



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61031 (13) U
(51) МПК (2011.01)
G01N 21/00
G01N 33/18 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ ФОСФАТ-ІОНІВ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ

1

(21) u201013593

(22) 15.11.2010

(24) 11.07.2011

(46) 11.07.2011, Бюл.№ 13, 2011 р.

(72) МИЦУК ОЛЕНА АНАТОЛІЇВНА, МІДЯНИЙ СТЕПАН ВАСИЛЬОВИЧ, МИЦУК РОМАН ДМИТРОВИЧ

(73) ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ВЕТЕРИНАРНОЇ МЕДИЦИНИ ТА БІОТЕХНОЛОГІЙ ІМЕНІ С.З. ГЖИЦЬКОГО

(57) Спосіб визначення концентрації фосфат-іонів в природних водах, який базується на фотометричному вимірюванні поглинання відновленої молібдоантимонілфосфатної гетерополікислоти (ГПК), що одержана шляхом адсорбційного концентрування фосфору (V) у вигляді іонного асоціату ГПК

2

на сорбенті, модифікації сорбенту, вимірюванні поглинання десорбату на фотометричному пристрої з використанням заздалегідь виготовлених стандартних розчинів ГПК заданої концентрації, який відрізняється тим, що як сорбент використовують Закарпатський клиноптилоліт Сокирицького родовища, який попередньо очищують від природних домішок з використанням розчину HCl (1:1), промивають дистильованою водою, висушують, модифікують 0,05 М розчином гексадецилтриметиламоній броміду при періодичному струшуванні протягом 24 годин, промивають дистильованою водою, висушують на повітрі, концентрують ГПК на модифікованому клиноптилоліті, десорбують ГПК ацетонітрилом і фотометрують елюат при 670 нм в кюветах товщиною 1 см.

Корисна модель відноситься до галузі хімії, зокрема аналітичної хімії, а саме до способів визначення концентрації фосфату в природних водах.

Спосіб може бути застосований в лабораторіях екобезпеки, санітарно-епідеміологічних лабораторіях та інших біологічних лабораторіях різних форм власності, які контролюють якість води.

Відомі способи визначення концентрації фосфат-іонів у водних середовищах базуються на вимірюванні рівня ортофосфатів шляхом фотометрії, оскільки йони PO_4^{3-} в присутності надлишку молібдату в кислому середовищі утворюють фосформолібденову гетерополікислоту, що володіє слабким жовтим забарвленням та інтенсивно поглинає електромагнітне випромінювання в ультрафіолетовій ділянці спектру. Цю гетерополікислоту використовують для визначення фосфатів у відносно великих кількостях. Відновленням фосформолібденової кислоти отримують фосформолібденову синь, яка володіє інтенсивним забарвленням, що є основою високочутливого фотометричного методу визначення фосфору [Марченко З. Фотометричний аналіз. М.: Мир, 1975. - 345 с.]. В якості відновників запропоновано багато реагентів, проте найбільш стійкі і постійні за складом продукти реакції дає лише аскорбінова кислота. Проте аскорбінова

кислота є порівняно слабким відновником і відновлення відбувається лише за підвищеної температури, тобто в умовах, коли поліфосфати і органічні етери фосфатної кислоти гідролізують з утворенням ортофосфатної кислоти. Тому отримані результати є завищеними. Введення в розчин солі стибію призводить до утворення більш складної сполуки, до складу якої входить стибій у співвідношенні Sb:P=1:1. Тоді реакція відбувається швидко, навіть за кімнатної температури, підвищується інтенсивність забарвлення, а поліфосфати і складні етери фосфатної кислоти за цих умов в реакцію не вступають. Одержані результати відповідають вмісту в пробі лише ортофосфат-іонів [Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с].

Методика, що базується на фотометричному визначенні відновленої молібдоантимонілфосфатної гетерополікислоти використовується як міжнародний стандарт [ISO 6878-1]. Проте використання стандартного методу обмежується об'єктами, в яких вміст фосфору перевищує 40 мг/л.

