



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 59963

(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 ТЕСТОВОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЛУОРИДУ У ВОДІ

1

2

(21) 2002129979

(22) 11 12 2002

(24) 15 09 2003

(46) 15 09 2003, Бюл. № 9, 2003 р.

(72) Запорожець Ольга Антонівна, Іванько Ліонель
Степанівна, Капітан Олена Олександрівна(73) КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА(57) 1 Спосіб тестового визначення флуориду у
воді, що включає обробку сорбенту, мо-дифікованого органічним реагентом, розчином
флуориду в присутності Zr(IV) з наступним
візуальним чи спектроскопічним детектуванням
аналітичного відгуку, який відрізняється тим, що
як сорбент застосовують силікагель Л 5/40-100/250
("Chematrol"), як модифікатор - алізарин2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що об-
робку здійснюють у статичних умовах з 200 см³
розчину при рН 2,8-3,2 у присутності 50
мкмоль/дм³ Zr(IV)

Запропонований винахід відноситься до
аналітичної хімії та стосується способу тестового
визначення флуориду при його вмісті 0,2 - 2,0
мг/дм³, що може бути використано при аналізі пит-
ної та мінеральних вод

В літературі відомі способи сорбційно-
спектроскопічного [1] та візуально-тестового [2, 3]
визначення флуориду, зокрема за допомогою
імпрегнованого на целюлозі цирконій-
алізаринового лаку [3]. Межа виявлення флуориду
становить 20 мг/дм³, що у 13 разів більше, ніж ГДК
флуориду у водах побутового та санітарно-
господарського призначення (1,5 мг/дм³) [4]. Ви-
значенню не заважають іони (кратні надлишки)
ЛМ, ЛЗМ, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, NO₃⁻ (10⁻³), PO₄³⁻,
Cr(III), Mn(II) (500), SO₄²⁻, S₂O₃²⁻ (10⁻³), Al, Fe (20),
C₂O₄²⁻, тартрати (10)

Найбільш близьким за технічною сутністю та
результатом, що досягається, є тест-метод визна-
чення флуориду, в основі якого лежить обробка
ксерогеля кремнієвої кислоти, модифікованого
ксиленоловим оранжевим, розчином флуориду у
присутності Zr(IV) [2]. Межа виявлення флуориду у
такий спосіб становить 1,0 мг/дм³, час аналізу - 70
хв. Визначенню не заважають іони (кратні над-
лишки) K⁺, Na⁺ (190), Ca²⁺ (25), Mg²⁺ (10), Fe(III) (5),
Al(III) (4), Cl⁻ (250), CO₃²⁻ (2,5), SO₄²⁻ (25), NO₃⁻ (6). За-
стосування цього способу для аналізу вод обме-
жене через невисоку вибірковість щодо феруму
(III), алюмінію, карбонат-, сульфат- та нітрат-іонів,
вміст яких у природних водах значний

В основу винаходу поставлено задачу вдоско-
налення способів візуально-тестового та

сорбційно-спектроскопічного визначення флуори-
ду шляхом заміни матриці та модифікатора, що
дозволяє підвищити чутливість та вибірковість
визначення

Вирішення задачі досягається тим, що у спо-
собі визначення флуориду, що включає обробку
модифікованого сорбента розчином флуориду у
присутності Zr(IV) у розчині з наступним візуаль-
ним чи спектроскопічним (спектроскопія дифузного
відбиття) детектуванням аналітичного відгуку, як
сорбент застосовують силікагель Л 5/40-100/250
("Chematrol"), модифікований алізарином, а оброб-
ку здійснюють у статичних умовах при рН 2,8-3,2 з
200 см³ розчину з концентрацією Zr(IV) 50
мкмоль/дм³

Використання способу тестового визначення
флуориду, що заявляється, дає позитивний ефект
у порівнянні з відомим способом, який полягає у
підвищенні чутливості визначення флуориду у 5
разів (межа виявлення флуориду становить 0,2
мг/дм³ замість 1,0 мг/дм³ за прототипом) та
вибірковості щодо іонів K⁺ та Na⁺ (у 52 рази), Mg²⁺ (у
100 разів), Al(III) (у 2,5 рази), Cl⁻ (у 4 рази), HCO₃⁻ (у
400 разів), NO₃⁻ (у 170 разів), а також значного ско-
рочення часу елементно-визначення (у 2 рази)

Оптимальні умови визначення флуориду

Сорбент - силікагель Л 5/40 -100/250 "Che-
matrol", модифікований алізарином, з ємністю за
реагентом 14 мкмоль/г

