



УКРАЇНА

(19) UA (11) 81585 (13) C2

(51) МПК (2006)

G01N 21/47

C01B 11/00

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 30/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРХЛОРАТУ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

2

(21) a200613090

(22) 11.12.2006

(24) 10.01.2008

(72) ДОЛЕНКО СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA,
КУЩЕВСЬКА НІНА ФЕДОРІВНА, UA, ГОНЧАРУК
ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(56) SU, 710917, 25.01.1980

SU, 1179197, A, 15.09.1985

SU, 1388775, A1, 15.04.1988

US, 2006/0144786, A1, 06.07.2006

Пилипенко А.Т., Гакал Р.К.// Український хімічний
журнал.- т.40.- №5.- 1974.- С. 530
Hendrick C.E., Berger A.// Analytical Chemistry.-
V.38.- №6.- 1966.- P. 791-793

(57) 1. Спосіб визначення перхлорату у водному середовищі, що включає одержання забарвленого іонного асоціату катіону кристалічного фіолетового з перхлорат-аніоном, концентрування одержаного асоціату з наступним спектрометричним детектуванням, який **відрізняється** тим, що іонний асоціат одержують при $pH = 2,0 - 3,5$, концентрування здійснюють сорбцією на твердому носії, причому як твердий носій використовують таблетку з пінополіуретану, попередньо оброблену органічним розчинником, і перхлорат визначають методом спектрометрії дифузного відбиття або візуально-тестовим методом.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як органічний розчинник використовують толуол.

Винахід відноситься до аналітичної хімії, зокрема, до визначення перхлорату у водних розчинах методом спектроскопії дифузного відбиття, і може бути використаний в аналізі питних, поверхневих та ґрунтових вод, забруднених перхлоратом, в контролі процесів водоочищення, для екологічного моніторингу природних і стічних вод, у наукових дослідженнях.

Відомий спосіб визначення перхлорату, суть якого полягає в утворенні іонного асоціату перхлорату з катіонним барвником варіаційним синім, екстракції отриманого іонного асоціату нітробензолом і фотометруванні інтенсивності забарвлення одержаного нітробензольного екстракту [Н.С.Фрумина, С.П.Муштакова, Н.Н.Гусакова//А.С.СССР №710917. Бюл.№3. - 1980; Русакова Н.Н., Муштакова С.П., Фрумина Н.С. //Заводская лаборатория. - 1980.- Т.48, №1. - С.22-23] [1]. Спосіб використовують для аналізу перхлорату в бертолетовій солі, а також в стічних водах її виробництва.

Спосіб [1] реалізується наступним чином. В мірну колбу об'ємом 25см^3 вносять 4см^3 $1 \cdot 10^{-3}$

$^3\text{моль/дм}^3$ розчину варіаційного синього, 2см^3 $1 \cdot 10^{-1}\text{моль/дм}^3$ розчину персульфату амонію, додають $0-1\text{см}^3$ стандартного розчину перхлорату натрію (100мкг/см^3 перхлорату) і доводять до мітки ацетатно-аміачним буферним розчином з $pH 3,0$. Екстракцію проводять порцією нітробензолу в 10см^3 . Після розшарування водної та органічної фаз органічний екстракт фотометрують на фотоелектроколориметрі при 610нм в 1см кюветі відносно нітробензольного екстракту контрольного досліджу. За градуювальним графіком визначають концентрацію перхлорату в пробі. Нижня межа визначення - 40мкг/дм^3 перхлорату. Час аналізу 10-15 хвилин.

Відомий фотометричний спосіб визначення перхлорату у водах, що базується на утворенні іонної пари перхлорату з барвником кристалічним фіолетовим, екстракції отриманого іонного асоціату бензолом і фотометруванні інтенсивності забарвлення одержаного бензольного екстракту [Hendrick C.E., Berger B.A. // Analytical Chemistry. - 1966. -V.38, №6. -P.791-793] [2]. Спосіб

(13) C2

(11) 81585

(19) UA

використовують для визначення вмісту перхлорату в розведених пробах морської води.

