



УКРАЇНА

(19) UA (11) 55841 (13) A

(51) 7 G01N21/76; G01N30/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ
ВЛАСНИКА
ПАТЕНТУ

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФАТІВ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

2

(21) 2002075552

(22) 05 07 2002

(24) 15 04 2003

(46) 15 04 2003, Бюл. № 4, 2003 р.

(72) Гончарук Владислав Володимирович, Зуй
Олег Вікторович, Максим Віктор Іванович(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКА-
ДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) Спосіб визначення фосфатів у водному середовищі, що включає одержання фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополикислоти, концентрування її на паперовому фільтрі, обробку лужним розчином люмінолу та реєстрацію хемілюмінесценції, який відрізняється тим, що одержання фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополикислоти ведуть при pH 0,8 - 1,2

Винахід відноситься до аналітичної хімії, зокрема, до хемілюмінесцентних способів визначення фосфатів у водних розчинах, і може бути використаний в аналізі мінеральних, питних, природних і стічних вод, в контролі процесів водоочистки, у наукових дослідженнях.

Відомий хемілюмінесцентний спосіб визначення фосфатів у модельних водних розчинах, що полягає в утворенні фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополикислоти, додаванні лужного розчину люмінолу та реєстрації хемілюмінесценції фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополикислоти в хемілюмінесцентній реакції з лужним розчином люмінолу [Луковская Н.М., Билоченко В.А. // Заводская лаборатория - 1974 - Т.40, №8 - С.936 - 937] [1].

Відомий спосіб реалізується таким чином. В мікрокувету ємністю 1 см^3 вносять $0,7\text{ см}^3$ аналізованої проби, що містить $4,3 - 43,0\text{ мкг Р/дм}^3$, додають $0,1\text{ см}^3$ $1 \times 10^{-2}\text{ М}$ молібдату амонію, $0,1\text{ см}^3$ $1 \times 10^{-4}\text{ М}$ ванадату амонію та $0,1\text{ см}^3$ $0,005\text{ М}$ сірчаної кислоти, перемішують і відставляють на 5 хвилин для утворення фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополикислоти. Через 5 хвилин в затемненій кімнаті при червоному освітленні ставлять кувету в оправку з фотопластинкою марки "Ізоорт" чутливістю 90 одиниць ГОСТ, $9 \times 20\text{ см}$. В мікрокувету вносять $0,1\text{ см}^3$ $1 \times 10^{-3}\text{ М}$ розчину люмінолу в $0,1\text{ М}$ розчині гідроксиду натрію і перемішують розчини. Експозиція 5 хвилин. Після проявлення і закріплення фотопластинку фотометрують на МФ-2. По ступеню потемніння фотопластинки визначають суму виділеного світла. За градувальним графіком визначають концентрацію фосфатів у пробі.

Чутливість визначення - $4,3\text{ мкг Р/дм}^3$

Недоліками способу [1] є його недостатня чутливість та селективність. Як вказано авторами, визначенню фосфатів заважають силіцій та арсен. Слід відмітити також значні затрати часу на визначення, що становлять 30 - 40 хвилин.

Найбільш близьким до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб визначення фосфатів, суть якого полягає в утворенні фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополикислоти при додаванні в пробу молібдату та ванадату амонію, у фільтруванні розчину гетерополикислоти через паперовий фільтр і реєстрації хемілюмінесценції на фільтрі [Zui O.V., Birks J.W. // Analytical Chemistry - 2000 - V.72, №7 - P.1699 - 1703] [2]. Спосіб використовують для визначення фосфатів у морській, річковій воді та в конденсаті пари електростанцій.

Спосіб [2] передбачає визначення фосфатів в інтервалі $0,1 - 1,5\text{ мкг Р/дм}^3$ в водах з вмістом підкарбонатів до 200 мг/дм^3 . При вмісті підкарбонатів вище, ніж 200 мг/дм^3 , а також фосфатів більше, ніж $1,5\text{ мкг Р/дм}^3$ (наприклад, в річковій воді міститься близько 20 мкг Р/дм^3), аналізовані проби розбавляють в 10 і більше разів, щоб визначати фосфати в інтервалі концентрацій $0,1 - 1,5\text{ мкг Р/дм}^3$.

