



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42287 (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 СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ВОДІ У ВИГЛЯДІ ІОННОГО АСОЦІАТУ МОЛІБДОФОСФАТУ З ДІАМАНТОВИМ ЗЕЛЕНИМ З ВИКОРИСТАННЯМ НАФТАЛІНУ

(21) 2000127483

(22) 25 12 2000

(24) 15 10 2001

(33) UA

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р.

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

(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, UA

(57) Спосіб сорбційно-фотометричного визначення ортофосфату у воді у вигляді іонного асоціату молибдодифосфату з діамантовим зеленим з викорис-

танням нафталіну шляхом сорбційного концентрування на нафталіні іонного асоціату молибдодифосфату з діамантовим зеленим (ДЗ) та наступного фотометрування розчину концентрату, який відрізняється тим, що у досліджуваній розчин нафталін вносять у вигляді його розчину в ацетоні, сорбційне концентрування здійснюють у статичному режимі з об'єму проби 25-250 см³ при рН 1,5-2,5 за азотною кислотою, $C_{Mo(VI)} \geq 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{ДЗ} = (0,5-1,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, концентрат розчиняють в ацетоні

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 ортофосфату у природних, питних водах та водах особливого призначення.

Для визначення малих кількостей ортофосфату у водах застосовуються спектрофотометричні способи, що ґрунтуються, зокрема, на утворенні малорозчинних у воді йонних асоціатів (й а) молибдодифосфату (МФ) з основними барвниками [1]. У водних розчинах й а знаходяться у колоїдній формі чи у вигляді суспензій. Використання й а МФ з основними барвниками для визначення фосфору(V) здійснюється у водному розчині з застосуванням стабілізатора твердої фази [2] або екстракційним відокремленням й а і фотометруванням екстрактів [3], чи відокремленням твердої фази центрифугуванням [4], флотацією [5] з наступним розчиненням її в органічному розчиннику. Найбільш близьким до запропонованого за технічною суттю та результатами, що досягаються, є фотометричний спосіб [6]. Цей спосіб ґрунтується на сорбційному концентруванні й а МФ з барвником діамантовим зеленим (ДЗ) в динамічному режимі на мікроколонці, наповненій нафталіном, з наступним розчиненням вмісту колонки в диметилформаміді і фотометруванням одержаного розчину концентрату.

До недоліків відомого способу можна віднести - недостатню чутливість, що обумовлена концентруванням фосфору(V) з малого об'єму про-

би води за умов, що не є оптимальними для сорбції нафталіном й а МФ-ДЗ та розчиненням концентрату в диметилформаміді.

- трудомісткістю, що обумовлена необхідністю наповнення сорбентом двох мікроколонкок для кожного визначення (для досліджуваного розчину і розчину порівняння),

- незручністю у роботі, що обумовлена виконанням сорбції в динамічному режимі (пропускання через мікроколонку проби води, що аналізується).

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості і зручності та зменшення трудомісткості в способі визначення ортофосфату у воді. Це досягається за рахунок внесення сорбенту у досліджуваній розчин у вигляді його розчину в органічному розчиннику, здійснення процесу концентрування в статичному режимі з великого об'єму проби води в оптимальних умовах сорбції та розчинення концентрату в ацетоні. Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення ортофосфату у воді нафталін вносять у досліджуваній розчин у вигляді його розчину в ацетоні, сорбцію й а МФ-ДЗ здійснюють в статичному режимі з об'єму проби води 25-250 см³ при рН 1,5-2,5 за азотною кислотою, $C_{Mo(VI)} \geq 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{ДЗ} = (0,5-1,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, концентрат розчиняють в ацетоні.