Чутливість визначення фосфору можна підвищити за допомогою екстракції [Аналитическая химия фосфора. Из-во Наука; Москва. - 1974. - С. 52-54], адсорбційного концентрування фосфору на

(19) UA (11) 61031 (13) U

активованому вугіллі [Kubota T., Yamaguchi T., Okuami T. // *Talanta*. V.46, no. 6, 1998, - P. 1311], поліуретані [Медвецкий А.В., Тихомирова Т.И., Цызин Г.И. // *Журнал аналитической химии*. Т.58, №9, 2003. - С. 944.], амберліті [Медвецкий А.В., Тихомирова Т.И., Цызин Г.И. // *Журнал аналитической химии*. Т.58, №9, 2003. - С. 944]. На даний час широко використовують метод концентрування відновленої молібдоантимонілфосфатної гетерополікислоти (ГПК) у вигляді малорозчинного йонного асоціату з органічними нітрогенвмісними основами на фільтрах різного типу. Зокрема, відомий метод концентрування йонного асоціату ГПК з тетрабутиламоній бромідом на скловолні [Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.В. и др. // *Журнал аналитической химии*. Т.57, №1, 2002. - С. 24].

Найбільш близьким по суті до способу, що заявляється, є високочутливий метод твердофазового спектрофотометричного визначення фосфору у вигляді йонного асоціату ГПК з тетрадецилтриметиламоній нітратом, який імібілізований на силікагелі. [Запорожец О.А., Зинько Л.С., Качан И.А. // *Журнал аналитической химии*. Т.62, №12, 2007. - С. 1277].

Відомий спосіб включає такі елементи: модифікація силікагелю тетрадецилтриметиламоній нітратом, приготування розчину відновленої гетерополікислоти заданої концентрації, сорбція ГПК на поверхні модифікованого силікагелю, вимірювання поглинання адсорбенту в тонкому шарі ($l=0,1$ см). Метод дозволяє визначати різні форми фосфору у природних водах при мінімальній визначуваній концентрації 1,9 мкг/л.

Заявлений спосіб і прототип мають суттєво спільні ознаки: спосіб базується на фотометричному вимірюванні поглинання відновленої молібдоантимонілфосфатної гетерополікислоти (ГПК), що одержана шляхом адсорбційного концентрування фосфору (V) у вигляді йонного асоціату ГПК на сорбенті, модифікації сорбенту.

Відомий спосіб є високочутливий, проте його виконання потребує відносно складного лабораторного обладнання - фотоколориметр чи спектрофотометр необхідно обладнати спеціальною приставкою для твердих зразків, що дозволяє вимірювати дифузійне відбиття.

Заявлений нами спосіб усуває недоліки прототипу, він за чутливістю близький до прототипу, а виконання його здійснюється за допомогою наявного в кожній лабораторії фотоколориметра.

В основу корисної моделі покладено завдання створити ефективний і точний спосіб визначення низьких вмістів фосфату в природних водах, простий у виконанні при використанні нескладної апаратури, яка є в розпорядженні кожної лабораторії.

Технічний результат досягають тим, що в якості сорбенту використовують Закарпатський клиноптилоліт Сокирицького родовища, який попередньо очищують від природних домішок з використанням розчину HCl (1:1), промивають дистильованою водою, висушують, модифікують 0,05 М розчином гексадецилтриметиламоній броміду при періодичному струшуванні протягом 24 годин, промивають дистильованою водою, висушують на

повітрі, концентрують ГПК на модифікованому клиноптилоліті, десорбують ГПК ацетонітрилом і фотометрують елюат при 670 нм в кюветах товщиною 1 см.

