



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **59311** (13) **U**
(51) МПК
G01N 21/78 (2006.01)МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ СЕЛЕКТИВНОГО ТА ЕКСПРЕСНОГО ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВАНАДІЮ (V)**

1

(21) u201012608

(22) 25.10.2010

(24) 10.05.2011

(46) 10.05.2011, Бюл.№ 9, 2011 р.

(72) ЧЕБОТАРЬОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ,
ЄФІМОВА ІРИНА СЕРГІЇВНА, РАБОШВІЛЬ КАТЕ-
РИНА ВІТАЛІЇВНА(73) ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМ. І.І. МЕЧНИКОВА(57) Спосіб визначення концентрацій ванадію (V) в
об'єктах різної природи який полягає в тому, що в
аналізованій пробі, після відповідної пробопідгото-
вки, встановлюють значення кислотності рН 0,
додають як реагент водний розчин кармоазину,
потім корегують кислотність середовища до рН 0,
реакційну суміш нагрівають у мікрохвильовій пічці
протягом 6 хвилин (або на інтенсивно киплячій
водяній бані - 20 хвилин), після нагрівання у реак-

2

ційну суміш додають органічний розчинник та до-
водять до загального об'єму 50 мл дистильованою
водою, вимірюють інтенсивність поглинання отри-
маного розчину в діапазоні $\lambda=200-450$ нм, при то-
щині кювети 10 мм, відносно до відповідної кон-
центрації кармоазину, за якою судять про
концентрацію ванадію у аналізованій пробі, який
відрізняється тим, що в аналізованій пробі вста-
новлюють відповідне значення кислотності сере-
довища (рН 0), додають розчин кармоазину та
після нагрівання одержаної суміші вводять 25 об.
% етилового спирту, що приводить до зниження
мінімальної межі визначення і дозволяє визначати
менші концентрації ванадію (V) в об'єктах різної
природи без проведення стадії попереднього кон-
центрування і відокремлення ванадію від супутніх
іонів.

Корисна модель відноситься до області аналі-
тичної хімії, а саме до способів визначення конче-
нтрації ванадію (V) у воді та складних за макроск-
ладом об'єктах і призначена для простого,
селективного і експресного визначення концент-
рації ванадію (V) без проведення додаткових ста-
дій маскування присутніх іонів або відокремлення
макрооснови аналізованого зразку; екологічній
оцінці забруднень стічних вод підприємств, які ви-
готовляють, резини, хімікати, скло, керамічні та
лакофарбові вироби, а також продукти чорної і
кольорової металургії та нафтопереробки.

У порівнянні з іншими валентними формами
ванадій (V) є найбільш токсичним ($\text{ПДК}_{\text{V(V)}}=0,1-0,5$
 мг/м^3), що обумовлює необхідність контролю іноді
дуже малого вмісту ванадію (V) в об'єктах різної
природи. Ванадій і його сполуки набули широкого
застосування у таких областях промисловості, як
металургія (легкування сталі, домішки до сплавів),
хімічне виробництво (каталізatori для отримання
 H_2SO_4 , виробництво аніліну та щавлевої кислоти,
переробка нафталіну, тощо), виготовлення фар-
мацевтичних препаратів та в інших галузях.

Досягнутий рівень визначення концентрації
ванадію (V) у різних за природою об'єктах най-
більш повно характеризується наступними при-
кладами.

Відомий екстракційно-спектрофотометричний
спосіб визначення концентрації ванадію (V) у мор-
ській воді та золі нафти в межах $(0,39-7,8) \cdot 10^{-6}$
моль/л, з використанням 4-(2-піридилазо)-
резорцину у слабо кислому середовищі з утворен-
ням комплексної сполуки з максимумом світлопог-
линання при 540 нм. (Музгин В.Н., Хамзина Л.Б.,
Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. -
М.: Наука. - 1981. - 214 с.). Недоліком способу є
недостатня селективність даного реагенту, вико-
ристання якого вимагає проведення додаткових
стадій маскування та відокремлення супутніх іонів
(Fe, Co, Ni, Ti, Zn, Hg, Cu, PЗЕ та ін.).