Спосіб [2] реалізується наступним чином. Беруть 10см^3 проби, що містить $100\text{-}1000\text{мкг/дм}^3$ ClO_4^- , а також $0,1\text{моль/дм}^3$ NaCl , вводять в ділильну воронку об'ємом 60см^3 , додають 2см^3 барвника кристалічного фіолетового ($1\cdot 10^{-3}\text{моль/дм}^3$) і 10см^3 бензолу. Ділильну воронку закривають і екстрагують утворену іонну пару протягом 1 хвилини. Після розшарування водної та органічної фаз органічний екстракт фотометрують на фотоелектроколориметрі при 615нм в 1см кюветі відносно бензольного екстракту контрольного дослід. За градувальним графіком визначають концентрацію перхлорату в пробі. Нижня межа визначення - 100мкг/дм^3 ClO_4^- .

Таким чином, недоліками способів [1, 2] є висока нижня межа визначення перхлорату, необхідність використання операції екстракції, яка обумовлює довготривалий контакт працівника з токсичними органічними розчинниками і таким чином підвищує екологічну небезпечність способу, яка посилюється при роботі в польових умовах (особливо в літній період). Слід також відмітити необхідність використання стаціонарного лабораторного обладнання для вимірювання світлопоглинання екстракту, що робить неможливим використання способу в польових умовах.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною сутністю та результатом, що досягається, є спосіб визначення перхлорату, суть якого полягає в утворенні іонної пари перхлорату з барвником кристалічним фіолетовим, екстракції отриманого іонного асоціату хлорбензолом і фотометруванні інтенсивності забарвлення одержаного хлорбензольного екстракту [Пилипенко А.Т., Гакал Р.К. // Український хімічний журнал. -1974. -Т.40, №5. -С.530] [3]. Спосіб використовують для визначення перхлорату у модельних водних розчинах.

Спосіб [3] реалізується наступним чином. В мірну колбу на 25см^3 вносять $2,0\text{см}^3$ $1\cdot 10^{-3}\text{моль/дм}^3$ кристалічного фіолетового, додають 20см^3 модельного розчину, що містить $11\text{-}800\text{мкг/дм}^3$ перхлорату, доводять дистильованою водою до мітки, перемішують. Переносять одержаний розчин в ділильну воронку, додають 10см^3 хлорбензолу і екстрагують 5 хвилин. Відставляють ділильну воронку на 30 хвилин для розшарування водної та органічної фаз. Переносять органічний екстракт в 1-см кювету і фотометрують на фотоелектроколориметрі при довжині хвилі 595нм відносно хлорбензольного екстракту контрольного дослід. За градувальним графіком визначають концентрацію перхлорату в пробі. Нижня межа визначення 11мкг/дм^3 перхлорату. Час аналізу 40 хвилин.

Таким чином, основними недоліками відомого способу [3], є неможливість використання в польових умовах, в зв'язку з необхідністю використання стаціонарного лабораторного обладнання для вимірювання світлопоглинання

екстракту, висока екологічна небезпечність способу, яка обумовлена довготривалим контактом працівника з високо токсичним органічним розчинником в процесі екстракції, а також недостатньо висока нижня межа визначення перхлорату. Крім того, даний спосіб характеризується значними витратами часу (40хв.).

