



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 59961

(13) A

(51) 7 G01N30/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ  
НА ВИНАХІДВИДАЄТЬСЯ ПІД  
ВІДПОВІДАЛЬНІСТЬ  
ВЛАСНИКА  
ПАТЕНТУ

## (54) СПОСІБ СОРБЦІЙНО-СПЕКТРОСКОПІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СТАНУМУ (IV)

1

2

(21) 2002129977

(22) 11 12 2002

(24) 15 09 2003

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Запорожець Ольга Антонівна, Іванько Ліонель  
Степанівна, Харитончук Ірина Олександрівна(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА(57) Спосіб сорбційно-спектроскопичного визна-  
чення стануму (IV), що включає концентрування

його з розчину твердофазним носієм, модифікованим реагентом класу флавоноїдів, з наступним вимірюванням оптичних характеристик сорбенту, який відрізняється тим, що як сорбент застосовують силікагель Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), як модифікатор - кверцетин, а обробку здійснюють у статичних умовах при рН 1,8-2,2 у присутності хлориду натрію з наступним вимірюванням коефіцієнта дифузного відбиття носія

Запропонований винахід відноситься до аналітичної хімії та стосується способу сорбційно-спектроскопичного визначення стануму при його вмісті 0,02 - 2,0 мг/дм<sup>3</sup>, що може бути використано при аналізі розсолів та морської солі.

Одним з найбільш ефективних методів визначення стануму є атомно-абсорбційна спектроскопія з електротермічною атомізацією [1-3]. Однак, визначення мікрокількостей стануму включає операції попереднього екстракційного відокремлення та концентрування. Крім того, застосування цього способу для аналізу розсолів обмежене незадовільною вибірковістю щодо хлорид-іонів. Як альтернативні запропоновані також спосіб спектрофотометричного визначення стануму у мицелярному розчині з використанням поверхнево-активних речовин [4] та спосіб диференційної імпульсної полярографії [5] з попереднім сорбційним концентруванням стануму на мікрокристалічному нафталіні. Межі виявлення стануму становлять 0,04 та 0,15 мг/дм<sup>3</sup> відповідно. До недоліків першого способу слід віднести невисоку вибірковість та необхідність фотометрування псевдоколоїдного розчину. Серед недоліків другого - необхідність застосування високотоксичної матриці для концентрування.

Найбільш близьким за технічною сутністю та результатом, що досягається, є сорбційно-флуориметричний спосіб визначення 10-500 мг/дм<sup>3</sup> стануму (IV) з використанням модифікованого морином сорбента декстранового типу Сефадекс G-25 [6]. Максимальна інтенсивність люмінесценції спостерігалась в інтервалі концентрації HCl 0,03-2,0 моль/дм<sup>3</sup>. Визначення 10 мкг Sn(IV) можливо у присутності не менш, як 500-

кратних кількостей Be, Al, Ga, In, Tl, Sc, P3E, V, Th, Ti, Ge, V, Nb, Ta, Te, Bi, Mo, W, Fe, Cu, Cr(III). Заважаючий вплив Cr(VI) та Hf(IV) усувають введенням H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а Zr(IV) - флуориду. Межа виявлення Sn(IV) становить 0,5 мг/дм<sup>3</sup>. До недоліків способу слід віднести невисоку чутливість та вибірковість, наявність високого фону, незадовільну екологічну безпечність способу, пов'язану з необхідністю використання розчинів хлороводневої кислоти високої концентрації.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу сорбційного визначення стануму (IV), шляхом заміни матриці, модифікатора матриці, та способу детектування аналітичного відгуку, що дозволяє забезпечити підвищення чутливості, покращення метрологічних характеристик методики, зокрема повторюваності, а також підвищення екологічної безпечності визначення стануму (IV).

Поставлена задача вирішується тим, що у способі визначення 0,02-2,0 мг/дм<sup>3</sup> стануму (IV), що включає концентрування його з розчину твердофазним носієм, модифікованим реагентом класу флавоноїдів, з наступним вимірюванням оптичних характеристик сорбенту, згідно з винаходом як сорбент використовують силікагель Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), як модифікатор - кверцетин, а вилучення стануму (IV) з розчину здійснюють при рН 1,8-2,2 у присутності хлориду натрію з наступним вимірюванням коефіцієнту дифузного відбиття носія.

