



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61342 (13) A

(51) 7 G01N31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА ВИНАХІДвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА СОРБЦІЙНО-ВІЗУАЛЬНИМ ТЕСТ-МЕТОДОМ

1

2

(21) 2003010043

(22) 02 01 2003

(24) 17 11 2003

(46) 17 11 2003, Бюл № 11, 2003 р

(72) Івкова Тетяна Іванівна, Панталер Револьд Петрович, Бланк Авраам Борисович

(73) ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНОГО КОНЦЕРНУ "ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ" НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ

(57) 1 Спосіб визначення заліза сорбційно-візуальним тест-методом, який включає переведення заліза у йонний асоціат (ІА) з реагентом для візуалізації у кислому середовищі, подальшої сорбції ІА на пінополіуретані (ППУ) та візуального визначення вмісту заліза, який відрізняється тим, що як реагент для переведення заліза у забарвлений ІА використовують батофенантролін, реакцію про-

водять в присутності нитрату калію з концентрацією $(2-5) \times 10^{-3}$ моль/л і відновника, процес сорбції ІА здійснюють при струшуванні розчину з ППУ-сорбентом, а візуальне визначення вмісту заліза виконують при порівнянні забарвлення сорбенту із стандартною шкалою

2 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що переведення заліза у ІА здійснюється при рН 2,2-2,8

3 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що реакцію утворення ІА проводять у присутності відновника - аскорбінової кислоти

4 Спосіб за п 1, який відрізняється тим, що ППУ-сорбент попередньо імпрегнують ацетоновим розчином батофенантроліну з концентрацією $(3-6) \times 10^{-4}$ моль/л

5 Спосіб по п 1, який відрізняється тим, що процес аналізу здійснюють у замкненому об'ємі, наприклад, у одноразовому шприці

Винахід, що передбачається, має бути віднесений до аналітичної хімії, а саме, до тест-способів виявлення та напівкількісного визначення заліза в деяких промислових об'єктах, наприклад, у розчинах для зрошування водорозчинних монокристалів, насамперед, дигідрофосфату калію, у реагентах (мінеральних кислотах, аміаку) та у воді

У лабораторних умовах для визначення вмісту заліза широко використовують спектральні або спектрофотометричні методи аналізу. Але їх тривалість і висока вартість, що пов'язана із застосуванням коштовного обладнання, викликають гостру необхідність пошуку нових експресних та чутливих способів визначення, які можуть бути використані для попередніх багаточислених проміжних випробувань, наприклад, при отстеженні динаміки хімічного процесу, при терміновому встановленні кваліфікації реактивів порівняльним методом з реагентами з відомим вмістом заліза (у мінеральних кислотах, аміаку), або при корекції вмісту заліза у технологічних маточних розчинах для зрошування кристалів (наприклад, KH_2PO_4) на місці відбору проби персоналом зрошувальної лабораторії. Необхідність моніторингового контролювання вмісту заліза у маточних розчинах KH_2PO_4 викликана важливою роллю заліза у затриманні ступенів росту кристалу

та пов'язаною з цим можливістю суттєвих змін на фронті кристалізації

При проведенні таких аналізів поступаються точністю визначення задля експресності та простоти виконання аналізу. Остаточний результат має бути виконаний в аналітичній лабораторії одним із стандартних методів

В останній час застосування сорбційних методів визначення катіонних та аніонних домішок у воді та технологічних розчинах значно поширилось. Відомий метод для визначення мікродомішок заліза у деіонізованій воді [А с СССР 1539616, G01 N 21/78] засновано на сорбції макропористим катіоном КУ-23 з розміром часток 1-10 мкм комплексу Fe(II) з о-фенантроліном і подальшою фільтрацією суспензії крізь дрібнопористий мембранний фільтр. У подальшому інтенсивність забарвлення фільтру визначають денситометруванням. Метод передбачає визначення заліза у інтервалі від 2 до 6 мкг/мл. До недоліків цього способу можна віднести невисоку чутливість визначення