В основу винаходу поставлено завдання розробити спосіб визначення перхлорату, в якому одержання іонного асоціату відбувається в більш кислому середовищі, концентрування забарвленого іонного асоціату перхлорату з катіонним барвником кристалічним фіолетовим здійснюють сорбцією на твердому носії, попередньо обробленому органічним розчинником, що забезпечило б ефективне визначення перхлорату в польових умовах при знижені величини нижньої межі визначення, підвищило б екологічну безпечність за рахунок зменшення контакту працівника з токсичним органічним розчинником, а також зменшило б час аналізу.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб визначення перхлорату, що включає одержання забарвленого іонного асоціату катіону кристалічного фіолетового з перхлорат-аніоном, концентрування одержаного асоціату з наступним спектрометричним детектуванням, в якому згідно з винаходом, іонний асоціат одержують при $\text{pH}=2,0\text{-}3,5$, концентрування здійснюють сорбцією на твердому носії, причому як твердий носій використовують таблетку з пінополіуретану, попередньо оброблену органічним розчинником і перхлорат визначають методом спектрометрії дифузного відбиття або візуально-тестовим методом, при цьому як органічний розчинник використовують толуол.

Відмінними ознаками запропонованого способу визначення перхлорату є кислотність розчину ($\text{pH}=2,0\text{-}3,5$), при якій одержують забарвлений іонний асоціат катіону кристалічного фіолетового з перхлорат-аніоном; прийом сорбційного концентрування зазначеного іонного асоціату на таблетці з пінополіуретану, яка попередньо оброблена органічним розчинником та реєстрація аналітичного сигналу методом спектроскопії дифузного відбиття або візуально.

Одержання іонного асоціату при $\text{pH}2,0\text{-}3,5$ забезпечує зменшення забарвлення "холостого" дослід, що підвищує контрастність та чутливість як візуально-тестового так і сорбційно-спектрометричного визначення перхлорату. Концентрування забарвленого іонного асоціату на таблетці з пінополіуретану, попередньо обробленої органічним розчинником, забезпечує збільшення коефіцієнту концентрування самого перхлорату. Це, в свою чергу, забезпечує високочутливе детектування методом спектроскопії дифузного відбиття. В результаті знижується нижня межа визначення перхлорату - до $4,0\text{мкг/дм}^3$ перхлорату, зменшується час визначення до $18\text{-}20\text{хв.}$

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - зниження нижньої межі визначення перхлорату до $4,0 \text{ мкг/дм}^3$ перхлорату, підвищення екологічної безпеки та можливість проводити визначення перхлорату в польових умовах, а також збільшення експресності та простоти визначення.

Спосіб реалізується наступним чином.

В мірні колби на 25 см^3 вводили від 0,05 до 30 мкг перхлорату, додавали $4 \text{ мл } 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ розчину кристалічного фіолетового, п. мл $0,1 \text{ М}$ розчину H_2SO_4 (до pH 2,0-3,5) та воду до загального об'єму. В ємності опускали таблетки ППУ 140, попередньо оброблену толуолом, і струшували їх протягом 15 хвилин на механічному вібраторі. Таблетки виймали та віджимали між листами фільтрувального паперу. Після висушування на повітрі протягом 3-4 хв. міряли їх дифузне відбиття при 600 нм . Порівнюють одержану інтенсивність дифузного відбиття з градуювальним графіком, одержаним за таких же умов для проб дистильованої води з відомим вмістом перхлорату (0; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; $30,0 \text{ мкг}$ в 25 см^3).

Заявляємий спосіб можна реалізувати в польових умовах. Для цього проводять всі операції, як вказано вище. Порівнюють забарвлення таблетки з пінополіуретану зі шкалою стандартів, підготовленою заздалегідь і одержаною за таких же умов для проб дистильованої води з відомим вмістом перхлорату. Герметизована шкала стандартів придатна для вживання протягом щонайменше трьох місяців за умови зберігання в темряві.

Реалізація способу, що заявляється, забезпечує низьку нижню межу визначення перхлорату ($4,0 \text{ мкг/дм}^3$) при тривалості аналізу 18-20 хвилин.

Характеристика реагентів і приладів

- Натрій хлорнокислий (перхлорат натрію), ТУ 6-09-3582, "ч".

- Кристалічний фіолетовий, МРТУ 6-09-5924-69, ч.д.а.

- Кислота сірчана, ГОСТ 4204-77.

- Толуол, ГОСТ 5789-78. Толуол. Технические условия, ч.д.а.