Концентрація Zr(IV) - 50 мкмоль/дм³

рН визначення - 2,8 - 3,2

Об'єм розчину - 200 см³, маса сорбенту - 0,2 г,
час перемішування - 15 хв

(13) A

(11) 59963

(19) UA

Визначенню не заважають іони (кратні кількості) K^+ , Na^+ (10000), Mg^{2+} (1000), Ca^{2+} , $Cu(II)$, $Ti(IV)$ (100), $Mn(II)$, $Sn(IV)$, $Co(II)$ (10), $Mo(IV)$, $Cr(III)$, $Al(III)$ (10), Ba^{2+} , $Pb(II)$, $Ni(II)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ (1000), Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- (1000), $Fe(III)$, $Ti(IV)$, PO_4^{3-} , BO_3^{2-} (100), SO_4^{2-} (10), PO_4^{3-} (1), тартрат, CH_3COO^- , цитрат (0 1)

Зміна забарвлення шкали від червоно-фіолетового до жовтого спостерігається в діапазоні концентрації флуориду 0 2-2 0 мг/дм³. Межа визначення флуориду при детектуванні аналітичного відгуку спектроскопічним методом за 3σ -критерієм становить 0 2 мг/дм³.

Таким чином, суттєвими ознаками запропонованого способу є те, що обробку сорбента, модифікованого органічним реагентом, розчином флуориду здійснюють у присутності $Zr(IV)$ з наступним візуальним чи спектроскопічним (спектроскопія дифузного відбиття) детектуванням зміни його забарвлення, як сорбент застосовують силікагель Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікований алізарином.

Обробку краще здійснювати у статичних умовах при рН 2 8-3 2 у присутності 50 мкмоль/дм³ $Zr(IV)$, перемішуючи 200 см³ розчину з 0 2 г сорбенту.

Застосування для визначення флуориду силікагелю Л 5/40 - 100/250 ("Chemapol"), модифікованого алізарином, при рН 2 8-3 2 у присутності 50 мкмоль/дм³ $Zr(IV)$ у латериті не відомо, що дозволяє вважати запропонований спосіб таким, що відповідає критеріям "новизна", "винахідницький рівень". Винахід є промислово придатним, оскільки дозволяє визначати вміст флуориду у питній воді на рівні ГДК.

Винахід ілюструється наступними прикладами.

Приклад 1

Силікагель Л 5/40,40/100 або 100/250 модифікували алізарином таким чином: 1 0 г силікагелю перемішували магнітною мішалкою впродовж 2 хв з 250 см³ толуольного розчину алізарину з концентрацією $1 6 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³. Модифікований сорбент відокремлювали центрифугуванням, висушували при кімнатній температурі та зберігали в темній склянці з притертим корком в сухому темному місці (ємність сорбенту за алізарином становила 10 мкмоль/г).

До 200 см³ розчину, що містить 0 04 - 0 4 мг флуориду додавали 1 0 см³ 0 1 моль/дм³ HCl та 1 0 см³ 0 01 моль/дм³ розчину $Zr(IV)$ у 1 моль/дм³ HCl , 0 2 г модифікованого силікагелю і перемішували впродовж 15 хв. Сорбент відділяли від розчину і реєстрували коефіцієнт дифузного відбиття вологих зразків при $\lambda = 555$ нм. Для отримання візуальної кольорової шкали готували розчини з вмістом флуориду 0 0, 0 04, 0 10, 0 16, 0 22, 0 28, 0 34 мг, додавали реагенти і перемішували з навесками модифікованих сорбентів, як вказано вище. Колір сорбентів змінювався від червоно-фіолетового до жовтого.

Концентрацію флуориду в розчині знаходили, порівнюючи забарвлення сорбенту зі стандартною шкалою, або за градувальним графіком, побудованим у координатах "функція Гуревича-Кубелки-Мунка" при $\lambda = 555$ нм - концентрація флуориду, мг/дм³. Рівняння градувального графіка має

вид $\Delta F(R)_{555nm} = (28 \pm 1) + (12 \pm 1) C_F$, мг/дм³. Лінійність графіка зберігається в інтервалі концентрації флуориду 0 2 - 2 0 мг/дм³.

Приклади 2-6

Обґрунтування оптимального для визначення флуориду рН розчину

Сорбент готували, як вказано у прикладі 1.

До 200 см³ розчину, що містить 0 22 мг флуориду, додавали всі компоненти, як у прикладі 1, крім розчину хлороводневої кислоти, яку вводили у кількостях, необхідних для створення рН 2 0, 2 5, 2 8, 3 0, 3 2, 3 5, контролюючи рН-метром. Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1. Вміст флуориду в розчині знаходили, як у прикладі 1. Результати наведені у таблиці 1. Видно, що оптимальним є рН 2 8-3 2. При рН $\leq 2 8$ та рН $\geq 3 2$ контрастність кольорової реакції на поверхні нижча, що обумовлено конкуренцією з боку хлорид- та гідроксид-іонів відповідно. Крім того, при рН $\geq 3 2$ відбувається дисоціація іммобілізованого алізарину, що спричиняє зростання "фону".

