



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 57759

(13) C2

(51) 7 G01N31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ТЕСТОВОГО ВИЗНАЧЕННЯ АЛЮМІНІЮ (III) У ВОДІ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНДИКАТОРНОГО ПАПЕРУ

1

2

(21) 99063526

(22) 23 06 1999

(24) 15 07 2003

(46) 15 07 2003, Бюл. №7, 2003 р

(72) Наджафова Оксана Юріївна, Запорожець
Ольга Антонівна, Лагодзинська Світлана Володи-
мирівна, MD, Сухан Василь Васильович

(73) Київський університет імені Тараса Шевченка

(56) UA, 17348, A, 1993

RU, 2043629, C1, 1993

JP, 6022359, A, 1985

(57) Спосіб тестового визначення алюмінію (III) у

воді за допомогою індикаторного паперу шляхом змочування досліджуванним розчином індикаторного паперу на основі фільтрувального паперу, просоченого розчином органічного реагенту, з наступним вимірюванням коефіцієнта дифузійного відбиття, або візуальним детектуванням зміни забарвлення індикаторного паперу, який відрізняється тим, що як індикаторний застосовують папір, послідовно просочений водними розчинами 1,10-фенантроліну, хромазуролу С та уротропіну, а визначення алюмінію (III) здійснюють при pH 1-2 у присутності 1,10-фенантроліну

Запропонований винахід відноситься до аналітичної хімії та стосується способу тестового визначення алюмінію (III) при його вмісті 0,02-0,6 мг/дм³, що може бути використано при аналізі вод різної категорії: стічної, природної та питної.

Відомий спосіб візуально - тестового визначення алюмінію (III) за допомогою індикаторного паперу (ІП) на основі фільтрувального паперу, просоченого розчинами $K_4[Fe(CN)_6]$ та алізарину [1], або алюмінію та уротропіну [2]. Визначенню заважають у першому випадку борат-, фосфат-іони та органічні аніони [1], а у другому - іони $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Be(II)$, CN^- , $C_2O_4^{2-}$, F^- [2]. Чутливість визначення алюмінію (III) за допомогою зазначених ІП становить 50 мг/дм³, що недостатньо для визначення іонів алюмінію (III) у питній та природній водах на рівні ГДК, 0,2 мг/дм³ [3].

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається, є спосіб тестового визначення алюмінію (III) за допомогою ІП на основі фільтрувального паперу, просоченого розчином алюмінію [4]. Визначення проводять шляхом занурення смуги ІП в розчин, що аналізується, в який попередньо введені гідроксид натрію, з наступним порівнянням забарвлення ІП із стандартною тест-шкалою, або вимірюванням коефіцієнту дифузійного відбиття ІП. В присутності гідроксиду натрію іони берилію (II), міді (II) та заліза (II, III) не заважають визначенню алюмінію. Границя визначення алюмінію (III) становить 0,5 мг/дм³ при вимірюванні коефіцієнту дифузійного відбиття та 10 мг/дм³ при візуально - тестовому способі детек-

тування [5]. Спосіб дозволяє визначати алюміній (III) у природній та питній воді при його вмісті вище ГДК (на рівні 2,5 та 5 ГДК відповідно).

В основу винаходу поставлено задачу підвищення чутливості тестового визначення алюмінію (III) у воді. Вирішення задачі досягається тим, що в способі тестового визначення алюмінію як індикаторний використовують хроматографічний, або фільтрувальний папір, послідовно просочений водними розчинами 1,10-фенантроліну, хромазуролу С та уротропіну, а визначення алюмінію (III) здійснюють при pH 1 - 2 у присутності 1,10-фенантроліну.

Використання способу, що заявляється, для тестового визначення алюмінію у воді дає позитивний ефект у порівнянні з відомим, який полягає у підвищенні чутливості визначення алюмінію у 25 разів при вимірюванні коефіцієнту дифузійного відбиття ІП (межа визначення 0,02 мг/дм³ замість 0,5 мг/дм³ за прототипом) та у 200 разів при візуальному способі детектування (межа визначення 0,05 мг/дм³ замість 10 мг/дм³ за прототипом).