- Прилад "Spekol-11" (Carl Zeiss, Йена, Німеччина) з приставкою для вимірювання інтенсивності дифузного відбиття типу R d/0.

- Пінополіуретан 140 (ППУ), (Київ ПО "Радикал" м. Київ).

- Вода дистильована, ГОСТ 6700-72.

Приклади реалізації способу за винаходом

Приклад 1. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить $4,0 \text{ мкг/дм}^3$ перхлорату методом спектрометрії дифузного відбиття.

Для цього в мірну колбу на 25 см^3 додають $0,1 \text{ мкг}$ перхлорату, 4 см^3 $5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ розчину кристалічного фіолетового, $0,5 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ М}$ розчину H_2SO_4 (pH=2,4) та воду до загального об'єму. Переносять в конічну колбу на 100 см^3 , опускають таблетку ППУ, попередньо оброблену толуолом, і

струшують її протягом 15 хвилин на механічному вібраторі. Таблетку виймають та віджимають між листами фільтрувального паперу. Після висушування на повітрі протягом 3 хв. міряють її дифузне відбиття при 600 нм .

Вміст перхлорату у модельному розчині визначають за градуювальним графіком. В аналізованому розчині знайдено $3,73 \pm 0,89 \text{ мкг/дм}^3$ перхлорату ($n=5$; $P=0,95$), точність 23,0% (таблиця 1, приклад 1). Затрати часу на аналіз складають 20 хвилин.

Слід відзначити, що відомим способом [3] перхлорат в модельному розчині не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Приклад 2. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить 10 мкг/дм^3 перхлорату методом спектрометрії дифузного відбиття.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, але в модельний розчин вводять $0,25 \text{ мкг}$ перхлорату.

В аналізованому розчині знайдено $10,2 \pm 0,96 \text{ мкг/дм}^3$ перхлорату ($n=5$; $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 9,4% (таблиця 2, приклад 2). Затрати часу на аналіз складають 20 хвилин.

Приклад 3. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить 10 мкг/дм^3 перхлорату, візуально-тестовим методом.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 2, але перхлорат визначають візуально.

В аналізованому розчині знайдено $11,0 \pm 1,33 \text{ мкг/дм}^3$ перхлорату ($n=5$; $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 27,1 % (таблиця 2, приклад 7). Затрати часу на аналіз складають 18 хвилин.

Для обґрунтування інтервалу pH, що заявляється, були проведені досліді по впливу кислотності розчину на результати визначення перхлорату методом спектрометрії дифузного відбиття. Дані представлені в таблиці 1, приклади 1-5.

Таблиця 1 ($\text{C}_{\text{ClO}_4^-} = 4 \text{ мкг/дм}^3$)

№	pH	Знайдено	Відносна похибка, %
За винаходом			
1	2,0	$4,01 \pm 0,95$	23,7
2	2,4	$3,73 \pm 0,89$	23,0
3	3,5	$3,97 \pm 0,97$	24,4
Поза межні значення			
4	1,6	не визначається	
5	3,9	не визначається	

Встановлено, що заявляємий інтервал pH середовища, при збереженні всіх умов визначення, забезпечує нижню межу визначення перхлорату на рівні 4 мкг/дм^3 , при тривалості визначення 20 хвилин (таблиця 1, приклади 1-3).

Поза межне зменшення pH середовища, наприклад, до величини pH=1,6 (таблиця 1, приклад 4), не забезпечує визначення 4 мкг/дм^3 перхлорату, внаслідок зменшення чутливості

визначення за даних умов. Верхня межа кислотності обмежена тим, що при рН, наприклад, рН=3,9, не визначається 4мкг/дм³ перхлорату за рахунок збільшення забарвлення "холостого" досліду і, таким чином, зменшення різниці між „холостим" та аналізуючим дослідом.