Спосіб реалізується наступним чином. Беруть 150 см^3 аналізованої проби, що містить $0,1 - 1,5\text{ мкг Р/дм}^3$, додають $0,6\text{ см}^3$ $2,5\%$ розчину молібдату амонію, $0,75\text{ см}^3$ $1 \times 10^{-3}\text{ М}$ розчину ванадату амонію і $0,75\text{ см}^3$ $2,0\text{ М}$ розчину сірчаної кислоти, що забезпечує pH 1,7, перемішують і відставляють на 10 хвилин для утворення фосфорно-ванадієво-

(13) A

(11) 55841

(19) UA

молібденової гетерополікислоти. Через 10 хвилин розчин фільтрують через паперовий фільтр під вакуумом із застосуванням розбірної воронки Бюхнера. Фільтр з концентратом переносять в скляну кювету хемілюмінесцентного фотометра з фотопомножувачем ФЭУ-19А, додають $1,6\text{см}^3 \cdot 2 \times 10^{-3}\text{М}$ розчину люмінолу в $0,15\text{М}$ розчині гідроксиду натрію і реєструють аналітичний сигнал у вигляді залежності інтенсивності хемілюмінесценції від часу. За градуювальним графіком визначають концентрацію фосфатів у пробі, використовуючи залежність максимальної інтенсивності світіння від концентрації фосфатів.

Визначенню фосфатів не заважають $50\text{мг/дм}^3 \text{ Si}$ і $4\text{мг/дм}^3 \text{ As}$. При визначенні фосфатів в конденсатах пари чутливість становить $0,1\text{мкг P/дм}^3$, а при визначенні фосфатів в річковій і морській воді чутливість знижується і становить $1 - 10\text{мкг P/дм}^3$. Точність, яка характеризується відносною похибкою визначення, становить 9 - 14%. Час визначення становить 25 - 30 хвилин.

Основним недоліком відомого способу [2] є недостатньо висока чутливість, особливо при визначенні фосфатів в природних водах, що пов'язано з вмістом гідрокарбонатів, негативний вплив яких усувають розведенням, що й приводить до зниження чутливості. Крім того, даний спосіб характеризується значними затратами часу. Як впливає із технічної суті способу [2], його не можна використати для виконання аналізу в польових умовах.

В основу винаходу поставлене завдання вдосконалити хемілюмінесцентний спосіб визначення фосфатів шляхом створення умов, що забезпечують підвищення величини аналітичного сигналу, тобто максимальної інтенсивності хемілюмінесценції, що забезпечило б підвищення чутливості визначення фосфатів до $0,05\text{мкг P/дм}^3$ у водах різних типів з малим вмістом фосфатів та підвищенням солевмісту при достатньо високій точності і селективності та зменшення кількості операцій, що призведе до скорочення затрат часу на проведення визначення. Використання спрощеного обладнання, крім скорочення затрат часу, дозволяє ефективно використовувати спосіб в польових умовах, на місці відбору проб.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб визначення фосфатів у водному середовищі, що включає одержання фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополікислоти, концентрування її на паперовому фільтрі, обробку лужним розчином люмінолу та реєстрацію хемілюмінесценції, в якому, згідно з винаходом, одержання фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополікислоти та її концентрування ведуть при $\text{pH } 0,8 - 1,2$.

Нами показано, що утворення фосфорно-ванадієво-молібденової гетерополікислоти та її концентрування на паперовому фільтрі при заявленому pH середовища проходить, як вважають автори, з утворенням форм, більш активних у відношенні хемілюмінесценції, що призводить до підвищення аналітичного сигналу. В результаті чутливість визначення фосфатів суттєво підвищується, особливо для природних вод з підвищеним солевмістом.

Реалізований у способі процес підготовки, об-

робки проби та вимірювання хемілюмінесценції оптимізовано для польових умов. В цьому процесі шляхом заміни складного стаціонарного лабораторного устаткування на прості портативні пристрої забезпечується скорочення затрат часу та можливість проведення аналізу безпосередньо на місці відбору проби.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - підвищення чутливості визначення фосфатів до $0,05\text{мкг P/дм}^3$ для вод з різним солевмістом при досягненні достатньо високої точності (9 - 14%), скорочення затрат часу на проведення визначення (14 - 15 хвилин) та суттєве спрощення визначення, що дає можливість проведення аналізу в польових умовах.