Таблиця 1

Вплив рН розчину на правильність визначення флуориду

Приклад №	рН	Правильність визначення флуориду, %
2	2 0	12
3	2 5	83
4	2 8	98
1	3 0	100
5	3 2	102
6	3 5	110

Приклади 7-12

Обґрунтування оптимальної для визначення флуориду концентрації $Zr(IV)$ у розчині

Сорбент готували, як вказано у прикладі 1.

До 200 см³ розчину, що містить 0 22 мг флуориду, додавали всі компоненти, як у прикладі 1, крім розчину 10^{-2} моль/дм³ розчину $Zr(IV)$ у 1 моль/дм³ HCl , який вводили у кількості 0 3, 0 5, 1 5 мл, та розчину хлороводневої кислоти, яку вводили у кількостях, необхідних для створення рН=3 0, контролюючи кислотність розчину рН-метром. Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1. Вміст флуориду у розчині знаходили, як у прикладі 1. Результати наведені у таблиці 2. Видно, що оптимальною є концентрація $Zr(IV)$ $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³. При меншій концентрації $Zr(IV)$ у розчині контрастність реакції невисока, а при більш високій - у розчині утворюються інертні полімерні гідроксокомплекси $Zr(IV)$.

Таблиця 2

Вплив концентрації Zr(IV) у розчині на правильність визначення флуориду

Приклад №	Концентрація Zr(IV), мкмоль/дм ³	Правильність визначення флуориду, %
7	15	25
8	25	51
9	40	89
10	45	95
1	50	99
11	60	104
12	75	110

Приклади 13-39

Вплив сторонніх іонів на результати визначення флуориду.

Сорбент готували, як вказано у прикладі 1

До 200 см³ розчину, що містить 0 22 мг флуориду, додавали всі компоненти, як у прикладі 1, а також розчини солей, що вказані у таблиці 3 Далі проводили всі операції, як вказано у прикладі 1 Вміст флуориду в розчині знаходили, як у прикладі 1 Результати наведені у табл 3 Видно, що визначенню не заважають іони (кратні кількості) K⁺ Na⁺(10000), Mg²⁺(1000), Ca²⁺, Cu(II), Ti(IV) (100), Mn(II), Sn(IV), Co(II)(10), Mo(IV), Cr(III), Al(III)(10), Ba²⁺, Pb(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II)(1000), Cl⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻(1000), Fe(III), Ti(IV), PO₄³⁻, BO₃³⁻(100), SO₄²⁻(10), PO₄³⁻(1), тартрат, CH₃COO⁻, цитрат (0 1)

Таблиця 3

Вплив сторонніх іонів на правильність визначення флуориду

Приклад №	Іон	C _{гр} /C _{max}	Правильність визначення флуориду, %	Приклад №	Іон	C _{гр} /C _{max}	Правильність визначення флуориду, %
13	K ⁺	100	100	27	Mo(IV)	200	103
14	Na ⁺	67	99	28	Co(II)	120	101
15	Mg ²⁺	1	101	29	Fe(III)	1	97
16	Ca ²⁺	1	98	30	Ni(II)	600	99
17	Cl ⁻	10	100	31	Cr(III)	10	102
18	SO ₄ ²⁻	0 15	101	32	Al(III)	1	98
19	"-	1 5	80	33	"-	10	94
20	HCO ₃ ⁻	5	96	34	Pb(II)	400	100
21	PO ₄ ³⁻	3 3	102	35	Ba ²⁺	670	98
22	BO ₃ ³⁻	2	103	36	Cd(II)	40000	101
23	Mn(II)	2 9	100	37	Sn(IV)	500	99
25	Zn(II)	10000	99	38	CH ₃ COO ⁻	2000	96
26	Cu(II)	250	102	39	NO ₃ ⁻	1	100

C_{гр} - ГДК чи верхня межа діапазону концентрацій елемента у питній воді, моль/дм³.

