



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 48522

(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 ВИЗНАЧЕННЯ АРСЕНАТУ У ВОДІ

1

2

(21) 2001096509

(22) 24 09 2001

(24) 15 08 2002

(46) 15 08 2002, Бюл. № 8, 2002 р.

(72) Трохименко Ольга Митрофанівна

(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

(57) Спосіб визначення арсенату у воді шляхом

концентрування та наступного фотометрування розчину концентрату, який відрізняється тим, що концентрування арсенату здійснюють сорбцією на 0,05 - 0,2г пінополіуретану з водних розчинів об'ємом 25-200 см<sup>3</sup> у вигляді відновленого аскорбіновою кислотою молибдоарсенату з наступною його десорбцією ацетоном

Винахід належить до аналітичної хімії, зокрема, до способів визначення миш'яку, і може бути використаний заводськими та науково-дослідними лабораторіями для контролю вмісту миш'яку в техногенних розчинах, продуктах харчування та в об'єктах довкілля.

Широке застосування миш'яку в різноманітних галузях народного господарства і науки, токсичність його сполук потребують високочутливих і надійних способів його визначення в складних об'єктах.

Миш'як у водах може знаходитися у вигляді молекул відповідних кислот або в аніонній формі (арсенати, арсеніти чи комплексні аніони). Після попередньої обробки проб миш'як, зазвичай, присутній у вигляді миш'яку(V). При необхідності миш'яку(V) можна відновити до миш'яку(III) пропусканням SO<sub>2</sub> крізь розчин, що аналізується [1].

Способи визначення миш'яку у водах ґрунтуються на попередньому його концентруванні [2] дистильацією, екстракцією, співосадженням чи сорбцією та наступному визначенні [3] гравіметричним, титриметричним, електрохімічним, спектроскопічними способами.

Недоліком дистильації миш'яку у вигляді арсину [4] є одночасне концентрування миш'яку(III,V), у вигляді його трихлориду [5] - заважаючий вплив окисників та елементів, які теж утворюють леткі хлориди (Ge, Hg, Se тощо), екстракції - застосування токсичних органічних розчинників та малі коефіцієнти концентрування, співосадження - високий сольовий фон у розчинах концентратів, який може негативно впливати на наступне визначення миш'яку. Сорбційні методи концентрування мають перевагу у порівнянні з екстракційними, а саме

простоту виконання, швидкість, високий коефіцієнт концентрування (10<sup>3</sup> - 10<sup>4</sup>). Серед адсорбентів слід відзначити пінополіуретан (ППУ) макропористі матеріали, що містять у своєму складі етерні, естерні та аміногрупи, тобто функціональні групи органічних розчинників, які ефективно екстрагують гетерополікомплекси [6]. ППУ випускається промисловістю. Недоліком гравіметричного, титриметричних та електрохімічних способів визначення є низька чутливість [2].

Способи визначення миш'яку (V) ґрунтуються, головним чином, на утворенні відновлених синіх гетерополікомплексів, у складі яких центральним атомом є миш'як, а координованими групами - поліаніони молибдену(V, VI) [7].

Найбільш близьким до пропонованого за технічною суттю та результати, що досягаються, є стандартний фотометричний спосіб [4]. Цей спосіб ґрунтується на відновленні воднем у момент його утворення усіх наявних у воді форм миш'яку до арсину, відгонці леткого арсину і поглинанні його розчином іоду в іодиді калію з утворенням арсенат-іону. Далі арсенат переводять у відновлений аскорбіновою кислотою молибдоарсенат і визначають фотометрично при довжині хвилі 840 чи 750нм. Діапазон вимірюваних концентрацій 0,01 - 0,1мг As/дм<sup>3</sup>. Результати вважають задовільними, якщо помилка визначення не перевищує 50 % при концентраціях миш'яку 0,01 - 0,035мг/дм<sup>3</sup>, 26% при концентраціях 0,04 - 0,06мг/дм<sup>3</sup>, 16% при концентраціях вище 0,06мг/дм<sup>3</sup> (P = 0,95, n = 2). До недоліків відомого способу можна віднести