Відомий екстракційно-спектрофотометричний
спосіб кількісного визначення концентрації вана-
дію (V) у природних водах та рудах з вмістом ва-
надію $4,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л за допомогою органічного
реагенту 8-оксихіноліном при рН 2,0-5,5 з утворен-
ням комплексних сполук з максимумом світлопог-
линання 550 нм, розчинних у хлороформі та ізоа-
міловому спирті. (Марченко З. Фотометрическое
определение элементов. - М.: Мир. 1971. - 324 с.).
Недоліком способу є низька чутливість, багатоста-
дійність процесу та недостатня селективність да-
ного реагенту, який реагує з багатьма супутніми
іонами (Al, Co, Zn, Ni, Fe, Mo, W, U, Cu, Ti, Bi).

(19) **UA** (11) **59311** (13) **U**

Відомий спектрофотометричний спосіб кількісного визначення ванадію (V) у розчинах, нафті та паливі в межах $(0,98-9,8) \cdot 10^{-6}$ моль/л за допомогою ксиленолового оранжевого при pH 3-5 з утворенням комплексної сполуки з максимумом світлопоглинання 530 нм. (Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. - М.: Наука. - 1981. - 214 с.). Недоліком способу є недостатня селективність даного реагенту, використання якого вимагає проведення додаткових стадій маскування та відокремлення супутніх іонів (Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Bi, Zr, Ga, Th, Co, Ni, Mn, Sc).

Відомий спектрофотометричний спосіб кількісного визначення ванадію (V) при pH 4-5 у воді та сталі за допомогою сульфозаз при нагріванні на водяній бані протягом 15 хвилин з утворенням комплексної сполуки з максимумом світлопоглинання при 620-640 нм. (Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. Аналитическая химия ванадия. - М.: Наука. - 1981. - 214 с.). Недоліком способу є багатостадійність процесу і недостатня селективність даного реагенту, використання якого вимагає проведення додаткових стадій маскування та відокремлення багатой кількості супутніх іонів (Ga, Al, Cu, Sc, Co, In, Bi, Th, U, Fe, Ti, W, Zr, Sn та ін.).

Прототипом, тобто найбільш близьким за технічною сутністю та аналітичним результатом, що досягається, є спосіб визначення ванадію (V) викладений авторами Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л. (Аналитическая химия ванадия. - М.: Наука. - 1981. - 214 с.). Даний спосіб полягає у тому, що відібрану пробу, яка містить ванадій (V) вносять у ділительну воронку, додають перманганат калію, хлороводневу кислоту, потім додають хлороформний розчин N-бензоіл-N-фенілгідроксиламіну, органічний розчинник (хлороформ) та струшують отриману водно-органічну суміш декілька хвилин. Отриману двофазну систему, яка утворилась в наслідок екстракції комплексу ванадію, розділяють. В одержану водну фазу додають порцію хлороформу, струшують, після чого відокремлюють органічну фазу. Одержані екстракти об'єднують і фільтрують через сухий фільтр, розбавляють до постійного об'єму хлороформом. Концентрацію іонів ванадію в органічній фазі визначають шляхом реєстрації спектрів світлопоглинання у видимій області електронного спектру. Спосіб дозволяє визначити ванадій (V) у діапазоні його концентрацій $(0,39-3,9) \cdot 10^{-3}$ моль/л. Визначенню заважає присутність Mn, Cr, Se, Mo, W, Fe, Cu, Co, Ni, Ti, Nb, Th. Недоліком способу є його складність, багатостадійність, трудомісткість аналізу, а також застосування великої кількості коштовних і екологічно небезпечних реагентів та необхідність проведення декількох стадій маскування присутніх іонів. Все це унеможливає його використання, як простого, селективного та експресного методу визначення концентрації ванадію (V) в аналізованій пробі.

