



УКРАЇНА

(19) UA (11) 90376 (13) C2  
(51) МПК (2009)  
G01N 21/00  
G01N 33/20

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

### (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ СВИНЦЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

(21) а200809106

(22) 11.07.2008

(24) 26.04.2010

(46) 26.04.2010, Бюл.№ 8, 2010 р.

(72) ГОРБАЧЕВСЬКИЙ АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ,  
КУЩЕВСЬКА НІНА ФЕДОРІВНА, ДОРОЩУК ВО-  
ЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, КУЛІЧЕНКО СЕР-  
ГІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-  
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) UA 64597, 25.04.2008

UA 21698, 15.03.2007

UA 27835, 16.10.2000

RU 2157523, 10.10.2000

US 200287558, 12.12.2002

US 3440016, 22.04.1969

Полянский Н.Г. Аналитическая химия свинца.-  
М.:Наука.1986.-С.137

2

Линник Р.П., Линник П.Н, Запорожец О.А.Методы  
исследования сосуществующих форм металлов в  
природных водах (Обзор)//Методы и объекты хи-  
мического анализа.-2006.-Т.1.-№1.-С.4-26

(57) Спосіб визначення свинцю в водному середо-  
вищі, що включає введення в пробу, що аналізу-  
ють, неіонної поверхнево-активної речовини та  
азобарвника при перемішуванні, створення лужно-  
го середовища із наступним нагрівом суміші та  
відділенням отриманої міцелярної фази і визна-  
ченням свинцю електротермічним атомно-  
абсорбційним методом, який відрізняється тим,  
що в отриманій суміші створюють рН=9-9,5 з на-  
ступним нагрівом до  $70 \pm 2$  °С, а в міцелярну фазу  
вводять модифікатор - дигідрофосфат калію при їх  
об'ємному співвідношенні (5-10):1, відповідно, а  
визначення свинцю здійснюють при температурі  
320-350 °С.

Винахід відноситься до області аналізу мате-  
ріалів шляхом визначення їх хімічних властивос-  
тей, а саме, до визначення металів у водних роз-  
чинах атомно-абсорбційним методом, і може бути  
використаний для аналізу питної води, в наукових  
дослідженнях.

Відомий спосіб визначення свинцю в зразках  
сечі (E. Martendal, Daniel L.G. Borges, E. Cara-  
sek//Spectrochimica Acta Part B-62 – 2007 - P.1019-  
1027) [1].

Сутність способу полягає в тому, що в зразок,  
який аналізують, послідовно вводять хлористово-  
дневу кислоту, комплексоутворювач-  
діетилдитіофосфат амонію, неіонну поверхнево-  
активну речовину (НПАР) - Triton X-114, отриману  
суміш нагрівають на водяній бані до 50 °С і витри-  
мують за цієї температури 20 хв. Потім відділяють  
міцелярну фазу центрифугуванням протягом 20  
хвилин при 3500 обер/хв., в останню добавляють  
0,15 мл метанола для зменшення в'язкості фази,  
розчини рутенія і паладія (Ru і Pd) в якості моди-  
фікатора, і здійснюють визначення свинцю мето-  
дом електротермічної атомно-абсорбційної спект-

роскопії (ЕААС) при температурі піролізу 900 °С.  
Межа визначення свинцю в запропонованому спо-  
собі [1] дорівнює 0,04 мкг/дм<sup>3</sup>, при цьому коефіці-  
єнт концентрування дорівнює 16. Загальний час  
аналізу 60-70 хвилин.

Недоліком відомого способу є підвищена еко-  
логічна безпека внаслідок використання токсичної  
речовини метанола, а також достатньо тривалий  
час аналізу.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за  
технічною суттю та результатом, що досягається,  
є спосіб визначення свинцю у воді (J. Chena, S.  
Xiao, X. Wu//Talanta - 67 - 2005 - P.992-996) [2].

