дм³) розчину сульфатної кислоти, 1 см³ слабкокислого розчину молібдату (реактив II), перемішують і через 5 хв приливають 0,1 см³ робочого розчину олова (II), потім знову перемішують. Через 10-15-хв вимірюють оптичну густину розчину фотоелектроколориметром при червоному світлофільтрі та товщині поглинаючого шару 3 см, яка становила 0,22. Вміст ортофосфату знаходять

за градуювальним графіком, який становив $0,12 \pm 0,02$ (табл. 2, приклад 1).

Побудова градуювального графіка. У мірні колби ємністю 50 см^3 вносять 0,0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0; $20,0 \text{ см}^3$ робочого стандартного розчину дигідрогенфосфату калію (1 см^3 містить $0,001 \text{ мг PO}_4^{3-}$) і доводять об'єм розчинів до мітки дистильованою водою. Далі діють, як при визначенні ортофосфату у прикладі конкретного визначення.

В табл. 2 наведені результати визначення вмісту суми А+Б і вмісту Б за відомим [5] і пропонованим способами. Видно, що результати визначення Б за відомим і пропонованим способами практично співпадають, в то же час визначення А за способом [5] дає систематично занижені результати.

Джерела інформації

1. Унифицированные методы исследования качества вод: Ч. I. Методы химического анализа вод. Т. 1. - М.: изд-во СЭВ, 1987. - С. 1046-1070.

2. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. – Новосибирск: Сибирск. отд-ние, 1990. - 227 с.

3. Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов. - М.: Химия, 1974. - С. 73-116.

4. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энциклопед. справ. - М.: НПО Альтернатива, 1995. - С. 286-297.

5. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Метод определения содержания полифосфатов.

6. Трохименко О.М., Трачевский В.В. Состояние фосфорномолибденовых гетерополикомплексов в водных растворах по данным ЯМР ^{31}P // Укр. хим. журн. - 1996. - Т. 62. - Вып. 12. - С. 95-99.

Таблиця 1

Молярне співвідношення $\frac{[\text{H}^+]}{[\text{M} \alpha(\text{VI})]}$ у вихідних молібдатних реактивах і концентрації реагентів (моль/дм³) при визначенні вмісту суми поліфосфатів і ортофосфату (А+Б) і вмісту ортофосфату (Б) за способом [5]

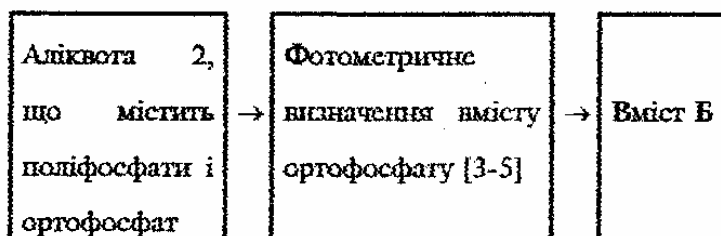
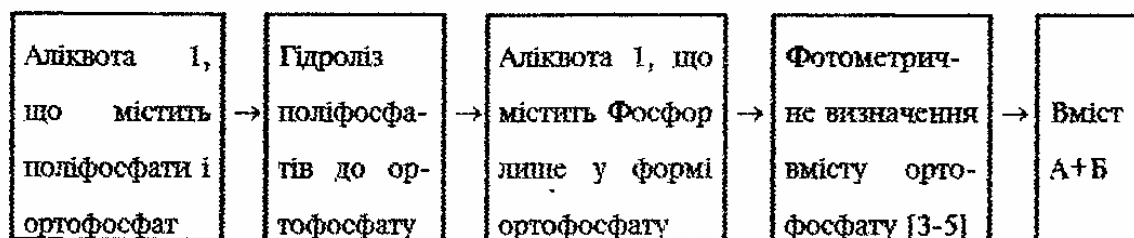
Операція аналізу з метою:	$\frac{[\text{H}^+]}{[\text{M} \alpha(\text{VI})]}$	$^{\circ}\text{Mo(VI)}$	$^{\circ}\text{Sn(II)}$
визначення вмісту суми А+Б	5,1	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$4,43 \cdot 10^{-5}$
визначення вмісту Б	90,6	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$8,86 \cdot 10^{-5}$
побудови градуювального графіка	90,6	$2,62 \cdot 10^{-3}$	$8,86 \cdot 10^{-5}$

Таблиця 2

Результати визначення вмісту суми поліфосфатів і ортофосфату (А+Б) та ортофосфату (Б) за пропонованим і відомим [5] способами

Приклад	Введено:	Знайдено, $\text{мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$			
		Пропонований		Відомий [5]	
		А+Б (відносна похибка, %)	Б (відносна похибка, %)	А+Б (відносна похибка, %)	Б (відносна похибка, %)
1	ортофосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	$0,11 \pm 0,02$ 10	$0,11 \pm 0,02$ 10	$0,07 \pm 0,06$ 30	$0,11 \pm 0,02$ 10
2	пірофосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	$0,11 \pm 0,03$ 10	<0,01 -	$0,06 \pm 0,02$ 40	<0,01 -
3	трифосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	$0,11 \pm 0,02$ 10	<0,01 -	$0,06 \pm 0,04$ 40	<0,01 -
4	триполіфосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	$0,09 \pm 0,03$ 10	<0,01 -	$0,07 \pm 0,02$ 10	<0,01 -
5	ортофосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$), пірофосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	$0,22 \pm 0,02$ 10	$0,11 \pm 0,05$ 10	$0,12 \pm 0,03$ 40	$0,11 \pm 0,02$ 10
6	ортофосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$), трифосфату ($0,10 \text{ мг PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	$0,22 \pm 0,02$ 10	$0,09 \pm 0,02$ 10	$0,13 \pm 0,02$ 35	$0,12 \pm 0,03$ 15

Приклад	Введено:	Знайдено, мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$			
		Пропонований		Відомий [5]	
		А+Б (відносна по- хибка, %)	Б (відносна по- хибка, %)	А+Б (відносна по- хибка, %)	Б (відносна похи- бка, %)
7	ортофосфату (0,10 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$), триполіфосфату (0,10 мг $\text{PO}_4^{3-}/\text{дм}^3$)	0,22±0,05 10	0,21±0,01 5	0,12±0,04 40	0,12±0,02 15



Фіг. 1

$$\text{Вміст А} = \text{Вміст А+Б} - \text{Вміст Б}$$

Фіг. 2

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 60x84 1/8.
Обсяг _____ обл.-вид. арк. Тираж 50 прим. Зам. _____

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