Задачею, на рішення якої спрямована пропонувана корисна модель, є розробка більш простого і селективного способу визначення мікроконцентрацій ванадію (V) у складних і різних за природою об'єктах (води різних категорій, різноманітна промислова продукція, фармацевтичні пре-

парати, харчові продукти) з техніко-економічним ефектом, що полягає у придатності способу для лабораторних умов з використанням електронної спектрофотометрії, що ґрунтується на порівнянні зміни забарвлення розчину в залежності від концентрації ванадію в аналізованій пробі в наслідок реакції комплексоутворення ванадію з 4-сульфо-2(4'-сульфонафталін-1'-азо)нафтолом-1 (кармоазином).

Дана задача вирішується пропонуєним способом визначення концентрацій ванадію (V) в об'єктах різної природи, який полягає в тому, що в аналізованій пробі, після відповідної пробопідготовки, встановлюють значення кислотності pH 0, додають в якості реагенту водний розчин кармоазину, потім корегують кислотність середовища до pH 0. Реакційну суміш нагрівають у мікрохвильовій пічці протягом 6 хвилин (або на інтенсивно киплячій водяній бані - 20 хвилин). Після нагрівання у реакційну суміш додають органічний розчинник та доводять до загального об'єму 50 мл дистильованою водою. Вимірюють інтенсивність поглинання отриманого розчину в діапазоні $\lambda=200-450$ нм, при товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину, за якою судять про концентрацію ванадію у аналізованій пробі, який відрізняється тим, що в аналізованій пробі встановлюють відповідне значення кислотності середовища (pH 0), додають розчин кармоазину та після нагрівання одержаної суміші вводять 25 об. % етилового спирту, що призводить до зниження мінімальної межі визначення і дозволяє визначити менші концентрації ванадію (V) в об'єктах різної природи без проведення стадії попереднього концентрування і відокремлення ванадію від супутніх іонів.

Вказана задача вирішується таким чином: залежно від агрегатного стану та природи відібраної проби на аналіз заздалегідь проводять відповідну пробопідготовку, після чого певну кількість одержаного зразку розчиняють у розчині мінеральних кислот, встановлюють pH 0 (додаючи $\approx 4M$ H_2SO_4), потім вносять в одержаний розчин відповідну кількість водного розчину кармоазину з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л і струшують протягом декількох хвилин, потім корегують pH 0 та нагрівають у мікрохвильовій пічці протягом 6 хвилин (або на інтенсивно киплячій водяній бані - протягом 20 хвилин). Після нагрівання у реакційну суміш додають 25 об. % етилового спирту та доводять дистильованою водою до загального об'єму 50 мл. У результаті реакції спостерігається зміна забарвлення розчину з темно-червоного на жовтий при цьому інтенсивність забарвлення залежить від концентрації ванадію у підготовленій пробі. Потім вимірюють інтенсивність поглинання отриманого розчину в діапазоні $\lambda=200-450$ нм, при товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину. Концентрації іонів ванадію у розчині визначають використовуючи градувальний графік, де певна величина інтенсивності поглинання відповідає певній концентрації ванадію. Таким чином, проводять кількісне визначення концентрації ванадію у пробі в діапазоні концентрацій $(0,025-3,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л ванадію, що дозволяє ви-

користувувати пропонований спосіб, як експресний, високоселективний та досить чутливий метод визначення ванадію у різних за складом об'єктах.

Для здійснення пропонованого способу необхідні такі прилади та устаткування: спектрофотометр з діапазоном довжин хвиль 200-600 нм, скляний посуд, водяна баня і заздалегідь побудований градувальний графік у діапазоні концентрацій ванадію (V) $(0,025 \div 3,5) \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Загальними ознаками пропонованого способу і прототипу є наступні: у пробі для аналізу, після проведення необхідно попередньої відповідної пробопідготовки, встановлюють певне значення кислотності середовища; потім у підготовлену пробу додають відповідні реагенти. Одержану реакційну суміш струшують, що призводить до утворення комплексної сполуки зазначеного кольору.