Оптимальні умови визначення алюмінію (III)

Хроматографічний, або фільтрувальний папір, послідовно просочений водними розчинами 1,10-фенантроліну (0,2%), хромазуролу С (0,05%) та уротропіну (20%) і висушений в сушильній шафі при 70°C протягом 10хв. Аликвотна частина розчину, що аналізується, дорівнює 0,04 см³. Визначення алюмінію (III) здійснюють при pH розчину 1-2 у присутності 1,10-фенантроліну.

Зміна забарвлення ІП спостерігається в діапа-

(13) C2

(11) 57759

(19) UA

зоні концентрацій алюмінію (III) 0,02-0,6мг/дм³. Границя визначення алюмінію (III) при візуальному способі детектування та методом спектроскопії дифузійного відбиття складає відповідно 0,05 та 0,02мг/дм³.

Таким чином, суттєвими ознаками запропонованого способу тестового визначення алюмінію (III) у воді за допомогою індикаторного паперу є те, що як індикаторний застосовують хроматографічний, або фільтрувальний папір, послідовно просочений водними розчинами 1,10-фенантроліну, хромазурулу С та уротропіну, а визначення алюмінію (III) здійснюють при рН 1-2 у присутності 1,10-фенантроліну.

Застосування для визначення алюмінію (III) індикаторного паперу на основі хроматографічного, або фільтрувального, послідовно просоченого водними розчинами 1-10-фенантроліну, хромазурулу С та уротропіну у літературі не відомо, що дозволяє вважати запропонований спосіб тестового визначення алюмінію (III) таким, що відповідає критеріям "новизна" та "суттєві відмінності".

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Індикаторний папір (ІП-1) одержували витриманням хроматографічного, або фільтрувального паперу протягом 30хв в 0,2% водному розчині 1-10-фенантроліну, висушуванням у сушильній шафі протягом 10хв при температурі 70°C, подальшим витриманням одержаного паперу в 0,05% водному розчині хромазурулу С і висушуванням у сушильній шафі протягом 10хв при температурі 70°C та подальшим просоченням паперу 20% водним розчином уротропіну з наступним висушуванням у сушильній шафі протягом 30хв при температурі 70°C. Одержаний папір розрізали на квадрати з стороною 10мм та зберігали в щільно закоркованій склянці з темного скла.

На квадрат ІП-1 за допомогою мікропіпетки з дозатором наносили 0,04см³ досліджуваного розчину (загальний об'єм 5см³), що містив 0,05-0,6мг/дм³ алюмінію (III), до якого попередньо додавали 0,1см³ 2М розчину соляної кислоти та 0,1см³ 0,2% водного розчину 1-10-фенантроліну для маскування іонів міді (II) та заліза (II, III), що присутні у воді. Після висушування паперу при кімнатній температурі вимірювали коефіцієнт дифузійного відбиття ІП-1 при $\lambda = 625\text{нм}$, або його забарвлення порівнювали з стандартною шкалою.

В першому випадку концентрацію алюмінію (III) знаходили, за калібрувальним графіком, побудованим в координатах, коефіцієнт дифузійного відбиття ІП-1 - концентрація алюмінію (III) в розчині, мг/дм³. Лінійність калібрувального графіка зберігалась в інтервалі 0,02-0,6мг/дм³. Рівняння калібрувального графіка $\Delta R_{625} = 0,324 C_{\text{Al}}(\text{мг/дм}^3) + 0,013$. Границя визначення складала - 0,02мг/дм³. У другому випадку (при візуальному способі визначення) застосовували стандартну тест-шкалу, яку готували нанесенням на квадрат ІП-1 за допомогою мікропіпетки з дозатором 0,04см³ бідистипляту, що містив 0, 0,05, 0,1, 0,2, 0,4, 0,6мг/дм³ стандартного розчину алюмінію (III) при рН 1,5. Шкала, заклеєна в поліетиленову плівку, стійка протягом 6 місяців. Забарвлення ІП-1 залежно від концентрації алюмінію змінюється від рожевого до синього. Границя визначення алюмінію (III) при використанні візуальної тест-шкали складала 0,05мг/дм³.

Визначенню не заважають іони лужних, лужноземельних металів, Cu(II), Zn(II) на рівні 1мг/дм³, Fe(III) на рівні 0,5мг/л, тобто при вмісті їх у воді на рівні ГДК, а також 20, 2000 і 5000- кратні кількості PO₄³⁻, SO₄²⁻ і Cl відповідно.