Більш чутливий спосіб визначення заліза засновано на утворенні тіоціанатного комплексу заліза з 0,5-2 М розчином роданіду калію у середовищі 0,005-1,0 М H_2SO_4 , сорбції комплексу пінополіуретаном (ППУ) та вимірюванні інтенсивності сигналу методом дифузного відбиття [А с СССР № 1737317

(19) UA (11) 61342 (13) A

G01 N 1/28, 31/22] Межа визначення за цим способом досить низька (0,02 мкг) з об'єму 25 мл. Але цей метод скоріше можна віднести до стаціонарних лабораторних методів визначення, оскільки для вимірювання сигналу використовується денситометр "Спектротон", що робить неможливим застосування методу у поза лабораторних умовах як експресно-тестового методу.

Найбільш близьким до винаходу, що передбачається, є метод сорбційно-фотометричного визначення заліза у мінеральних кислотах - та експрес-тест на залізо на основі тіоціанату та пінополіуретану - прототип [Сухан В.В., Набиванець Б.И. УХЖ 1998, т. 64, №8 С 121-125]. Згідно цього методу таблетки з ППУ масою 0,1 г попередньо модифікують на протязі 15 хвилин, перемішуючи у розчині 5 М тіоціанату амонію. Після чого таблетки віджимають між аркушами фільтрувального паперу, висушують на повітрі та оберігають у склянці з темного скла з притертою пробкою. Для виконання аналізу до бюксів місткістю 50 мл вносять 25 мл розчину кислоти, що аналізується, попередньо розбавленої до концентрації 0,7-1,2 М, додають декілька кристалів персульфату амонію. Таблетки притискають для усунення з них повітря і далі перемішують на магнітній мішалці на протязі 15 хв. Забарвлений сорбент вилучають з розчину, просушують між аркушами фільтрувального паперу і порівнюють забарвлення з таблеткою, що була одержана при перемішуванні з розчином із стандартним вмістом заліза. За цим методом можливо визначення не менш за 1 мкг заліза у пробі. Процесу комплексоутворення Fe(III) з CNS-іонами заважають хлориди, сульфати і, особливо, фосфат- та дигідрофосфат-іони, оскільки константа стійкості ($K_{ст}$) Fe-CNS-комплексів нижче $K_{ст}$ комплексу заліза з цими аніонами. До недоліків прототипу можна віднести

- недостатньо високу чутливість визначення (не менш 1 мкг іонів заліза),
- низьку селективність способу, оскільки тест дає занижені результати у присутності багатьох іонів, насамперед, PO_4^{3-} , $H_2PO_4^-$, Cl^- , SO_4^{2-} , F^- та інш.,
- досить довгий час виконання та незручність тестування, що пов'язана з проміжними операціями (вилучення сорбенту для віджиму його між аркушами фільтрувального паперу та подальшої сушки на повітрі),
- використання стаціонарного лабораторного обладнання, що робить неможливим застосування способу у поза лабораторних умовах. Задача нинішнього винаходу - розробка візуального експрес-тесту для чутливого виявлення та напівкількісного визначення заліза у деяких промислових об'єктах, наприклад, у розчинах для зрошування водорозчинних монокристалів, насамперед, дигідрофосфату калію, у реагентах (мінеральних кислотах, аміаку) та у воді, який би за рахунок використання нових реагентів та нескладного приладдя дозволив
 - підвищити чутливість, селективність і зручність способу,
 - скоротити час виконання аналізу,
 - позбавитись проміжних операцій,
 - уникнути застосування стаціонарного лабораторного обладнання

Рішення поставленої задачі забезпечується тим, що у способі визначення заліза сорбційно-візуальним тест-методом, який складається із переведення заліза у іонний асоціат (ІА) реагентом для візуалізації у кислому середовищі, сорбції ІА на пінополіуретані (ППУ) та візуального визначення вмісту заліза у порівнянні із стандартним зразком, який згідно з винаходом відрізняється тим, що як реагент для візуалізації використовують батофенантролін у присутності розчину нітрату калію з концентрацією $(2-5) \times 10^{-3}$ моль/л та відновника, і усі стадії процесу проводять без вилучення і сушки ППУ-сорбенту у замкненому об'ємі, наприклад, у одноразовому шприці,