Використання способу сорбційно-спектроскопичного визначення стануму (IV), що заявляється, дає позитивний ефект у порівнянні з відомим способом, який полягає у підвищенні чутливості визначення стануму (IV) у 25 разів (межа

(13) A

(11) 59961

(19) UA

виявлення стануму (IV) становить  $0.02 \text{ мг/дм}^3$  замість  $0.5 \text{ мг/дм}^3$  за прототипом), а також покращення метрологічних характеристик методики, зокрема повторюваності (відносно стандартне відхилення Sr не перевищує 0.08 у порівнянні з 0.15 у прототипі) та екологічної безпечності визначення

Оптимальні умови визначення стануму (IV)

Сорбент - силікагель 5/40 - 100/250 "Chemapol", модифікований кверцетином, з ємністю за реагентом  $10 \text{ мкмоль/г}$

Концентрація хлориду натрію -  $1 \text{ моль/дм}^3$

pH визначення - 1.8-2.2

Об'єм розчину -  $50 \text{ см}^3$ , маса сорбенту - 0.1 г, час перемішування - 10 хв

Визначенню не заважають іони (кратні кількості)  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  (500000),  $\text{Mg}^{2+}$  (2000000),  $\text{Ca}^{2+}$  (50000),  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  (100000),  $\text{Br}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{BO}_3^{2-}$  (1000),  $\text{Zn(II)}$  (100000),  $\text{Cu(II)}$  (100),  $\text{Mo(VI)}$  (1),  $\text{Co(II)}$  (10),  $\text{Fe(III)}$  (20 у присутності аскорбінової кислоти),  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  (1000),  $\text{Cr(III)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Ti(IV)}$  (10)

Градувальний графік лінійний в діапазоні концентрації стануму (IV)  $0.02 - 2.0 \text{ мг/дм}^3$ . Межа виявлення стануму (IV) за  $3\sigma$ -критерієм становить  $0.02 \text{ мг/дм}^3$

Таким чином, суттєвими ознаками запропонованого способу є те, що концентрування стануму (IV) проводиться у статичних умовах із застосуванням силікагелю Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікованого кверцетином, при pH 1.8-2.2 у присутності хлориду натрію і вимірюють коефіцієнт дифузного відбиття носія

Застосування для визначення стануму (IV) силікагелю Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікованого кверцетином, при pH 1.8-2.2 у присутності хлориду натрію з наступним вимірюванням коефіцієнту дифузного відбиття носія у літературі не відомо, що дозволяє вважати запропонований спосіб таким, що відповідає критеріям "новизна", "винахідницький рівень". Винахід є промислово придатним, оскільки може бути використаний для визначення стануму (IV) у розсолах

Винахід ілюструється наступними прикладами

Приклад 1

Сорбент силікагель Л 5/40, 40/100 або 100/250, модифікований кверцетином, з ємністю за реагентом  $10 \text{ мкмоль/г}$  отримували таким чином:  $0.5 \text{ г}$  силікагелю перемішували упродовж 2 хв з  $50 \text{ см}^3$  ацетону-гексанового (1/4) розчину кверцетину з концентрацією  $2.0 \cdot 10^{-5} \text{ моль/дм}^3$ . Сорбент відокремлювали центрифугуванням, висушували при кімнатній температурі та зберігали в темній склянці з притертим корком в сухому темному місці

До аликвотної частини розчину, що містить  $1.0 - 20 \text{ мг}$  стануму (IV), додавали  $17 \text{ см}^3$   $3.0 \text{ моль/дм}^3$  NaCl і  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  HCl до pH=2.0, доводили об'єм розчину до  $50 \text{ см}^3$  дистильованою водою, додавали до нього  $0.1 \text{ г}$  модифікованого сорбенту і перемішували упродовж 20 хв. Сорбент відділяли від розчину і реєстрували коефіцієнт дифузного відбиття повітряно-сухого зразка при  $\lambda=420 \text{ нм}$ . Вміст стануму (IV) розраховували за градувальним графіком, побудованим у координатах "функція

Гуревича-Кубелки-Мунка при  $\lambda=420 \text{ нм}$  - концентрація стануму (IV),  $\text{мг/дм}^3$ ". Рівняння градувального графіка  $\Delta F(R) = (12.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-3} C(\text{мг/дм}^3) + (0.2 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ , ( $r=0.998$ ). Межа визначення Sn(IV) становить  $0.02 \text{ мкг/см}^3$ . Лінійність графіка зберігається в інтервалі  $0.02 - 20 \text{ мг/дм}^3$