низьку точність, що обумовлено багатостадійністю способу,

неможливість визначення арсенату у присут-

(13) A

(11) 48522

(19) UA

ності інших форм миш'яку (арсеніти, комплексні аніони миш'яку (Ш) та миш'яку (V))

В основу винаходу поставлено задачу підвищення точності в способі визначення миш'яку та селективності з метою визначення арсенату у присутності інших форм миш'яку у воді. Це досягається за рахунок сорбції арсенату у вигляді забарвленого комплексу та його десорбції органічним розчинником і фотометру вазгга десорбату, що забезпечує точність визначення 10% при збереженні чутливості та селективне визначення арсенату у присутності інших форм миш'яку. Поставлена задача вирішується тим, що в способі визначення миш'яку у воді арсенат, після переведення у відновлений аскорбіновою кислотою молібдоарсенат, сорбують на пінополуретані (ППУ), десорбують його органічним розчинником та фотометрують десорбат. Сорбцію відновленого гетерополікомплексу здійснюють на 0,2 - 0,05г сорбенту з водних розчинів об'ємом 25 - 200см<sup>3</sup>, десорбцію - ацетоном.

Відмінними ознаками способу, що заявляється, є сорбція відновленого молібдоарсенату на сорбенті ППУ масою 0,2 - 0,05г з водних розчинів об'ємом 25 - 200см<sup>3</sup> та його десорбція ацетоном.

В основу пропонованого способу визначення арсенату у воді покладено виявлений ефект практично повної сорбції на ППУ певної маси слідових кількостей арсенату у вигляді синього кольору молібдоарсенатного комплексу з водних розчинів певного об'єму та його десорбції ацетоном.

Інтервал маси сорбенту, що заявляється, забезпечує кількісну сорбцію відновленого молібдоарсенату на ППУ з водних розчинів об'ємом 21 - 200см<sup>3</sup>, що дозволяє за рахунок сорбційного концентрування досягти вищої точності визначення і можливості визначення арсенату у присутності інших форм миш'яку порівняно з прототипом, оскільки зменшується кількість стадій, а молібдоарсенатний гетерополікомплекс утворює, і лише миш'як, що знаходиться у формі арсенату.

Слід відзначити, що тільки у випадку використання ацетону, як десорбуючого розчинника, досягається висока чутливість визначення. У інших органічних розчинниках, зокрема, ацетонтрилі, діоксани тощо, молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвленого комплексу нижчий порівняно з ацетоном.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак пропонованого способу є достатньою для забезпечуваного винаходом технічного результату: точність визначення 10% при збереженні чутливості та можливість селективного визначення арсенату у присутності інших форм миш'яку.

Спосіб реалізується наступним чином.

Основний стандартний (100мкг As/см<sup>3</sup>) і робочий розчин (10мкг As/см<sup>3</sup>) гідрогенарсенату натрію, розчини тетрагідрату гептамолібдату амонію (7,5 10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>) і аскорбінової кислоти

(0,1моль/дм<sup>3</sup>) та розчин змішаного реактиву суміші розчинів молібдату амонію (17см<sup>3</sup>) і аскорбінової кислоти (8см<sup>3</sup>) готували за [4].

До проби води об'ємом 25 - 200 см<sup>3</sup>, що містить арсенат у кількості 10 ÷ 100мкг As/дм<sup>3</sup>, додають по 6см<sup>3</sup> розчину змішаного реагенту на кожні 25см<sup>3</sup> розчину, що аналізується, ретельно перемішують і вміщують у киплячу водяну баню так, щоб рівень води в бані був вище рівня розчинів проб. Витримують 5хв. Потім розчини охолоджують до кімнатної температури, додають наважку сорбенту ППУ масою 0,05 - 0,2г, нарізаного у вигляді кубиків. Натискають на шматочки сорбенту скляною паличкою до видалення з них пухирців повітря і суміш перемішують протягом 10хв. Сорбент виймають з розчину, промивають дистильованою водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і вносять у 10см<sup>3</sup> ацетону. Після перемішування протягом 5хв десорбат фотометрують при 740 нм чи 840нм. Уміст арсенату розраховують за градувальним графіком.