- доцільно проводити переведення заліза у ІА при рН 2,2-2,8,
- у якості відновника використовують декілька кристалів аскорбінової кислоти,
- ППУ-сорбент попередньо імпрегнують ацетонним розчином батофенантроліну з концентрацією $(3-6) \times 10^{-4}$ моль/л,
- визначення вмісту заліза здійснюють при порівнянні забарвлення сорбенту із стандартною шкалою, що була виготовлена комп'ютерним моделюванням

Згідно запропонованому способу у розчинах, що вміщують іони заліза(II), в присутності батофенантроліну, нітрат-іонів та відновника у кислому середовищі (рН 2,2-2,8) утворюється рожево-червоний залізо-батофенантролін-нітратний іонний асоціат (ІА), що при струшуванні розчину з ППУ-сорбентом, забарвлює його у той же колір.

Використання батофенантроліну замість тіоціанату амонію дало, по-перше, змогу підвищити чутливість способу, оскільки коефіцієнт молярного поглинання залізо-батофенантролінового комплексу втричі вище ніж залізо-тіоціанатного комплексу і, по-друге, підвищити селективність методу, оскільки визначенню не заважають іони металів та фосфат-, дигідрофосфат-, хлорид-, сульфат-, фторид- та інші аніони.

Проведення визначення заліза у розчинах з рН 2,2-2,8 має забезпечити оптимальні умови для утворення батофенантролінового комплексу заліза і максимальну повноту його сорбції з розчину, що аналізується.

Включення розчину KNO_3 з концентрацією $(2-5) \times 10^{-3}$ моль/л призводить до утворення нітратного іонного асоціату батофенантролінового комплексу, що значно підвищує повноту його сорбції ППУ-сорбентом та скорочує час вилучення.

Аскорбінову кислоту у вигляді кристалів використовують як відновлювач іонів заліза (III) до Fe(II), з яким реагує батофенантролін.

Застосування одноразового шприцу для одночасного проведення процесів візуалізації та сорбції ІА, окрім того, дає змогу підвищити повноту вилучення сполуки при пропусканні рідини під тиском - (пресінгу) через ППУ-сорбент та уникнути додаткових стадій віджиму між аркушами фільтрувального паперу та висушування ППУ на повітрі, що служить прискоренню процесу аналізу.

Таким чином, за рахунок використання нових реагентів і проведення сорбції ППУ-сорбентом у шприці вдалося у порівнянні з прототипом

- підвищити чутливість і селективність способу,

- скоротити час виконання аналізу,
- уникнути додаткових стадій віджимання та сушки ППУ-сорбенту,
- позбавитись використання стаціонарного обладнання,
- зробити тестування більш зручним для поза лабораторного використання

Спосіб визначення заліза сорбційно-візуальним тест-методом, складається із переведення заліза із розчину, що аналізується, у забарвлений іонний асоціат (ІА) у кислому середовищі батофенантроліном у присутності розчину нітрату калію та відновника - аскорбінової кислоти, процес сорбції ІА здійснюють при струшенні розчину з ППУ-сорбентом, а візуальне визначення вмісту заліза виконують при порівнянні забарвлення сорбенту із стандартною шкалою

Підготовка ППУ-сорбента

ППУ на основі простих поліефірів нарізали у вигляді кубиків розмірами близько (0 8x0 8x0 8) см, вагою близько 0 02-0 04 г, промивали їх при перемішуванні у 0 1 М розчині сірчаної кислоти, і відмивали до нейтральної реакції бідистильованою водою. Після чого їх імпрегнували у ацетоновому розчині батофенантроліну з концентрацією (3- 6)x10⁻⁴ моль/л на протязі 5 хвилин. Кубики ППУ витримували у сушильній шафі при температурі ≤ 30°C до повного усунення ацетону, зберігали їх у щільно закритому посуді з темного скла

Приготування буферного розчину

Близько 90 мл розчину K₂HPO₄ з концентрацією (0 7-1 0) моль/л змішують з 1-2 мл концентрованої H₃PO₄, при цьому рН розчину доводять до 2 2-2 8. Буфер очищують з батофенантроліном у присутності аскорбінової кислоти, екстрагуючи батофенантроліновий комплекс заліза сумішшю хлороформ-н-бутиловий спирт (2 1). Після очистки об'єм буферного розчину доводять водою до 100 мл