Відмінними (новими) ознаками пропонованого способу від прототипу є наступні: в аналізованій пробі встановлюють значення кислотності pH 0, додають в якості реагенту водний розчин кармоазину, потім корегують кислотне середовище до pH 0. Реакційну суміш нагрівають у мікрохвильовій пічці протягом 6 хвилин (або на інтенсивно киплячій водяній бані - протягом 20 хвилин). Після нагрівання у реакційну суміш додають 25 об. % етилового спирту та доводять дистильованою водою до загального об'єму 50 мл. Вимірюють інтенсивність поглинання отриманого розчину в діапазоні $\lambda = 200 \div 450$ нм, при товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину, за якою судять про концентрацію ванадію у аналізованій пробі.

Спосіб ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Попередньо у лабораторії будували градувальний графік (Фіг. 1), за даними залежності величини інтенсивності світлопоглинання від концентрації ванадію. Кожній точці градувального графіку відповідає певна концентрація ванадію (V) у розчині: $(0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-3,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Для цього, у 7 склянок вносили певну кількість водного розчину ванадію, у кожному з яких містилось по: $(0,5-1,0-1,5-2,0-2,5-3,0-3,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л ванадію та встановлювали pH 0 (додавали $\approx 4M$ H_2SO_4). У кожную склянку вносили водний розчин кармоазину з концентрацією $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л і струшували протягом декількох хвилин, корегували кислотність середовища до pH 0. Потім реакційну суміш нагрівали у мікрохвильовій пічці протягом 6 хвилин. Після нагрівання у реакційну суміш додавали 25 об. % етилового спирту та доводили до загального об'єму 50 мл дистильованою водою. У результаті реакції спостерігалася зміна забарвлення розчину з темно-червоного на жовтий, при цьому інтенсивність забарвлення залежала від концентрації ванадію у кожній склянці. Потім вимірювали інтенсивність поглинання одержаного розчину в діапазоні $\lambda = 200 \div 450$ нм, при товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину. Концентрацію іонів ванадію встановлювали за допомогою отриманого градувального графіку, де певній величині інтенсивності

поглинання розчину відповідає певна концентрація ванадію.

Для випробування запропонованої корисної моделі готували модельний розчин з певним вмістом відповідних сторонніх іонів (Na, K, Fe, Al, Ni, Cu, Ca, Mn, Zn, Cr, Mo, W, Hg), встановлювали pH 0 ($\approx 4M$ H_2SO_4). У кожную склянку вносили водний розчин кармоазину з концентрацією $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л і струшували протягом декількох хвилин, корегували кислотність середовища до pH 0. Потім реакційну суміш нагрівали у мікрохвильовій пічці протягом 6 хвилин. Після нагрівання у реакційну суміш додавали 25 об. % етилового спирту та доводили до загального об'єму 50 мл дистильованою водою. Потім вимірювали інтенсивність поглинання одержаного розчину в діапазоні $\lambda = 200 \div 450$ нм, при товщині кювети 10 мм, по відношенню до відповідної концентрації кармоазину. Концентрацію ванадію встановлювали за допомогою отриманого градувального графіку, на якому певна величина інтенсивності поглинання розчину відповідає певній концентрації ванадію. Наприклад, значення інтенсивності поглинання 1,01, отже концентрація ванадію у розчині дорівнює $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Експеримент повторювали три рази. Всі три рази значення інтенсивності поглинання були однакові зі значенням інтенсивності поглинання на градувальному графіку і дорівнювало 1,01, що відповідає концентрації ванадію - $1,5 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Приклад 2

Випробування селективності запропонованої корисної моделі «Спосіб селективного та експресного визначення концентрації ванадію (V)» з кількісного та експресного визначення концентрації ванадію у складних багатоконпонентних об'єктах, з використанням заздалегідь отриманого градувального графіку, виконано на прикладі модельних розчинів фармацевтичного препарату полівітамінів VITRUM Energy, що містить $0,196 \cdot 10^{-5}$ моль/л ванадію (V) у одній таблетці поряд з такими елементами як: Ca, Cu, P, Fe, Na, Mg, Cr, Mn, Ni, K, Se, Si, B, I, Cl. Умови проведення експерименту аналогічні прикладу 1. Експеримент повторювали три рази і всі три рази значення інтенсивності поглинання були однакові зі значенням інтенсивності поглинання на градувальному графіку і дорівнювало 1,3, що відповідає концентрації ванадію - $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л.