Приклади 2-7

Обґрунтування оптимального для визначення стануму (IV) pH розчину

Сорбент готували, як вказано у прикладі 1

До  $25 \text{ см}^3$  розчину, що містить  $1.0 \text{ мг}$  стануму (IV), додавали всі компоненти, як у прикладі 1, крім розчину хлороводневої кислоти, яку вводили у кількостях, необхідних для створення pH 0.0, 1.0, 2.0, 3.0. Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1. Вміст стануму (IV) у розчині знаходили, як у прикладі 1. Результати наведені у табл. 1. Видно, що оптимальним є pH 1.8-2.2. При pH  $\leq 2.0$  утворення забарвленого комплексу на поверхні не відбувається, а при pH  $\geq 2.2$  посилюється процес гідролізу стануму (IV)

Таблиця 1

Вплив pH на правильність визначення стануму (IV)

Приклад №	pH	Правильність визначення стануму (IV), %
2	1.0	21
3	1.5	96
4	1.8	99
1	2.0	100
5	2.2	98
6	2.5	95
7	3.0	83

Приклади 8-11

Обґрунтування часу контакту фаз

Сорбент готували, як вказано у прикладі 1

До аликвотної частини розчину, що містить  $1.0 \text{ мг}$  стануму (IV), додавали  $17 \text{ мл}$   $3.0 \text{ моль/дм}^3$  NaCl і  $0.1 \text{ моль/дм}^3$  HCl до pH=2.0, доводили об'єм розчину до  $50 \text{ см}^3$  дистильованою водою, додавали до нього  $0.1 \text{ г}$  сорбенту і перемішували впродовж 2, 4, 6, 8, 10, 15 хв. Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1. Вміст стануму (IV) у розчині знаходили, як у прикладі 1. Результати наведені у табл. 2. Видно, що оптимальний час сорбції становить  $\geq 10 \text{ хв}$

Таблиця 2

Вплив часу сорбції на правильність визначення стануму (IV)

Приклад №	Час сорбції, хв	Правильність визначення стануму (IV), %
8	2	42
9	4	81
10	6	95
1	10	101
11	15	100

## Приклади 12-35

Вплив сторонніх іонів на результати визначення стануму (IV)

Сорбент готували, як вказано у прикладі 1

До аликвотної частини розчину, що містить 1 Омкг стануму (IV), додавали всі компоненти, як у прикладі 1, а також розчини солей перерахованих у табл. 3 іонів металів. Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1. Вміст стануму (IV) у розчині знаходили, як у прикладі 1. Результати наведені у табл. 3. Визначенню не заважають іони (кратні кількості):  $K^+$  (500000),  $Mg^{2+}$  (2000000),  $Ca^{2+}$  (50000),  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  (100000),  $Br^-$ ,  $F^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $BO_3^{2-}$  (1000),  $Zn(II)$  (100000),  $Cu(II)$  (100),  $Mo(VI)$  (1),  $Co(II)$  (10),  $Fe(III)$  (20 у присутності аскорбінової

кислота),  $Ni(II)$ ,  $Al(III)$ ,  $Cd(II)$  (1000),  $Cr(III)$ ,  $Pb(II)$ ,  $Ti(IV)$  (10)

## Приклади 36-43

Визначення стануму (IV) у стандартних, модельних розчинах та морській солі

У табл. 4 наведено статистичну обробку результатів визначення стануму (IV) у стандартних розчинах. Відносна похибка визначення стануму (IV) не перевищує 0,05. З даних табл. 4 видно, що запропонований спосіб характеризується задовільною точністю і повторюваністю. Низька межа виявлення стануму (IV) ( $0,02 \text{ мг/дм}^3$ ) та висока вибірковість щодо хлорид-іонів дозволяють запропонувати розроблену методику для аналізу розсолів та морської солі.

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на правильність визначення стануму

Приклад №	Іон	$C_{\text{сер}}/C_{\text{max}}$	Правильність визначення Sn(IV), %	Приклад №	Іон	$C_{\text{сер}}/C_{\text{max}}$	Правильність визначення Sn(IV), %
12	$K^+$	20	99	24	$Mo(IV)$	200	98
13	$Na^+$	1	100	25	$Co(II)$	118	100
14	$Mg^{2+}$	2	102	26	$Fe(III)$	200	74
15	$Ca^{2+}$	2,5	98	27	$Fe(III)^*$	200	99
16	$Cl^-$	2	101	28	$Ni(II)$	10000	100
17	$SO_4^{2-}$	3,6	99	29	$Cr(III)$	100	97
18	$Br^-$	1,25	100	30	$Al(III)$	5280	101
19	$F^-$	1,4	96	31	$Pb(II)$	20	98
20	$HCO_3^-$	1	102	32	$Ti(IV)$	200	101
21	$BO_3^{2-}$	3	103	33	$Cd(II)$	100000	100
22	$Zn(II)$	50000	100	34	$Mn(II)$	10	99
23	$Cu(II)$	100	99	35	$NO_3^-$	100	100