Приклад 1

Виконання тестування розчину K₂HPO₄

У одноразовий шприц без голки місткістю 20 мл розміщують ППУ-таблетку, що попередньо імпрегнована батофенантроліном, додають декілька кристалів аскорбінової кислоти, закривають його, втягують від 1 до 5 мл розчину K₂HPO₄, що аналізується, додають 1 мл розчину KNO₃ з концентрацією 0 02 моль/л, 1 мл розчину H₃PO₄ з концентрацією 0 5 моль/л, воду до 10 мл і струшують розчин у шприці руками на протязі від 5 до 10 хв, після чого ретельно витискають розчин із шприцу, виймають таблетку ППУ і порівнюють інтенсивність забарвлення таблетки сорбенту із стандартною шкалою

Приклад 2

Будування стандартної шкали

У одноразовий шприц без голки місткістю 20 мл розміщують ППУ-таблетку, що попередньо імпрегнована батофенантроліном, додають декілька кристалів аскорбінової кислоти, закривають його та по черзі втягують 1 мл буферного розчину, стандартний розчин заліза, додають 1 мл розчину KNO₃ з концентрацією 0 02 моль/л, воду до 10 мл і струшують у руках на протязі від 5 до 10 хв, після чого витискають розчин із шприцу, виймають забарвлений ППУ і зберігають його. На основі серії забарвлених таблеток ППУ будують комп'ютерним моделюванням стандартну шкалу у інтервалі від 0 02 до 0 8 мкг/мл заліза

У ході розробки методу було вивчено вплив багатьох факторів на визначення заліза за даним способом (Таблиця 1). За функцію відгуку, що відображає повноту процесів утворення комплексу та його сорбції, було обрано коефіцієнт вилучення, значення якого встановлюють за формулою

$$R_{\text{вилуч}}, \% = [(C_0 - C) / C_0] \times 100,$$

де C₀ - вміст заліза у розчині до сорбції (Уведено),

C - вміст заліза у розчині після сорбції (Знайдемо)

Значення вмісту заліза у розчині після сорбції (C) було визначено відомим фотометричним методом з батофенантроліном

З наведених у таблиці 1 даних, видно що для реалізації способу, що пропонується, найбільш оптимальними є такі умови його реалізації: маса ППУ-таблетки - (0 02-0 04) г, концентрація KNO₃ -(2-5)10⁻³ моль/л, рН 2 5 ± 0 3, час струшування проби з ППУ-таблеткою - 5-10 хвилин, об'єм розчину 5-10 мл. Зменшення концентрацій реагентів призводить до зниження чутливості способу через нестачу реагентів. При більш високих значеннях концентрацій знижується різниця між забарвленням ППУ-таблетки, одержаної з розчину, що аналізується, і контрольною пробою

Порівняльні характеристики прототипу та запропонованого способу наведено у Таблиці 2, з якої видно, що запропонований сорбційно-візуальний спосіб завдяки заміні комплексуютьовача на батофенантролін, виконанню реакції візуалізації в присутності нітрату калію та відновника, проведенню процесу сорбції ІА при струшенні розчину з ППУ-сорбентом у шприці та візуальному визначенню вмісту заліза при порівнянні забарвлення сорбенту із стандартною шкалою, відрізняється від прототипу вищою чутливістю, при меншому об'ємі проби

У таблиці 3 наведено порівняльні результати аналізу деяких об'єктів, що були одержані експрес-тестом та фотометричною методикою визначення заліза

Таблиця 1

Вивчення впливу різних факторів на процес утворення і сорбції батофенантролінового комплексу заліза

№п/п	Умови експериментів							
	V, мл	M _{пу} , г	C _{Fe} , мкг/мл	РН	C _{KNO3} моль/л	τ, хв	Число дослідів	R _{вилуч} , %
1	5	0 02	0 2	2 8	0 002	10	6	97
	10	“	“	“	“	“	5	98
	20	“	“	“	“	“	4	95
2	10	0 01	“	“	“	“	7	82
	“	0 02	“	“	“	“	6	98
	“	0 04	“	“	“	“	“	97
	“	0 07	“	“	“	“	“	93