Спосіб реалізується наступним чином. Як хімічний реагент використовують суміш розчину I - молібдату амонію з концентрацією $2,5 \times 10^{-4}\text{М}$ у перерахунку на MoO_4^{2-} , розчину II - ванадату амонію з концентрацією $1,25 \times 10^{-4}\text{М}$ у перерахунку на VO_3^- , і розчину III - сірчаної кислоти з концентрацією $1,25\text{М}$ в перерахунку на SO_4^{2-} .

Для визначення фосфору в шприці місткістю 250см^3 вносять розрахований об'єм проби (не більше 220см^3) шляхом висування поршню, і доводять до 220см^3 бідистильованою водою. Далі додають 10см^3 розчину I, 10см^3 розчину II і $6 - 16\text{см}^3$ розчину III висуванням поршня, що забезпечує pH середовища $0,8 - 1,2$. Вміст шприцу перемішують і залишають на 10 хвилин для утворення гетерополікислоти. Через 10 хвилин до шприца приєднують насадку з паперовим фільтром і фільтрують розчин. Насадку знімають, виймають паперовий фільтр з концентратом, розміщують його в кюветі хемілюмінесцентного фотометра, додають $0,5\text{см}^3$ розчину $2 \times 10^{-3}\text{М}$ люмінолу в $0,15\text{М}$ розчині гідроксиду натрію і фіксують хемілюмінесцентний сигнал. За градуювальним графіком визначають концентрацію фосфору в пробі, порівнюючи максимальну інтенсивність світіння концентрату проби зі стандартною шкалою, отриманою в тих же концентраційних умовах. Тривалість аналізу - 14 - 15 хвилин.

Характеристика реагентів і приладів
Амоній молібденовокислий, ГОСТ 3765-78, ч. д. а.

Амоній ванадієвокислий, ГОСТ 9336-75, ч. д. а.

Сірчана кислота, ГОСТ 4204-77, х. ч.

Натрію гідроксид, ОСТ 6-01-302-74, ос. ч.

Люмінол, ТУ 6-09-08-973-75, ч. д. а. Препарат перекристалізують з середовища HCl за методикою [Бабко А. К., Дубовенко Л. И., Луковская Н. М. Хемілюмінесцентний аналіз - Київ Техніка, 1966 - С. 170].

Вода дистильована, ГОСТ 6700-72, очищена від домішок повторною перегонкою.

Хемілюмінесцентний фотометр [Калиниченко И. Е., Игольников В. Е. // Украинский химический журнал - 1973 - Т. 39, №6 - С. 614 - 616].

Приклади реалізації способу за винаходом.

Приклад 1. Визначення концентрації фосфору в модельному розчині, що містить $0,05\text{мкг P/дм}^3$.

Для цього в шприці місткістю 250см^3 вводять 220см^3 модельного розчину шляхом висування

поршню, додають 10см^3 розчину молібдату амонію з концентрацією $2,5 \times 10^{-4}\text{М}$ MoO_4^{2-} , 10см^3 розчину ванадату амонію з концентрацією $1,25 \times 10^{-4}\text{М}$ VO_3 , і 6см^3 розчину сірчаної кислоти з концентрацією $1,25\text{М}$ (рН середовища 1,2) шляхом висування поршню. Вміст шприца перемішують і залишають на 10 хвилин. Через 10 хвилин до шприца приєднують насадку з паперовим фільтром і фільтрують розчин. Насадку знімають, виймають паперовий фільтр, розміщують його в кюветі хемілюмінесцентного фотометра, додають $0,5\text{см}^3$ розчину люмінолу з концентрацією $2 \times 10^{-3}\text{М}$ в $0,15\text{М}$ розчині гідроксиду натрію, і фіксують максимальну інтенсивність світіння. Вміст фосфатів в модельному розчині визначають по градуювальному графіку. В аналізованому розчині знайдено $0,050 \pm 0,007\text{мкг Р/дм}^3$ ($n=5$, $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 14%. Затрати часу, як ми визначили, складають 14 хвилин.

Слід відзначити, що аналізом цього ж модельного розчину відомим методом [2] фосфатів не виявлено через недостатню чутливість методу [2].