Приклади 2-5

Обґрунтування співвідношення інгредієнтів індикаторного паперу.

Індикаторний папір ІП-2 - ІП-5 одержували витриманням хроматографічного, або фільтрувального паперу протягом 30хв послідовно в водних розчинах 1,10-фенантроліну, хромазурулу С та уротропіну з різною їх концентрацією (таблиця 1). Далі проводили всі операції як вказано в прикладі 1. На квадрат ІП-2 - ІП-5 за допомогою мікропіпетки з дозатором наносили 0,04см³ досліджуваного розчину (загальний об'єм 5см³), що містив 0,2мг/дм³ алюмінію (III), до якого попередньо додавали 0,1см³ 2М розчину соляної кислоти та 0,1см³ 0,2% водного розчину 1-10-фенантроліну. Після висушування паперу при кімнатній температурі вимірювали коефіцієнт дифузійного відбиття ІП-1 при $\lambda = 625\text{нм}$, або його забарвлення порівнювали з стандартною шкалою. Результати наведені у таблиці 1. Видно, що оптимальною є обробка паперу водними розчинами з концентрацією 1,10-фенантроліну- $\geq 0,2\%$, хромазурулу С - 0,05% та уротропіну $\geq 20\%$.

Таблиця 1

Залежність правильності визначення алюмінію (III) від співвідношення інгредієнтів індикаторного паперу

Приклад №	ІП	Концентрація, %			Правильність визначення, %
		1,10-фенантролін	хромазурул С	уротропін	
1	ІП-1	0,2	0,05	20	100
2	ІП-2	0,1	0,05	20	120
3	ІП-3	0,2	0,1	20	20
4	ІП-4	0,2	0,02	20	50
5	ІП-5	0,2	0,05	10	50

Приклади 6-12

Обґрунтування оптимального інтервалу рН визначення алюмінію (III)

ІП-1 готували як вказано в прикладі 1.

До проби води об'ємом 10см³ із вмістом алюмінію (III) 0,2мг/дм³ додавали всі компоненти, як у

прикладі 1, крім розчину соляної кислоти, яку додавали в кількості, необхідній для створення рН 0, 0,2, 0,8, 1,0, 2,0, 2,5, 3,0, контролюючи його величину рН-метром. Далі проводили всі операції як вказано в прикладі 1. Вміст алюмінію (III) знаходили за калібрувальним графіком, вимірюючи коефіцієнт дифузійного відбиття ІП-1, як в прикладі 1. Результати наведені у таблиці 2. Видно, що оптимальним є рН 1-2. При рН > 2 результати занижені, оскільки алюміній (III) зв'язується у гідросокомплекс, що заважає утворенню комплексу з хромазуролом С на поверхні паперу. При рН < 1 ємність уротропінового буферу на поверхні ІП-1 недостатня для створення оптимального рН комплексоутворення алюмінію (III) з хромазуролом С.

Таблиця 2

Вплив рН розчину, що аналізується, на правильність визначення алюмінію (III)

Приклад №	рН	Правильність визначення, %
6	0	20

7	0,5	70
8	0,8	85
9	1,0	100
10	2,0	100
11	2,5	90
12	3,0	70

Приклади 13-18

Вплив сторонніх іонів на результати визначення алюмінію (III)

ІП-1 готували як вказано в прикладі 1

До проби води об'ємом 5 см³ із вмістом алюмінію (III) 0,05 мг/дм³ додавали всі компоненти, як у прикладі 1 та 1 мг/дм³ Cu(II), Zn(II), 0,5 мг/дм³ Fe(III), 300 мг/дм³ хлориду натрію, 1,0 мг/дм³ фосфату натрію, 100 мг/дм³ сульфату натрію. Далі всі операції проводили як вказано в прикладі 1. Вміст алюмінію (III) знаходили за калібрувальним графіком, вимірюючи коефіцієнт дифузійного відбиття ІП-1. Результати наведені у таблиці 3. Видно, що визначенню алюмінію (III) не заважають Cu(II), Zn(II) та Fe(III) при їх вмісті на рівні ГДК у воді, а також 20, 2000 і 5000-кратні надлишки іонів PO₄³⁻, SO₄²⁻ і Cl⁻ відповідно.