Важливим моментом заявляемого способу є попередня обробка таблетки пінополіуретану органічним розчинником. Необхідність попередньої обробки таблетки пінополіуретану толуолом підтверджена даними прикладу 4.

Приклад 4. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить 4,0мкг/дм³ перхлорату, методом спектрометрії дифузного відбиття при використанні таблетки пінополіуретану, що необроблена толуолом.

Для цього в мірну колбу на 25см³ додають 0,1мкг перхлорату, 4см 5*10⁻⁴М розчину кристалічного фіолетового, 0,5см³ 0,1М розчину Н₂SO₄ (рН=2,4) та воду до загального об'єму. Переносять в конічну колбу на 100см³, опускають таблетку ППУ, без попередньої обробки толуолом, і струшують її протягом 15 хвилин на механічному вібраторі. Таблетку виймають та віджимають між листами фільтрувального паперу. Після висушування на повітрі протягом 10хв міряють її дифузне відбиття при 600нм.

Вміст перхлорату у модельному розчині визначають за градувальним графіком, що побудован в аналогічних умовах. В аналізованому розчині перхлорат не знайдено.

Запропонований спосіб при детектуванні методом спектрометрії дифузного відбиття дозволяє визначати перхлорат з високою точністю в широкому діапазоні концентрацій. Це підтверджується даними таблиця 2., приклади 1-5. Як відомо [Химические тест-методы анализа. Изд.2. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Твердый переплет.-304 с] [4], візуально-тестові методи характеризуються високими значеннями величин відносних похибок (10-50%), що спостерігається і в нашому випадку (таблиця 2, приклади. 6-9). При цьому, слід відзначити, що відповідно до [ГОСТ 27384-87. Вода. Нормы погрешности измерений показателей состава и свойств] [5] допускається відносна похибка при визначенні деяких компонентів природної та питної води від 10мкг/дм³ - до 100мкг/дм³ - (50-100)%, а при визначенні від 100мкг/дм³ до 1000мкг/дм³ (25-50)%. Слід також зазначити, що використання портативних приладів для визначення коефіцієнтів дифузного відбиття тест-форм дозволяє значно покращити відтворюваність визначення [4].

Переваги запропонованого способу визначення перхлорату відносно відомого способу [3] полягають в наступному:

- зниження межі визначення перхлорату до 4,0мкг/дм³, що в ~ 3 рази нижче межі визначення за способом [3] (11мкг/дм³).

- зменшення тривалості аналізу з 45-50 хвилин до 18-20 хвилин, тобто у 2,5 рази.

Слід відмітити, що запропонований спосіб (у варіанті спектрометрії дифузного відбиття) забезпечує достатньо високу точність визначення перхлорату у воді в широкому діапазоні концентрацій (4,0-800мкг/дм³). Відносна похибка при визначенні 100-800мкг/дм³ складає ~(4-5)%. Достойнствами заявляемого способу є:

- зниження трудомісткості за рахунок заміни операції екстракції сорбцією на пінополіуретанах, що одночасно дозволяє проводити аналіз у польових умовах, безпосередньо на місці відбору проб, що значно підвищує надійність отримуваних результатів завдяки виключенню можливості зміни складу проб при транспортуванні.

- підвищення екобезпеки за рахунок використання менш токсичного органічного розчинника (толуолу замість хлорбензолу та бензолу), а також зменшення безпосереднього контакту з розчинником.

Спосіб простий і може виконуватися лаборантами.

Таблиця 2 (рН=2,4).

№, п/п	Введено ClO ₄ ⁻ , мкг/дм ³	Знайдено ClO ₄ ⁻ , мкг/дм ³	Відносна похибка, %
Спектрометрія дифузного відбиття			
1	4	3,73	23,0
2	10	10,2	9,4
3	100	103,7	5,6
4	400	402,6	4,72
5	800	801,32	4,24
Візуально-тестовий			
6	4	4,8	48,3
7	10	11,0	27,1
8	100	95,7	14,8
9	400	411	10,1