Таким чином, можна зробити висновок, що вказані супутні іони, які присутні у полівітамінах не заважають визначенню ванадію пропонованим способом, який і може бути застосований для контролю за його вмістом у складних багатоконпонентних об'єктах, без стадії маскування, або відокремлення сторонніх іонів.

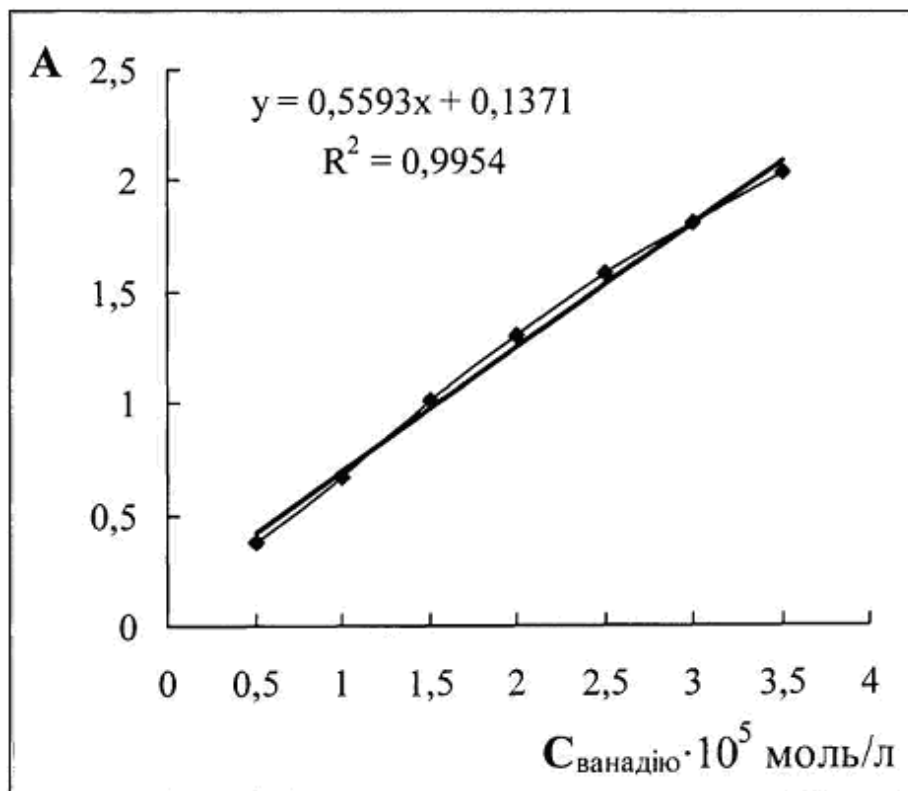
До переваг способу, який пропонується, відносятся експресність проведення аналізу. Визначення концентрацій ванадію в одній пробі, після проведення відповідної пробопідготовки, пропонованим способом проводиться за 15-20 хвилин. В той час, проведення аналізу, способом викладеним у прототипі, займає 50-60 хвилин.

Економічний ефект: мала вартість аналізу однієї проби пропонованим способом. Ціна концентрованої сірчаної кислоти (для створення певної

кислотності середовища) коштує 0,1 грн.; водневий розчин кармоазину концентрації $1,5 \cdot 10^{-2}$ моль/л $\approx 0,3$ грн.; 25 мл етилового спирту $\approx 0,9$ грн. Вартість аналізу пропонованого способу суттєво менше ніж у прототипу. Розрахунки показали, що загальна вартість визначення концентрації ванадію (V) в одній пробі, способом який пропонується

дорівнюється приблизно 1,3 грн., в залежності від необхідності проведення попередньої стадії пробопідготовки, а у прототипі не менш 6 грн.

Таким чином, пропонований спосіб є селективним, експресним та більш економічним і може бути використаний для визначення мікроконцентрацій ванадію (V) різних за природою об'єктах.



Фіг.1