Приклад 2. Визначення концентрації фосфору в модельному розчині, що містить $0,05\text{мкг Р/дм}^3$ і 300мг/дм^3 гідрокарбонатів.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, але в модельний розчин, крім фосфатів ($0,05\text{мкг Р/дм}^3$), вводять 300мг/дм^3 гідрокарбонатів. Далі вводять ті самі кількості ванадату і молібдату амонію, що і в прикладі 1, а розчину сірчаної кислоти $1,25\text{М}$ вводять 16см^3 , що забезпечує рН середовища 0,8.

В аналізованому розчині знайдено $0,050 \pm 0,007\text{мкг Р/дм}^3$ ($n=5$, $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 14%. Затрати часу, як ми визначили, складають 15 хвилин.

Слід відзначити, що аналізом цього ж модельного розчину відомим методом [2] фосфатів не виявлено через недостатню чутливість методу [2].

Приклад 3. Визначення вмісту фосфатів у підземній воді Юрського горизонту, яка містить 461мг/дм^3 гідрокарбонатів.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини ванадату і молібдату, що і в прикладі 1, а розчину сірчаної кислоти $1,25\text{М}$ беруть 10см^3 , що обумовлює рН середовища 1,0. При цьому замість модельного розчину беруть 220см^3 підземної води. Знайдено $0,22 \pm 0,02\text{мкг Р/дм}^3$, відносна

похибка визначення становить 10%. Затрати часу - 15 хвилин.

Аналіз цієї ж підземної води відомим методом [2] фосфатів не виявив, оскільки розбавлення води в 2,5 рази виводить концентрацію фосфатів за рамки інтервалу градуювального графіка.

Приклад 4. Визначення вмісту фосфатів у річковій воді р. Дніпро, яка містить 190мг/дм^3 гідрокарбонатів.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 3, але замість підземної води беруть 220см^3 річкової води. Знайдено $20,0 \pm 1,8\text{мкг Р/дм}^3$, відносна похибка визначення становить 9%. Затрати часу - 15 хвилин.

Для визначення фосфатів у річковій воді відомим способом [2] воду для попадання в інтервал градуювального графіка визначення концентрації фосфатів ($0,1 - 1,5\text{мкг Р/дм}^3$) попередньо розводили в 100 разів. Знайдено $19,5 \pm 2,1\text{мкг Р/дм}^3$, відносна похибка визначення становить 11%. Затрати часу на проведення визначення способом [2] - 25 хвилин.

З розглянутих прикладів 1 - 4 видно, що через нижчу чутливість відомого способу [2] у порівнянні із заявлюваним і через заважаючий вплив гідрокарбонатів фосфати способом [2] у прикладах 1 - 3 не виявлені, способом [2] фосфати виявлені лише у річковій воді р. Дніпро, яка потребувала попереднього розведення. При цьому затрати часу на визначення фосфатів за винаходом менші, ніж за відомим способом.

Суттєвою ознакою заявлюваного способу є інтервал рН середовища 0,8 - 1,2, який забезпечує при збереженні концентраційних умов високу точність (9 - 14%) при визначенні фосфатів в широкому інтервалі їх концентрацій ($0,05 - 30\text{мкг Р/дм}^3$). Дані представлені в таблиці 1, приклади 1 - 6. При поза межому значенні рН середовища, що дорівнює 0,7, створюються умови, при яких відбувається неповне утворення гетеропопикислоти, зменшується величина хемілюмінесцентного сигналу, і, як наслідок, збільшується відносна похибка до 18% (таблиця 1, приклад 7). При поза межому значенні рН середовища, що дорівнює 1,3, створюються умови, при яких, як вважає заявник, утворюються форми гетеропопикислот, менш активні в хемілюмінесценції (таблиця 1, приклад 8).