Таблиця 3

Точність визначення 0,05 мг/дм³ алюмінію (III) у присутності сторонніх іонів за допомогою ІП-1 методом спектроскопії дифузійного відбиття

Приклад №	Іон	Концентрація, мг/дм ³	Точність визначення, %	Приклад №	Іон	Концентрація, мг/дм ³	Точність визначення, %
13	Cu(II)	1	100	16	Cl ⁻	300	100
14	Fe(III)	0,5	100	17	PO ₄ ³⁻	1	98
15	Zn(II)	1	100	17	SO ₄ ²⁻	100	100

Приклади 18-25

Визначення алюмінію (III) у стандартних, модельному розчинах та питній воді

В таблиці 4 наведена статистична обробка результатів визначення алюмінію (III) в стандартних розчинах з використанням ІП-1

З даних таблиці 4 видно, що даний спосіб є достатньо точним та має задовільну відтворюваність

Таблиця 4

Статистична обробка результатів визначення алюмінію (III) в стандартних розчинах з використанням ІП-1 методами спектроскопії дифузійного відбиття (СДВ) та візуально - тестовим (ВТ) (n = 5, P = 0,95)

Приклад №	введено	Al(III), мг/дм ³	
		знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
		СДВ	ВТ
18	0,05	0,05 ± 0,01	-
19	0,10	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,02
20	0,60	0,60 ± 0,03	0,6 ± 0,1

Відносна похибка при спектроскопічному детектуванні не перевищувала 0,16. При візуальному способі контролю відносна похибка не перевищу-

вала 0,25

У таблиці 5 наведена статистична обробка результатів визначення алюмінію (III) за допомогою ІП-1 у модельному розчині. З даних таблиці 5 видно, що катіони лужних і лужноземельних металів не заважають визначенню алюмінію (III)

Таблиця 5

Статистична обробка результатів визначення алюмінію (III) за допомогою ІП-1 в модельних розчинах, що містили, мг/дм³ Ca(II), Na(I)-100, Mg(II)-30 та K(I)-10 методами спектроскопії дифузійного відбиття (СДВ) та візуально - тестовим (ВТ) (n = 5, P = 0,95)

Приклад №	введено	Al(III), мг/дм ³	
		знайдено $\bar{x} \pm \Delta x$	
		СДВ	ВТ
21	0,05	0,06 ± 0,01	-
22	0,10	0,10 ± 0,01	0,10 ± 0,02

В таблиці 6 наведена статистична обробка результатів визначення алюмінію (III) у питній воді за допомогою ІП-1. Правильність одержаних результатів підтверджена методом внутрішнього стандарту ("введено-знайдено")

Таблиця 6

Статистична обробка результатів визначення алюмінію (III) у пробі питної води за допомогою ІП-1 методами спектроскопії дифузійного відбиття (СДВ) та візуально - тестовим (ВТ) (n = 5, P = 0,95)

Приклад №	Al(III), мг/дм ³		
	введено	знайдено $x \pm \Delta x$	
		СДВ	ВТ
23	0	0,19 ± 0,02	0,20 ± 0,05
24	0,10	0,30 ± 0,03	0,30 ± 0,05
25	0,20	0,45 ± 0,03	0,4 ± 0,1

Практичне застосування тестового способу визначення алюмінію (III), що заявляється, дозволяє підвищити чутливість визначення алюмінію (III) у 200 разів при візуальному способі контролю у порівнянні з прототипом (межа визначення

0,05мг/дм³ замість 10мг/дм³ за прототипом) та у 25 разів при вимірюванні коефіцієнту дифузійного відбиття ІП (межа визначення 0,02мг/дм³ замість 0,5мг/дм³ за прототипом)

Джерела інформації

- 1 S P Marion, I Zlochower I Chem Educ, 1959, v 36, P 379-380
- 2 A Hemmeler, Cron Chim, 1968, N 21, P 19-24
- 3 Фомин Г С Вода Контроль химической, бактериологической и радиационной безопасности по международным стандартам Энциклопедический справочник М Госстандарт России, 1995 - 618с
- 4 Jungreis E, Spot Test Analysis Clinical, environmental, forensic and geochemical application Chemical Analysis V 75, A Wiley-Interscience Publ 1985, 315p
- 5 Analytical Test Kits 1992, E Merck Darmstadt, Germany