Модифікований гексадецилтриметиламоній бромідом клиноптилоліт у часі не змінює свої сорбційні характеристики. Розчини ГПК в ацетонітрилі є стійкими протягом тривалого часу. Чутливість визначення фосфору становить 2,5 мкг/л при співвідношенні об'єму розчину до маси сорбенту ($V_{p-ny}/m_{сорб.}$) рівному 50 мл/г. Оскільки адсорбційні характеристики ГПК залишаються незмінними при збільшенні співвідношення $V_{p-ny}/m_{сорб.}=600$ мл/г, то це надає можливість проводити концентрування фосфату з великих об'ємів вихідних розчинів, що в значній мірі підвищує чутливість визначення. Виявлено, що надлишкові кількості ($C_{йонну}/C_p$) таких іонів: лужних і лужноземельних металів - 1000; Fe^{3+} - 300; Fe^{2+} - 500; Co^{2+} - 100; Cu^{2+} - 40; Cr^{3+} - 5; CO_3^{2-} - 1000; SiO_3^{2-} - 30; NO_3^- - 140 не заважають визначенню 1,6 мкмоль/л фосфору. Таким чином, наведені інформативні відомості пояснюють механізм одержання технічного результату заявленого способу. Отже, заявлений спосіб є високочутливим, достатньо селективним, простим і технічно доступним у виконанні.

При проведенні патентно-інформаційного пошуку заявником і авторами виявлено технічне рішення, що містить найбільшу кількість суттєвих ознак, спільних із заявленим рішенням (Запорожец О.А., Зинько Л.С., Качан И.А. // *Журнал аналитической химии*. Т. 62, №12, 2007. - С. 1277.): спосіб базується на фотометричному вимірюванні поглинання відновленої молібдоантимонілфосфатної гетерополікислоти (ГПК), що одержана шляхом адсорбційного концентрування фосфору (V) у вигляді йонного асоціату ГПК на сорбенті, модифікації сорбенту.

Однак наявність зазначених, спільних з прототипом ознак - недостатня для одержання технічного результату, який забезпечує заявлений спосіб.

Технічних рішень, які за сукупністю ознак повністю співпадали б із заявленим рішенням - не виявлено.

Це дозволяє зробити висновок про відповідність заявленого технічного рішення критерію винаходу (корисної моделі) - «новизна».

В патентній і науково-технічній інформації не знайдено технічних рішень, в яких були б описані відомості про ознаки, що відрізняють заявлений спосіб від прототипу і забезпечують досягнення технічного результату: в якості сорбенту використовують Закарпатський клиноптилоліт Сокирицького родовища, який попередньо очищують від природних домішок з використанням розчину HCl (1:1), промивають дистильованою водою, висушують, модифікують 0,05 М розчином гексадецилтриметиламоній бромідом при періодичному струшуванні протягом 24 годин, промивають дистильованою водою, висушують на повітрі, концентрують ГПК на модифікованому клиноптилоліті, десорбують ГПК ацетонітрилом і фотометрують елюат при 670 нм в кюветах товщиною 1 см.

Отже, заявлене технічне рішення не впливає явним чином з рівня техніки, що дозволяє зробити

висновок про його відповідність критерію винаходу, (корисної моделі) - «винахідницький рівень».

Заявлена корисна модель відноситься до галузі хімії, зокрема аналітичної хімії, а саме до способів визначення концентрації фосфату в природних водах. Спосіб може бути застосований в лабораторіях екобезпеки, санітарно-епідеміологічних лабораторіях та інших біологічних лабораторіях різних форм власності, які контролюють якість води, а тому відповідає критерію винаходу (корисної моделі) - «промислова придатність».

Таким чином, заявлене технічне рішення є новим промислово придатним, має винахідницький рівень, тобто відповідає усім умовам патентоспроможності винаходу (корисної моделі) відповідно до ст.7 розділу II Закону України «Про охорону прав на винаходи і корисні моделі», №1771-III, 2000 р.