Відмітними ознаками способу, що пропонується, є внесення сорбенту (нафталіну) у вигляді його розчину в ацетоні, сорбційне концентрування й а в статичному режимі в процесі кристалізації

(19) UA (11) 42287 (13) A

нафталіну з водного розчину об'ємом 25-250 см³ при рН 1,5-2,5 за азотною кислотою, $C_{Mo(VI)} \geq 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{ДЗ} = (0,5-1,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, розчинення концентрату в ацетоні

В основу запропонованого способу визначення ортофосфату у воді покладено виявлений ефект за певних концентраційних умов практично повної сорбції нафталіном в статичному режимі й а МФ-ДЗ з об'єму проби води 25-250 см³ в процесі кристалізації сорбенту у водному розчині

Інтервал кислотності за азотною кислотою, об'єм проби води та концентрації $Mo(VI)$ і ДЗ, що пропонуються, забезпечують кількісне сорбційне концентрування й а МФ-ДЗ та низьке значення світлопоглинання контрольних дослідів (усі компоненти, окрім фосфору(V)), що дозволяє досягти вищої чутливості визначення порівняно з прототипом

Слід відзначити, що тільки у випадку внесення сорбенту (нафталіну) у вигляді його розчину в ацетоні, здійснення сорбції в статичному режимі та розчинення концентрату в ацетоні досягається висока чутливість, зручність у роботі та зменшення трудомісткості визначення

Таким чином, сукупність суттєвих ознак запропонованого способу є достатньою для забезпеченого винаходом технічного результату нижня межа визначення 0,02 мкг фосфору(V) в пробі, що аналізується, точність 10%, покращення зручності у роботі та зменшення трудомісткості визначення

Спосіб реалізується таким чином. Пробу води об'ємом 25-250 см³, що містить 0,02-0,6 мкг фосфору(V), вносять в хімічний стакан, додають 0,13-1,3 см³ 0,1 моль/дм³ розчину гептамопібдату амонію, 0,19-1,9 см³ $1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ розчину ДЗ, підкислюють азотною кислотою (1 4) до рН 1,5-2,5. Додають 1 см³ 20%-вого розчину нафталіну в ацетоні, перемішують 3-5 хв, фільтрують крізь паперовий фільтр "біла стрічка", промивають осад розчином азотної кислоти з рН 1,5-2,5 і розчиняють його у 5 см³ ацетону. Розчин концентрату аналізують фотометричним методом при 630 нм, використовуючи градувальний графік

Приклад конкретного визначення. Пробу води об'ємом 250 см³, що містить 0,30 мкг фосфору(V) вносять в хімічний стакан, додають 1,3 см³ 0,1 моль/дм³ розчину гептамопібдату амонію, 1,9 см³ 10^{-3} моль/дм³ розчину ДЗ, підкислюють азотною кислотою (1 4) до рН=2,0. Додають 1 см³ 20%-вого розчину нафталіну в ацетоні, перемішують магнітною мішалкою протягом 3 хв, фільтрують крізь паперовий фільтр "біла стрічка", промивають осад на фільтрі 5 см³ розчину HNO_3 з рН 2 і розчиняють його у 5 см³ ацетону. Розчин концентрату аналізують фотометричним методом при 630 нм, використовуючи ковзку з товщиною поглинаючого шару 10 мм і градувальний графік. Середнє значення поглинання при трьох паралельних дослідів та довірчій ймовірності 0,95 дорівнювало $0,504 \pm 0,040$, що відповідає $0,32 \pm 0,02$ мкг фосфору(V). Відносна похибка визначення становить 8% (табл 1, приклад 3)

Параметри способу, що пропонується рН 1,5-2,5 за азотною кислотою, $C_{Mo(VI)} \geq 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C_{ДЗ} = (0,5-1,0) \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, введення сорбенту у вигляді розчину в ацетоні, сорбція в статичному режимі в процесі кристалізації нафталіну, розчи-

нення концентрату в ацетоні обрані з умов, що забезпечують кількісну сорбцію слідових кількостей фосфору(V) у формі ортофосфату у вигляді й а МФ-ДЗ з води, що дозволяє досягти чутливості, зручності і зменшення трудомісткості визначення (табл 2, приклади 1-21)