\*у присутності аскорбінової кислоти

$C_{\text{сер}}$  - середній вміст елемента у морській воді,  $\text{моль/дм}^3$  [6, 7],

$C_{\text{max}}$  - максимальна концентрація елемента у розчині, при якій абсолютна похибка визначення не перевищує 5%

Таблиця 4

Статистична обробка результатів визначення стануму (IV) у стандартних розчинах ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Приклад №	Вміст стануму (IV), $\text{мг/проба}$		Sr
	Введено	Знайдено	
36	1,5	$1,55 \pm 0,08$	0,05
37	2,6	$2,7 \pm 0,1$	0,04
38	5,8	$5,8 \pm 0,2$	0,03
39	12,8	$12,6 \pm 0,3$	0,03

У табл. 5 наведено статистичну обробку результатів визначення стануму (IV) у розчинах, що моделюють середній склад морської води [2] і містять ( $\text{г/дм}^3$ ):  $NaCl$  - 23,5,  $MgCl_2$  - 5,0,  $Na_2SO_4$  - 3,9,  $CaCl_2$  - 1,1,  $KCl$  - 0,7,  $NaHCO_3$  - 0,2,  $KBr$  - 0,1

Таблиця 5

Статистична обробка результатів визначення стануму (IV) у модельних розчинах ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Приклад №	Вміст стануму (IV), $\text{мг/проба}$		Sr
	Введено	Знайдено	
40	7,7	$7,8 \pm 0,4$	0,05
41	12,8	$12,8 \pm 0,4$	0,03

Результати, наведені у табл. 5 свідчать про задовільну правильність та повторюваність методики і можливість її застосування для аналізу зразків такого типу.

У табл. 6 наведені результати визначення добожок стануму (IV) у препараті морської солі. Вплив матриці враховували, використовуючи метод добожок.

Таблиця 6

Визначення стануму у морській солі ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Приклад №	Вміст стануму (IV), $10^{-5} \%$		Sr
	Введено	Знайдено	
42	5,5	$5,0 \pm 0,5$	0,1
43	11,0	$12 \pm 1$	0,08

Практичне застосування способу, що заявляється, дозволяє збільшити чутливість визначення стануму (IV) у 25 разів (межа виявлення стануму (IV) становить 0,02 мг/дм<sup>3</sup> замість 0,5 мг/дм<sup>3</sup> за прототипом), а також покращення метрологічних характеристик методики, зокрема повторюваності (відносне стандартне відхилення S<sub>r</sub> не перевищує 0,08 у порівнянні з 0,15 у прототипі,) та екологічної безпечності визначення

#### Джерела інформації

1 Arpadjan S, Vuchkova L, Kostadinova E Sorption of Arsenic, bismuth, mercury, antimony, selenium and tin on dithiocarbamate loaded polyurethane foam as a pre-concentration method for their determination in water samples by simultaneous inductively-coupled plasma atomicem Analyst, 1997 - V 122, №3 - Pp 243-246

2 Tominaga M, Umezaki J, Anal Chem Acta, 110 (1992) 55

3 Silba J B, Giacomelli M B, Souza I G, Curtius A J Automated determination of tin and nickel in

brass by on-line anodic electrodisolution and electrothermal atomic absorption spectrometry - Talanta, 1998 - V 47, №5 - Pp 1191-1198

4 Costa A, Teixeira L, Ferreira S Spectrophotometric determination of tin in copper-based alloys using pyrocatechol violet - Talanta, 1995, № 12 - V 42 - Pp 1973-1978

5 Taher MA, Puri B K Talanta, 1999 -V 48, №3 - P 355

6 Зельцер Л Е, Верещагина Н Г, Быченко А В Использование иммобилизованого морина для сорбционно-флуориметрического определения циркония и олова // Журн аналит хим - 1991 - Т 46, №10 - С 2041-2045

7 Андреева И Ю, Лебедева Л И и Драпчинская О А Определение молибдена (VI) в морской воде с предварительным концентрированием методом ионной флотации Журн анал хим - 1985 - Т, № -С

8 Набиванець Б Й, Сухан В В, Калабіна Л В Аналітична хімія природного середовища - К Либідь, 1996 - 304 с