Приклад конкретного визначення. До проби води об'ємом 200см<sup>3</sup>, що містить арсенат у кількості 20мкг As/дм<sup>3</sup> у присутності інших форм миш'яку, додають 50см<sup>3</sup> розчину змішаного реактиву, ретельно перемішують і вміщують у киплячу водяну баню так, щоб рівень води в бані був вище рівня розчинів проб. Витримують 5хв. Потім розчини охолоджують у холодній воді до кімнатної температури, додають наважку сорбенту ППУ масою 0,1г, нарізаного у вигляді кубиків розміром ~ 5 x 5 x 5мм. Натискають на кубики сорбенту скляною паличкою до видалення з них пухирців повітря і суміш перемішують на магнітній мішалці протягом 10хв. Сорбент виймають з розчину, промивають дистильованою водою, віджимають між аркушами фільтрувального паперу і вносять у 10см<sup>3</sup> ацетону. Після перемішування скляною паличкою протягом 5хв десорбат фотометрують при 740нм. Уміст арсенату розраховують за градувальним графіком. Знайдено 21 ± 4,0мкг As/дм<sup>3</sup>. Відносна помилка визначення арсенату становила 8% (таблиця 1, приклад 2).

Параметри способу, що заявляються, для визначення арсенату (об'єм водного розчину 25 - 200см<sup>3</sup>, маса сорбенту 0,05 - 0,2г, десорбція ацетоном) вибрано з умов, що забезпечують кількісну сорбцію слідових кількостей арсенату з води у вигляді відновленого аскорбіновою кислотою молібдоарсенату і кількісну його десорбцію, що дозволяє досягти точності і селективності визначення (таблиця 2, приклади 1 - 12).

Замежове зниження об'єму водного розчину до 15см<sup>3</sup> призводить до зниження точності визначення вмісту арсенату до 15% унаслідок несприятливого для процесу сорбції співвідношення між об'ємом водного розчину і об'ємом, що займає сорбент оптимальної маси (таблиця 2 приклад 13).

Таблиця 1

Приклад	Введено арсенату, мкг As/дм <sup>3</sup>	Пропонований спосіб		Відомий спосіб [4]	
		Знайдено арсенату, Мкг As/дм <sup>3</sup>	Відносна помилка, %	Знайдено арсенату, мкг As/дм <sup>3</sup>	Відносна помилка, %
1	2	3	4	5	6
1	10	10 ± 1,9	10	10 ± 4,9	20
2	20	21 ± 4,0	8	22 ± 3,9	18
3	30	30 ± 7,9	10	30 ± 15	20
4	40	43 ± 9,0	9	43 ± 19	18
5	60	59 ± 12	8	57 ± 25	18
6	80	85 ± 13	6	85 ± 34	16
7	100	98 ± 20	8	102 ± 50,8	20
8	40*	43 ± 10	10	84 ± 209	100

\* У присутності 40мкг Л5(Ш)/дм<sup>3</sup>

Замежове збільшення об'єму водного розчину до 300см<sup>3</sup> призводить до зниження точності визначення вмісту арсенату до 20% (таблиця 2, приклад 14) унаслідок неповної сорбції відновленого молібдоарсенату протягом 10хв

Замежове зменшення маси сорбенту ППУ, при збереженні всіх інших параметрів способу в заявлених інтервалах, супроводжується зниженням точності визначення до 25% Ігри маси ППУ 0,02г (таблиця 2, приклад 15) за рахунок неповного вилучення комплексу. Замежове збільшення маси ППУ

Примітки

\* проби містили 10мкг As/дм<sup>3</sup>,

\*\* десорбція ацетонтрилом,

\*\*\* десорбція діоксаном

призводить до зниження точності внаслідок неповної десорбції ацетоном відновленого аскорбіновою кислотою молібдоарсенату. Це призводить до зниження точності визначення вмісту арсенату до 10% при масі ППУ 0,3г (таблиця 2, приклад 16)

На чутливість способу важливий вплив виявляє природа де сорбуючого розчинника. Заміна ацетону на інший розчинник, зокрема, ацетонтрил, діоксан тощо, призводить до зниження точності визначення вмісту арсенату до 14% у випадку ацетонтрилу (таблиця 2, приклад 17) та до 18% у випадку діоксану (таблиця 2, приклад 18) за рахунок неповної десорбції забарвленого комплексу.