Поза межове зниження концентрації азотної кислоти до рН 3,5 призводить до лужного гідролізу МФ, що різко підвищує нижню межу визначення фосфору(V) до 0,5 мкг (табл 2, приклад 22). Збільшення концентрації азотної кислоти вище параметру, що пропонується, призводить до підвищення нижньої межі визначення фосфору(V). Так, при рН 1,0 за азотною кислотою нижня межа визначення становить 0,05 мкг внаслідок зменшення кількості молекул барвника ДЗ в складі й а, оскільки за цих умов утворюється МФ з меншою основністю (табл 2, приклад 23)

На чутливість способу впливає природа аніону мінеральної кислоти. Заміна азотної кислоти на сірчану або соляну, при збереженні оптимальних значень рН, призводить до підвищення нижньої межі визначення фосфору(V) до 0,05 мкг та 0,06 мкг, відповідно (табл 2, приклади 24, 25) внаслідок здатності сульфат- та хлорид-іонів до комплексоутворення з $Mo(VI)$

Поза межове зменшення $C_{Mo(VI)}$, при збереженні всіх інших параметрів способу в запропонованих інтервалах, супроводжується підвищенням нижньої межі визначення фосфору(V) до 0,05 мкг при $C_{Mo(VI)} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ (табл 2, приклад 26) внаслідок не кількісного утворення МФ. При $C_{Mo(VI)} > 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ нижня межа визначення фосфору(V) практично не залежить від цього параметру (приклади 15, 16, 18, 21). Однак значне підвищення $C_{Mo(VI)}$ призводить до додаткових витрат реагенту, що нерационально

При поза межовому зменшенні $C_{ДЗ}$ і збереженні всіх інших параметрів способу в запропонованих інтервалах не досягається висока чутливість визначення ортофосфату внаслідок не кількісного утворення й а. Наприклад, при концентрації ДЗ $0,2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ нижня межа визначення підвищується до 0,1 мкг (табл 2, приклад 27). Поза межове збільшення $C_{ДЗ}$ викликає різке збільшення оптичної густини як досліджуваного, так і контрольних дослідів, очевидно, внаслідок утворення і сорбції й а ДЗ з ізопопібдату. Це призводить до підвищення нижньої межі визначення ортофосфату до 1 мкг (табл 2, приклад 28)

Поза межове зменшення об'єму розчину, що аналізується, до 20 см³ при збереженні всіх інших параметрів способу в запропонованих інтервалах, призводить до підвищення нижньої межі визначення фосфору(V) до 0,08 мкг внаслідок зменшення ступеня концентрування (табл 2, приклад 29). Поза межове збільшення об'єму розчину, що аналізується, наприклад, до 350 см³ призводить до підвищення нижньої межі визначення фосфору(V) до 0,2 мкг внаслідок зменшення % вилучення й а (табл 2, приклад 30)

Заміна ацетону іншими органічними розчинниками, що змішуються з водою, призводить до підвищення нижньої межі визначення фосфору(V) внаслідок донорно-акцепторних взаємодій з й а МФ-ДЗ, зокрема, у випадку диметилформаміду до 0,1 мкг (табл 2, приклад 31)

Переваги запропонованого способу визначення ортофосфату порівняно з прототипом [6] відображено в табл. 1. Порівняно з прототипом [6] запропонований спосіб дозволяє знизити нижню межу визначення ортофосфату з 0,05 мкг до 0,02 мкг фосфору(V), підвищити зручність, зменшити трудомісткість.