Спосіб полягає в тому, що в зразок, який міс-  
тить свинець, при перемішуванні послідовно вво-  
дять НПАР Triton X-114 і комплексоутворювач 2-(5-  
бром-2-піридилазо)-5-(діетиламін)-фенол. В отри-  
маній суміші встановлюють рН рівне 8 і витриму-  
ють в термостатичній ванні при 40 °С протягом 15  
хвилин. Потім відділяють міцелярну фазу центри-  
фугуванням протягом 15 хвилин при 4000 обер/хв.,  
в останню добавляють 0,5 мл метанола для змен-  
шення в'язкості фази, і здійснюють визначення

(13) C2

(11) 90376

(19) UA

свинцю методом ЕААС при температурі піролізу 420 °С. Межа визначення свинцю в способі [2] дорівнює 0,08 мкг/дм<sup>3</sup>, при цьому коефіцієнт концентрування дорівнює 50. Загальний час аналізу 40-60 хвилин.

Недоліком відомого способу є підвищена екологічна безпека, обумовлена використанням токсичної речовини метанолу, а також достатньо тривалий час аналізу.

Задачею, на рішення якої направлений винахід, є збільшення екологічної безпеки способу визначення свинцю у воді, скорочення часу визначення свинцю у воді при концентрації металу нижче ГДК (10 мкг/дм<sup>3</sup>) (ДСанПіН-96 «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання») [3].

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб визначення свинцю в водному середовищі, який включає в себе введення в пробу, що аналізують, неіонної поверхнево-активної речовини і азобарвника при перемішуванні, створення лужного середовища з наступним нагрівом суміші і відділенням отриманої мицелярної фази, і визначенням свинцю електротермічним атомно-абсорбційним методом, в якому, згідно з винаходом, в отриманій суміші створюють рН=9-9,5 з наступним нагрівом до 70±2 °С, і в мицелярну фазу вводять модифікатор - дигідрофосфат калію при об'ємному співвідношенні (5-10):1, відповідно, а визначення здійснюють при температурі 320-350 °С.

Нами встановлено, що умови обробки проби води, що аналізують, і яка містить свинець, дозволяють отримати мицелярну фазу з фізико-хімічними характеристиками, які забезпечують можливість скоротити час аналізу, і визначати свинець при його низькій концентрації на рівні 0,8 мкг/дм<sup>3</sup>, причому без введення токсичної речовини (метанол), що в свою чергу приводить до підвищення екологічної безпеки.

Спосіб реалізується наступним чином.

Визначення свинцю проводили в модельних розчинах і природній воді. При визначенні свинцю в природній воді проводили пробопідготовку. (Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. //Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2001. 264с.) [4].

В стакан ємністю 150 см<sup>3</sup> поміщали 100 см<sup>3</sup> модельного розчину або підготовленої природної води, потім при перемішуванні вносили 0,9-1,5 г препарату Triton X-100 і 0,2-0,25 г 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (азобарвник, ПАН). З допомогою розчину гідроксиду калію встановлювали рН розчину, яке дорівнює 9-9,5. Нагрівали розчин на водяній бані до температури помутніння (70±2 °С) і витримували при цій температурі протягом 15-20 хв до повного розділення фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, а в утворену мицелярну фазу добавляли розчин модифікатора (20 г/дм<sup>3</sup> КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>) при об'ємному співвідношенні (5-10):1, відповідно. Визначення свинцю проводили методом ЕААС при температурі піролізу 320-350 °С.

Вміст свинцю в пробі знаходили за градувальним графіком, для побудови якого в 6 мірних

колб об'ємом 25 см<sup>3</sup> вносили 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3 см<sup>3</sup> стандартного розчину свинцю з концентрацією 0,75 мг/дм<sup>3</sup>. Доводили до мітки 10 %-ним водним розчином Triton X-100, який відповідає концентрації НПАР в мицелярній фазі (Дорошук В.А. II Автореф. дис... канд. хим. наук. Киев: Киевский государственный университет - 2003. - 18с.) [5]. Безпосередньо перед електротермічним атомно-абсорбційним визначенням добавляли модифікатор. Визначення свинцю у воді проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрометра «Сатурн-3» з електротермічним атомізатором «Графіт-2».