Переваги пропонованого способу визначення арсенату порівняно з прототипом [4] відображено в таблиці 1, де представлено результати визначення арсенату при трьох паралельних дослідах та довірчій імовірності 0,95. Визначення проводили за методикою, описаною у прикладі конкретного визначення.

Порівняно з прототипом [4] пропонований спосіб дозволяє підвищити точність визначення вмісту арсенату з 50 ± 16% до 10% при збереженні чутливості та підвищити селективність визначення. Спосіб дозволяє визначити вміст арсенату у присутності інших форм миш'яку, зокрема миш'яку (Ш) (таблиця 1, приклад 8). Пропонований спосіб порівняно з прототипом [4] дозволяє також зменшити кількість стадій аналізу з п'яти до трьох (таблиця 3).

Таблиця 2

Приклад	Об'єм водного розчину, см <sup>3</sup>	Маса ППУ, г	Точність визначення вмісту арсенату, %
1	25	0,1	10
2	50	0,1	10
3	100	0,1	10
4	150	0,1	10
5	200	0,1	10
6	150	0,05	10
7	150	0,15	10
8	150	0,2	10
9	25	0,2	10
10	200	0,05	10
11	25	0,05	10
12	200	0,2	10
13	15	0,1	15
14	300	0,1	20
15	200	0,02	25
16	200	0,3	15
17	150*	0,1	14
18	150**	0,1	18

Таблиця 3

Стадії аналізу	Пропонований	Відомий [4]
1	2	3
Одержання водню в момент його виділення за реакцією $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2$	Ні	Так
Відновлення усіх форм миш'яку до AsH <sub>3</sub> протягом 60хв $\text{As(III, V)} \xrightarrow{\text{H}_2} \text{AsH}_3\text{A}$	Ні	Так

1	2	3
Відгонка AsH <sub>3</sub> (потребує витрат енергії та спеціального герметичного обладнання)	Ні	Так
Попливання арсину розчином йоду з одночасним окисненням його до арсенату за реакцією $\text{AsH}_3 + \text{I}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{AsO}_4^{3-} + 8\text{I}^- + 11\text{H}^+$	Ні	Так
Утворення відновленого аскорбіновою кислотою синього молібдоарсенату $\text{H}_2\text{AsO}_4^{4-} + 12\text{HMO}_4 \rightarrow \text{AsM}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ $\text{AsM}_{12}\text{O}_{40}^{3-} + \text{xe} \rightarrow \text{AsM}_{12}\text{O}_{40}^{x-}$	Так	Так
Сорбція протягом 10хв забарвленого комплексу на ППУ - доступному сорбенті, що випускається промисловістю	Так	Ні
Десорбція протягом 5хв забарвленого комплексу з поверхні ППУ ацетоном	Так	Ні

## Джерела інформації

1 1 У Дж Уильямс Определение анионов - М 1982,-с 12 - 27

2 Абражеев Р В, Зорин А Д Извлечение микроколичеств мышьяка из нейтральных водных растворов анионообменными смолами //Журн аналит химии-1999 - Т 54 № 12 С 1251 - 1253

3 Russeva E D, Havezov S P Speciation of arsenic in natural water A review //Bulg Chem Commun -1993 -V 26 №2 Р 228 - 239

4 Вода питьевая Метод определения массовой концентрации мышьяка ГОСТ 4152-89 М, издательство стандартов 1990 С 1 - 7

5 Немодрук А А Аналитическая химия мышьяка М, Наука, 1976 244 с

6 Braun T, Navratil Y D, Farag A B Polyurethane Foam Sorbents in Separations Science Boca Raton, CRC Press, 1985 219 p

7 Поп М С Гетерополи- и изополиоксометаллаты Новосибирск Наука, сибирское отделение, 1990 - 227 с

ДП «Український інститут промислової власності» (Укрпатент)

вул. Сим'ї Хохлових, 15, м. Київ, 04119, Україна

(044) 456 – 20 – 90

ТОВ «Міжнародний науковий комітет»

вул. Артема, 77, м. Київ, 04050, Україна

(044) 216 – 32 – 71