Джерела інформації

1 Алимарин И. П., Дорохова Е. Н., Живописцев В. Л., Бондарева Э. К., Казьмин П. Г. Реакции гетерополикислот с основными красителями и их применение в анализе // Журн. аналит. химии - 1984 - 39, № 6 - С. 965-982

2 Пилипенко А. Т., Трохименко О. М., Фалендыш Н. Ф. Фотометрическое определение фосфора в природных водах в виде ассоциата фосфорномолибденовой кислоты и бриллиантового зеленого // Химия и технология воды - 1994 - 16, № 1 - С. 32-36

3 Бабко А. К., Шкаравский Ю. Ф., Ивашкович Е. М. Применение трифенилметановых красителей для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств фосфата // Укр. химич. журн. - 1967 - 33, № 9 - С. 951-956

4 Мирзоян Ф. В., Саркасян Н. П. Взаимодействие роданина 6Ж с молибденовыми гетерополикислотами фосфора(V) и мышьяка(V) // Арм. химич. журн. - 1989 - 42, № 2 - С. 98-94

5 Nasu T., Minami H. Flotation-spectrofluorimetric determination of phosphate in natural water using rhodamin B as an ion-pair reagent // Analyst - 1989 - 114, № 8 - P. 955-958

6 Satalre Masatada, Wang Genfeng. Column preconcentration in the spectrophotometric determination of phosphorus in human hair, chlorella, mussel and natural waters using molybdate and brilliant green with naphthalene as an absorbent // Ann. Chim. (ital.) - 1996 - 86, № 5-6 - P. 293-300

Таблиця 1

Приклад	Введено P(V), мкг	Запропонований спосіб		Відомий спосіб [6]	
		Знайдено P(V), мкг	Відносна похибка, %	Знайдено P(V), мкг	Відносна похибка, %
1	0,02	0,02±0,002	10	не визнач	-
2	0,05	0,048±0,005	10	0,052±0,05	10
3	0,30	0,32±0,02	8	0,32±0,03	10

Таблиця 2*

Приклад	pH за HNO ₃	C _{Mo(VI)} ·10 ³ , моль/дм ³	C _{Дз} ·10 ⁵ , моль/дм ³	Об'єм проби, см ³	Нижня межа визначення P(V), мкг
1	1,5	4	0,7	250	0,02
2	2,0	4	0,7	250	0,02
3	2,5	4	0,7	250	0,02
4	2,0	3	0,7	250	0,02
5	2,0	4	0,7	250	0,02
6	2,0	5	0,7	250	0,02
7	2,0	4	0,5	250	0,02
8	2,0	4	0,8	250	0,02
9	2,0	4	1,0	250	0,02
10	2,0	4	0,7	25	0,02
11	2,0	4	0,7	100	0,02
12	2,0	4	0,7	200	0,02
13	2,0	4	0,7	250	0,02
14	1,5	3	0,5	250	0,02
15	2,5	10	1,0	250	0,02
16	1,5	10	1,0	250	0,02
17	2,5	3	0,5	250	0,02
18	1,5	10	0,5	25	0,02
19	2,5	3	1,0	25	0,02
20	1,5	3	0,5	25	0,02
21	2,5	10	1,0	25	0,02
22	3,5	4	0,7	250	0,5
23	1,0	4	0,7	250	0,05
24	2,0**	4	0,7	250	0,05
25	2,0***	4	0,7	250	0,06
26	2,0	1	0,7	250	0,05

Продовження таблиці 2*

Приклад	pH за HNO_3	$C_{\text{Mo(VI)}} \cdot 10^3$, моль/дм ³	$C_{\text{ДЗ}} \cdot 10^5$, моль/дм ³	Об'єм проби, см ³	Нижня межа визначення $P(V)$, мкг
27	2,0	4	0,2	250	0,1
28	2,0	4	1,5	250	1
29	2,0	4	0,7	20	0,08
30	2,0	4	0,7	350	0,2
31****	2,0	4	0,7	250	0,1

Примітки

* - відносна похибка межі визначення ортофосфату не перевищує 10%,

** - за сірчаною кислотою,

*** - за соляною кислотою,

**** - концентрат розчиняли в диметилформаміді

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

Підписано до друку _____ 2002 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