Приклади виконання за винаходом

Приклад 1. Визначення свинцю в модельному розчині з концентрацією 6 мкг/дм<sup>3</sup>.

В стакан ємністю 150 см<sup>3</sup> поміщали 100 см<sup>3</sup> модельного розчину, потім при перемішуванні вносили 1 г препарату Triton X-100, 0,25 г 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу. З допомогою розчину гідроксиду калію встановлювали рН розчину, яке дорівнює 9. Нагрівали розчин на водяній бані до температури помутніння (70±2 °С) і витримували при цій температурі протягом 15 хв до повного розділення фаз. Після охолодження водну фазу відділяли декантацією, брали аліквоту утвореної мицелярної фази об'ємом 0,5 см<sup>3</sup> і добавляли 0,1 см<sup>3</sup> розчину модифікатора (20 г/дм<sup>3</sup> КН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub>), що відповідало об'ємному співвідношенню 5:1. Визначення свинцю проводили методом ЕААС при температурі піролізу 350 °С. Концентрація свинцю становила 5,9±0,2. Дані наведені в табл. 1 (пр. 1).

Приклад 2. Визначення свинцю в природній воді, яка містить добавки металу з концентрацією 6 мкг/дм<sup>3</sup>.

Визначення здійснюють аналогічно прикладу 1, але з пробопідготовкою [4]. Концентрація свинцю в природній воді складала 5,8±0,2. Дані наведені в табл. 2 (пр. 2).

Експериментально встановлені значення величини рН суміші НПАР і азобарвника забезпечують найбільш повне зв'язування свинцю в комплекс, а при наступному нагріванні суміші до 70 °С - повне вилучення Рb в мицелярну фазу.

Введення модифікатора - дигідрофосфату калію в мицелярну фазу при заявляемому об'ємному співвідношенні мицелярної фази і розчину модифікатора забезпечує, при наступному нагріванні в печі аналізатора, зв'язування свинцю в стійкий комплекс, що запобігає втраті Рb, і, в свою чергу, дозволяє з найменшими втратами визначати свинець при ЕАА визначенні. Всі вищезазначені фактори забезпечують нам надійне визначення свинцю у воді з нижньою межею визначення 0,8 мкг/дм<sup>3</sup> (табл. 1 пр. 1-6).

При створенні рН суміші НПАР з азобарвником нижче заявляємої величини, наприклад 8,8, не відбувається повне комплексоутворення свинцю з ПАН, що не забезпечує повне вилучення Рb в мицелярну фазу і різко знижує кількість металу що визначають (табл. 1, прим. 7).

При створенні рН суміші НПАР з азобарвником вище заявляємої величини, наприклад 9,7, не відбувається суттєвого підвищення кількості свинцю, що визначається, та є недоцільно (табл. 1, пр. 8).

Важливим моментом для кількісного визначення свинцю є температура нагріву суміші НПАР і ПАН. Нагрів суміші до температури нижче заявляємої, наприклад  $65 \pm 2$  °C, не забезпечує фазового розшарування розчину, тому визначення свинцю неможливе (табл. 1, пр. 9).

Нагрів суміші до температури вище заявляємої, наприклад до 75 °C, є недоцільним, оскільки збільшується час аналізу (табл. 1, пр. 10).

При об'ємному співвідношенні міцелярна фаза: модифікатор нижче заявляемого, наприклад 3:1, і вище заявляемого, наприклад 12:1, не дося-

гається відтворюваність результатів і знижується кількість металу, що визначають (табл. 1, пр. 11, 12, відповідно).

Зниження температури при ЕАА визначенні нижче заявляємої, наприклад 310 °C, не забезпечує повноти згорання матриці, і при цьому не досягається кількісне визначення металу (табл. 1, пр. 13).