Таблиця 1

Умови реалізації способу $C_{\text{Mo}}=1 \times 10^{-3}\text{М}$, $C_{\text{V}}=5 \times 10^{-6}\text{М}$, рН=0,8 - 1,2

№ п/п	Аналізована вода	рН середовища	Знайдено Р, мкг/дм^3	Відносна похибка визначення, %
За винаходом				
1	Модельний розчин $C_{\text{P}}=0,5\text{мкг/дм}^3$	0,8	0,455	9
2	Модельний розчин $C_{\text{P}}=0,5\text{мкг/дм}^3$	1,0	0,545	9
3	Модельний розчин $C_{\text{P}}=0,5\text{мкг/дм}^3$	1,2	0,550	10
4	Модельний розчин $C_{\text{P}}=0,05\text{мкг/дм}^3$ (приклад реалізації 1)	1,2	0,057	14
5	Модельний розчин $C_{\text{P}}=0,5\text{мкг/дм}^3$ і $C_{\text{HCO}_3}=300\text{мг/дм}^3$ (приклад реалізації 2)	0,8	0,043	14
6	Підземна Юрського горизонту (приклад реалізації 3)	1,0	0,220	10
Поза межні значення				

№ п/п	Аналізована вода	pH середовища	Знайдено Р, мкг/дм ³	Відносна похибка визначення, %
7	Модельний розчин $C_P=0,5\text{мкг/дм}^3$	0,7	0,410	18
8	Модельний розчин $C_P=0,5\text{мкг/дм}^3$	1,3	0,402	20

Таблиця 2

Результати визначення фосфатів у водах (n=5, P=95)

№ п/п	Вода	Знайдено Р, мкг/дм ³	Відносна похибка визначення	Затрати часу, хв
За винаходом				
1	Модельний розчин 1 (приклад 1)	0,050±0,007	14	14 - 15
2	Модельний розчин 2 (приклад 2)	0,050±0,007	14	14 - 15
3	Підземна Юрського горизонту (приклад 3)	0,22±0,02	10	14 - 15
4	Дощова	0,82±0,07	9	14 - 15
5	Річкова, р Дніпро (приклад 4)	20,0 ±1,8	9	14 - 15
6	Річкова, р Десна	18,6 ±2,0	11	14 - 15
7	Підземна Сеноманського горизонту	14,1±1,4	10	14 - 15
8	Морська (Чорне море)	30,6±3,7	12	14 - 15
Відомим способом [2]				
9	Модельний розчин 1 (приклад 1)	Не виявлено		25 - 30
10	Модельний розчин 2 (приклад 2)	Не виявлено		25 - 30
11	Підземна Юрського горизонту (приклад 3)	Не виявлено		25 - 30
12	Дощова	0,83±0,08	10	25 - 30
13	Річкова, р Дніпро (приклад 4)	19,5±2,1	11	25 - 30
14	Річкова, р Десна	18,2 ±1,8	10	25 - 30
15	Підземна Сеноманського горизонту	14,0±1,6	11	25 - 30
16	Морська (Чорне море)	30,9±4,0	13	25 - 30

У таблиці 2 наведені дані, які характеризують точність визначення фосфатів заявлюваним способом у широкому діапазоні їх концентрацій у модельних розчинах, у річкових, підземних та морських водах, які відрізнялись за вмістом макро- та мікрокомпонентів, а також наведені затрати часу на визначення. Для порівняння вказані води аналізували відомим способом 2.

Як видно з таблиці 2, реалізація запропонованого способу забезпечує високу точність (9 - 14%) визначення фосфатів при їх концентрації від 0,05мкг Р/дм³ (що відповідає чутливості способу) до 31мкг Р/дм³, при затратах часу 14 - 15хв, що в 1,7 - 2 рази менші у порівнянні з відомим способом [2].

Суттєвою перевагою заявлюваного способу є зниження трудомісткості за рахунок використання простого устаткування (шприц), яке одночасно дозволяє проводити аналіз у польових умовах,

безпосередньо на місці відбору проб, що значно підвищує надійність отримуваних результатів завдяки виключенню можливості зміни складу проб при транспортуванні.

Таким чином, пропонований спосіб визначення фосфатів має такі переваги:

1 Спосіб забезпечує високу точність визначення фосфатів в широкому діапазоні концентрацій завдяки лінійності градувального графіка в цьому діапазоні концентрацій.

2 Завдяки високій селективності спосіб може бути застосований без зміни умов проведення визначення для аналізу вод, що є дуже відмінними за складом макро- і мікрокомпонентів, без розведення цих вод.

3 Спосіб простий і може виконуватися лаборантами.

4 Спосіб може використовуватися в польових умовах.