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

Приклади 40-45

Визначення флуориду у стандартних та модельних розчинах

У табл 4 наведено статистичну обробку результатів визначення флуориду у стандартних розчинах Відносна похибка при спектроскопічному детектуванні не перевищує 0 05, а при візуально-тестовому способі - 0 25 З даних табл 4 видно, що даний спосіб характеризується задовільною точністю та повторюваністю

Порівняно низька межа виявлення та висока вибірковість щодо ряду іонів металів та аніонів відкривають можливість застосування запропонованої методики для аналізу питної води У табл 5 наведено статистичну обробку результатів визначення флуориду у розчинах, що моделюють склад питної води Вміст іонів у розчині, мг/дм³ Na⁺ - 40, Ca²⁺ - 70, Mg²⁺ - 15, HCO₃⁻ - 400, SO₄²⁻ - 20, Cl⁻ - 20, NO₃⁻ - 1 5

Таблиця 4

Статистична обробка результатів визначення флуориду у стандартних розчинах методом спектроскопії дифузного відбиття (n=5, P=0 95)

Приклад №	Вміст флуориду, мкг/проба		Sr
	Введено	Знайдено	
40	0 5	0 49±0 02	0 04
41	0 8	0 80±0 03	0 04
42	1 5	1 50±0 05	0 03

Таблиця 5

Статистична обробка результатів визначення флуориду у модельних розчинах методом спектроскопії дифузного відбиття (n=5, P=0 95)

Приклад №	Вміст флуориду, мкг/проба		Sr
	Введено	Знайдено	
43	0 5	0 50±0 03	0 06
44	0 8	0 81 ±0 04	0 05
45	1 5	1 49±0 07	0 05

Приклад 46

Визначення флуориду у питній воді

З табл. 3 видно, що визначенню флуориду заважають 10-кратні надлишки сульфат-іонів, для їх відділення використовували BaCl_2

До 200 см^3 води "Ордана" з вмістом флуориду $0.6 - 1.5 \text{ мг/дм}^3$ додавали 0.2 см^3 1 моль/дм^3 BaCl_2 і перемішували розчин. Після закінчення седиментації часточок (через 15 хв) відбирали аликвотну частину об'ємом 100 см^3 прозорого розчину над осадом, додавали 100 см^3 дистильованої води, 1.0 см^3 1.0 моль/дм^3 HCl та 1.0 см^3 0.01 моль/дм^3 розчину Zr(IV) . Розчин перемішували з 0.2 г сорбенту впродовж 15 хв. Сорбент відокремлювали. Порівнянням кольору сорбенту зі стандартною шкалою визначали вміст флуориду у воді візуально-тестовим методом. Для кількісного визначення реєстрували коефіцієнт дифузного відбиття вологих зразків при $\lambda = 555 \text{ нм}$. Вміст флуориду спектроскопічним методом знаходили, як описано у прикладі 1. Результати наведені у табл. 6. Правильність аналізу контролювали фотометричним методом [5]. Вплив матриці дослідженої води враховували, використовуючи метод добавок. Наведені у табл. 6 дані свідчать про можливість використання запропонованої методики для контролю вмісту флуориду у питній воді.

Таблиця 6

Визначення флуориду в питній воді «Ордана» сорбційно-спектроскопічним (I) та візуально-тестовим (II) методами ($n=5$, $P=0.95$)

Приклад №	Спосіб детектування	Знайдено флуориду, мг/дм^3	Sr
-----------	---------------------	-------------------------------------	----

46	I	0.7 ± 0.04	0.05
	II	0.6 ± 0.15	0.25

Практичне застосування способу, що заявляється, дозволяє збільшити чутливість визначення флуориду у 5 разів у порівнянні з прототипом (межа виявлення флуориду становить 0.2 мг/дм^3 замість 1.0 мг/дм^3 за прототипом). Крім того, використання іммобілізованого на кремнеземі алізарину дозволило підвищити вибірковість реакції щодо деяких іонів, зокрема у 52 рази щодо K^+ та Na^+ , у 100 разів щодо Mg^{2+} , у 2.5 рази щодо Al(III) , у 4 рази щодо Cl^- , у 400 разів щодо HCO_3^- , у 170 разів щодо NO_3^- .

Джерела інформації

1. Набиванець Б.И., Сухан В.В., Кохненко Т.В., Сухан Т.А. Фотометрическое определение фторид-ионов с использованием пенополиуретанового сорбента // Журн. анализ. хим. - 1998 - т. 53, № 2 - С. 136-139.

2. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Мышлякова О.В., Золотов Ю.А. Индикаторные порошки и индикаторные трубки для определения хлорид и фторид-ионов // Журн. анализ. хим. - 2001 - Т. 56, № 3 - С. 320-326.

3. Амелин В.Г. Тест-системы для определения галогенидов // Журн. анализ. хим. - 1998 - Т. 53, № 8 - С. 868-874.

4. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде - Л. Химия, 1985 - 528 с.

5. Набиванець Б.И., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища - К. Либідь, 1996 - 304 с.