Підвищення температури при ЕАА визначенні вище заявляємої, наприклад 360 °C, знижує кількісне визначення свинцю, що в свою чергу підвищує відносну похибку (табл. 1, пр. 14).

Таблиця 1

Введено 6 мкг/дм<sup>3</sup> (Pb)

N п/п	Умови				Показники		
	pH середовища	T °C нагріву	Об'ємне співвідн. міцелярна фаза: модифікатор	T°CEAAC	Знайдено мкг/дм	Sr, %	Час аналізу (хв)
За винаходом							
1	9,0	70±2	5:1	350	5,9	3,6	30-40
2	9,2	70±2	5:1	350	5,8	3,6	30-40
3	9,5	70±2	5:1	350	5,9	3,2	30-40
4	9,0	70±2	7:1	320	5,8	4,1	30-40
5	9,0	70±2	10:1	320	5,8	3,9	30-40
6	9,0	70±2	5:1	320	5,8	3,7	30-40
Поза межні значення							
7	8,8	70±2	5:1	350	3,7	24	30-40
8	9,7	70±2	5:1	350	5,8	3,2	30-40
9	9,0	65±2	5:1	-	-	-	30-40
10	9,0	75±2	5:1	350	5,7	3,7	40-60
11	9,0	70±2	3:1	350	4,5	9,8	30-40
12	9,0	70±2	12:1	350	4,8	9,1	30-40
13	9,0	70±2	5:1	310	4,0	16	30-40
14	9,0	70±2	5:1	360	5,4	8,0	30-40

Висока ефективність заявляемого способу визначення свинцю в зразках води різних видів (водопровідна, бюветна, річкова) підтверджується даними табл. 2. Визначення Рb здійснювали ана-

логічно прикладу виконання за винаходом 2. Знайдено свинцю: в водопровідній воді  $5,8 \pm 0,2$ ; в бюветній воді  $5,8 \pm 0,2$ ; в річковій  $5,7 \pm 0,3$  (табл. 2 пр. 2, 3, 4, відповідно).

Таблиця 2

(P=0,95, n=4)

N п/п	Зразки води що містять свинець	Визначення свинцю		
		Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	Знайдено, мкг/дм <sup>3</sup>	Sr, %
1	Модельний р-н	6	$5,9 \pm 0,2$	3,6
2	Водопровідна	6	$5,8 \pm 0,2$	4,1
3	Бюветна	6	$5,8 \pm 0,2$	4,3
4	Річкова	6	$5,7 \pm 0,3$	5,1

Заявляемий спосіб дозволяє визначати свинець з високою точністю в діапазоні концентрацій 0,8-6 мкг/дм<sup>3</sup>, що підтверджується даними табл. 3.

Таблиця 3

(P=0,95, n=4)

N п/п	Введено,мкг/дм <sup>3</sup>	Знайдено, мкг/дм <sup>3</sup>	Sr, %
1	0,8	0,85±0,5	19,6
2	1,5	1,2±0,3	13,2
3	3	2,7±0,3	10,4
4	6	5,9±0,2	3,6

Переваги запропонованого способу визначення свинцю в водному середовищі в порівнянні з відомим полягають в наступному:

- запропонований спосіб забезпечує високу екологічну безпеку внаслідок виключення токсичної речовини при аналізі;
- реалізація способу дозволяє визначати свинець у воді при його концентрації 3-6 мкг/дм<sup>3</sup>

(ПДК=10 мкг/дм<sup>3</sup>) з низькою відносною похибкою Sr=3,2-10,4 %;

- спосіб забезпечує досягнення нижньої межі визначення Pb на рівні 0,8 мкг/дм<sup>3</sup>.
- спосіб дозволяє скоротити час аналізу з 40-60 хв до 30-40 хв, приблизно в 1,43 рази.

Достоїнством заявляемого способу є спрощення внаслідок виключення вартісного і енергоємного обладнання (центрифуги).