№п/п	Умови експериментів							
	V, мл	M _{проб} , г	C _{Fe} , мкг/мл	PH	C _{КДЗ} моль/л	τ, хв	Число дослідів	R _{випуск} %
3	—	—	0 04	—	—	—	7	98
	—	—	0 2	—	—	—	6	97
	—	—	0 8	—	—	—	5	96
4	—	—	—	3 0	—	—	6	92
	—	—	—	2 5	—	—	5	98
	—	—	—	1 5	—	—	6	94
5	—	—	—	—	0	—	5	65
	—	—	—	—	0 001	—	7	82
	—	—	—	—	0 002	—	6	98
6	—	—	—	—	0 005	—	—	97
	—	—	—	—	0 01	—	5	83
	—	—	—	—	—	2	6	93
	—	—	—	—	—	5	7	97
	—	—	—	—	—	10	7	98

Таблиця 2

Порівняльні характеристики прототипу та запропонованого способу

№ п/п	Показник	Прототип	Спосіб, що пропонується
1	Чутливість (діапазон концентрацій), мкг	>1 0	0 2-1 0
2	Селективність	Заважають Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄	Не заважають Cl ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , H ₂ PO ₄
3	Об'єм проби, мл	25	5
4	Час аналізу, хв	15	5-10
5	Використання стаціонарного обладнання	Магнітна мішалка	Не потрібне

Таблиця 3

Порівняльні результати аналізу, що одержані експрес-тестом та фотометричною методикою визначення (P=0,95)

Об'єкт визначення	Знайдено заліза				
	Тест-метод		Фотометричний метод		Z=C _т /C _ф
	C _т × 10 ⁶ %	n	C _ф × 10 ⁶ %	n	
KH ₂ PO ₄ розчин	2 3 ± 0 2	30	2 0 ± 0 1	6	1 1
—	4 6 ± 0 9	—	4 0 ± 0 2	—	1 1
—	3 3 ± 0 4	—	3 0 ± 0 1	—	1 1
—	2 1 ± 0 2	—	2 5 0 ± 0 0 5	4	0 8
—	0 6 ± 0 1	—	0 6 0 ± 0 0 5	3	1 1
—	6 0 ± 0 8	—	5 0 ± 0 1	4	1 2
—	1 8 ± 0 2	—	2 3 0 ± 0 0 5	4	0 8
—	1 4 ± 0 3	—	1 6 ± 0 1	—	0 9
—	1 7 ± 0 2	—	2 0 ± 0 2	—	0 8
—	0 8 ± 0 5	—	0 8 0 ± 0 0 5	—	1 0
H ₂ PO ₄ (х ч)	1 1 ± 0 1	7	1 3 0 ± 0 0 3	3	0 8
H ₂ PO ₄ (ос ч)	0 8 ± 0 1	8	0 7 0 ± 0 0 2	6	1 1
HCl (ос ч)	0 7 ± 0 1	6	0 8 0 ± 0 0 5	5	0 8
NH ₄ OH (ос ч)	≤ 0 0 5	—	≤ 0 0 5	3	1 0

Z=1,05

Умови правильності визначення
 $t_{\text{знайд}} < t_{\text{табл}} \quad t_{\text{знайд}} = 1,1 < t_{\text{табл}} = 2,2$

Таким чином, метрологічна перевірка правильності запропонованого способу сорбційно-візуального тест-методу визначення заліза у порівнянні з фотометричною методикою показала, що тестування дозволяє проводити аналіз з похибкою, що визнана достатньою для вимірювань такого типу

Як можна бачити з тексту, опису, прикладів реалізації та порівняльних таблиць, спосіб, що пропонується при порівнянні з прототипом дає змогу експресне виявляти та визначати вміст іонів заліза (II, III) у поза лабораторних умовах безпосередньо на місці відбору проби, без застосування стаціонарного лабораторного устаткування з достатньою чутливістю і селективністю