Заявлений спосіб здійснюють наступним чином:

Природний клиноптилоліт очищують від природних домішок шляхом декілька разового промивання розчином HCl (1:1 за об'ємом), промивають сорбент дистильованою водою і висушують на повітрі.

Підготовлений таким чином клиноптилоліт модифікують гексадецилатриметиламоній бромідом. Для цього в колбу 500 мл вносять 20 г підготовленого клиноптилоліту, додають 170 мл 0,05 М розчину гексадецилатриметиламоній броміду і періодично струшують за кімнатної температури протягом 24 год. Суміш центрифугують, модифікований адсорбент промивають для видалення непрореагованої солі двома порціями (по 100 мл) дистильованої води і висушують на повітрі.

Для отримання ГПК стандартний розчин фосфату вносять в колбу на 25,0 мл, додають 1,0 мл

14% H_2SO_4 , 0,3 мл 0,03 М амоній гептамолібдату, 1,0 мл 2 мМ калій антимонілтартрату і 0,5 мл 2% аскорбінової кислоти.

В конічну колбу на 50 мл вносять 0,5 г адсорбента і додають 25,0 мл попередньо приготовленого, як описано вище, розчину ГПК певної концентрації. Суміш струшують на електрострушувачі 10 хв. Адсорбент відокремлюють від розчину декантацією і вилучають з нього ГПК шляхом промивання ацетонітрилом (двома порціями по 2,0 мл). Розчин десорбенту зливають в стаканчик, перемішують і визначають в ньому вміст ГПК. Одержані дані використовували для побудови градуированого графіка.

Для аналізу відбирають аликвоту джерельної води, вносять в колбу на 25,0 мл, додають 1,0 мл 14% H_2SO_4 , 0,3 мл 0,03 М амоній гептамолібдату, 1,0 мл 2мМ калій антимонілтартрату і 0,5 мл 2% аскорбінової кислоти. Суміш доводять водою до риски і залишають на 10 хв. Потім розчин переносять в конічну колбу на 50 мл і додають 0,5 г модифікованого клиноптилоліту. Подальші аналітичні операції такі ж, як при побудові градуированого графіка.

Ефективність заявленого способу підтверджує на прикладом конкретного виконання способу.

В умовах кафедри неорганічної та органічної хімії Львівського національного університету ветеринарної медицини та біотехнологій ім. С. Гжицького та кафедри аналітичної хімії Львівського національного університету ім. І. Франка проведено ряд сорбційно-фотометричних визначень фосфату у природних водах.

Воду аналізували новим способом, правильність якого перевіряли способом добавок. Результати визначення наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати визначення фосфору в природних водах (n=3; P=0,95)

Джерельна вода		Вода зі скважини	
Додано Р, мкг/мл	Знайдено Р, мкг/л	Додано Р, мкг/мл	Знайдено Р, мкг/л
0	10,2±0,4	0	7,3±0,2
7,0	17,0±0,5	5,0	12,1±0,2
15,0	25,0±0,4	10,0	17,4±0,3

Результати аналізу, наведені в таблиці 1 свідчать про правильність заявленого способу.

Порівняльні характеристики елементів здійснення прототипу і заявленого способу наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Порівняльні властивості способів визначення фосфату

Показники	Прототип	Новий спосіб
Сорбент	Силікагель	Природний клиноптилоліт
Модифікація сорбенту	Тетрадецилатриметиламоній нітрат	Гексадецилатриметиламоній бромід
Спосіб вимірювання аналітичного сигналу	Поглинання твердого шару адсорбенту	Поглинання розчину ацетонітрилу
Технічне забезпечення	КФК-3 обладнаний спеціальною приставкою	КФК-2 або будь-який інший фотокolorиметр

Заявлений нами спосіб визначення фосфату методом сорбційного фотометричного визначення достатньо селективний, високочутливий, простий у

технічному забезпеченні, оскільки вимірювання оптичної густини проводять у видимій ділянці спектру за допомогою фотоколориметра.