



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 90416

(13) C2

(51) МПК (2009)

G01N 21/71

G01N 33/20

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

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ БАРІЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

(21) а200902495

(22) 20.03.2009

(24) 26.04.2010

(46) 26.04.2010, Бюл.№ 8, 2010 р.

(72) КУЛІЧЕНКО СЕРГІЙ АНАТОЛІЙОВИЧ, ДО-
РОЩУК ВОЛОДИМИР ОЛЕКСАНДРОВИЧ, ГОР-
БАЧЕВСЬКИЙ АНДРІЙ МИКОЛАЙОВИЧ, КУЩЕВ-
СЬКА НІНА ФЕДОРІВНА(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ

(56) RU 2141110 C1 10.11.1999

RU 2315976 C1 27.01.2008

SU 1411651 A1 23.07.1988

US 2120529 C1 14.07.1938

JP 02276951 A 13.11.1990

2

(57) 1. Спосіб визначення барію у водному сере-
довищі, що включає введення в аналізовану пробу
неіоногенної поверхнево-активної речовини, ком-
плексоутворювача і октиламіну при перемішуванні,
створення лужного середовища з наступним нагрі-
ванням суміші, відділенням одержаної міцелярної
фази і визначенням атомно-абсорбційним мето-
дом, який **відрізняється** тим, що в аналізовану
пробу додатково вводять хлорид цетилпіридинію і
як комплексоутворювач використовують карбокси-
арсеназо.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що хло-
рид цетилпіридинію вводять в кількості 2,8-3,4
г/дм³ проби.

3. Спосіб за одним із пп. 1, 2, який **відрізняється**
тим, що визначення проводять при pH=7,5-9,5.

Винахід відноситься до області аналізу мате-
ріалів шляхом визначення їхніх хімічних властиво-
стей, зокрема, до визначення металів у водних
розчинах атомно-абсорбційним методом, що пе-
редбачає міцелярно-екстракційне концентрування
металу, який визначають, і може бути використа-
ний для аналізу питної води, у наукових дослі-
дженнях.

Найбільш відомі способи визначення барію,
наприклад, титриметричний, фотометричний
(Фрумина СВ. Аналитическая химия бария. - М.:
Наука, 1967. - 322с.)[1].

Відомий титриметричний спосіб визначення
барію [1с. 39], який ґрунтується на підкисленні со-
ляною кислотою розчину, що містить метал, дода-
ванні 4 см³ буферного розчину і 7 крапель індика-
тора (еріохром чорний Т). Буферний розчин
готують шляхом розчинення 10 г комплексонату
магнію і 70 г хлориду амонію в 200 см³ води, і до-
водять об'єм до 2 дм³ концентрованим розчином
NH₄OH. Підготовлену пробу титрують розчином
комплексону III до чисто синього забарвлення.
Межа виявлення дорівнює 0,5 мг/дм³.

Основним недоліком способу є досить висока
межа виявлення.

Відомий фотометричний метод визначення
барію в природній воді [1с. 53], який полягає в то-
му, що в підготовленій пробі встановлюють pH=2,
додають 0,5 см³ комплексоутворювача (ортаніло-
вий С), 12 см³ ацетону, і доводять до 25 см³ во-
дою. Оптичну густину отриманого розчину вимі-
рюють при λ=649 нм. Межа виявлення дорівнює
0,05 мг/дм³.

Спосіб передбачає визначення барію в чистих
розчинах. При визначенні в природній воді потріб-
но попереднє маскування іонів, що заважають.
Так, у водному розчині визначенню барію заважа-
ють 100 мкг стронцію, 300 мкг кальцію, магнію,
кадмію, 20 мкг торію і свинцю. Вплив елементів III-
IV груп усувають осадженням сульфідом амонію
або маскують розчином комплексону III, великі
кількості якого заважають кольоровій реакції, що
приводить до зниження точності визначення.

Згідно з нашими даними, при визначенні барію
з концентрацією 0,1 мг/дм³ у воді, що містить до-
мішки (концентрація іонів (мг/дм³): Ca²⁺ - 20, Mg²⁺ -
20, Fe³⁺ - 0,2, Cu²⁺ - 0,01, Zn²⁺ - 0,01, HCO₃⁻ - 200,
Cl⁻ - 50, SO₄²⁻ - 10), точність визначення становить
17,3 %.

(13) C2

(11) 90416

(19) UA

Таким чином, основним недоліком визначення барію способом [1 с. 53] є його неселективність при визначенні на рівні ГДК.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю є спосіб визначення міді у воді (Дорошук В.А. II Автореф. дис. канд. хим. наук. Киев: Киевский государственный университет - 2003. - 117с.) [2].

Суть способу полягає в наступному. Пробопідготовку проводять кип'ятінням підкисленої до рН 1-2 проби води протягом 15 хв. В аналізовану пробу об'ємом 100 см³, при перемішуванні послідовно вводять 1 г неіоногенної поверхнево-активної речовини (НПАР) - ОП-10, 0,09 г комплексоутворювача - капрінову кислоту і 0,13 г октиламіну (добавка). В отриманій суміші встановлюють рН=9, нагрівають на водяній бані до 75 °С і витримують при цій температурі протягом 15 хвилин. Потім відокремлюють отриману міцелярну фазу декантацією, доводять до об'єму 5 см³ дистильованою водою, і проводять визначення міді методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ААС) за допомогою спектрометра "Сатурн".

Нами була перевірена можливість використання способу [2] для визначення барію у воді. Готували модельний розчин з концентрацією барію 0,1 і 1 мг/дм³ (ГДК = 0,1 мг/дм³; ДСТУ 4808 : 2007. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. К.: Держспоживстандарт України, 2007. 36с. [3]), у якому визначення барію здійснювали відповідно до методики [2]. При реалізації відомого способу барій вилучається в міцелярну фазу тільки на 50%.

Таким чином, використання відомого способу не дозволяє визначати барій у водному середовищі з високою точністю при концентрації металу на рівні ГДК і вище.

В основу винаходу поставлена задача розробити спосіб визначення барію у водному середовищі, в якому проведення міцелярно-екстракційного концентрування з використанням необхідного набору реагентів забезпечило б високий ступінь вилучення барію в міцелярну фазу, і, отже, низьку межу виявлення з високою точністю, а також і селективність визначення.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб визначення барію у водному середовищі, що включає введення в аналізовану пробу неіоногенної поверхнево-активної речовини, комплексоутворювача і октиламіну при перемішуванні, створення лужного середовища з наступним нагріванням суміші, відділенням отриманої міцелярної фази і визначенням атомно-абсорбційним методом, у якому, відповідно до винаходу, в аналізовану пробу додатково вводять хлорид цетилпіридинію в кількості 2,8-3,4 г/дм³ проби, і як комплексоутворювач використовують карбоксиарсеназо; причому, визначення проводять при рН=7,5-9,5.

Нами вперше розроблено спосіб визначення барію у водному середовищі з використанням міцелярно-екстракційного концентрування, в якому умови проведення аналізу, що заявляються, а саме, введення комплексоутворювача (карбоксиарсеназо), катіонної поверхнево-активної речовини

(хлорид цетилпіридинію), гідротропної добавки (октиламіну), приводять практично до повного вилучення барію в міцелярну фазу, фізико-хімічні характеристики якої забезпечують визначення барію при його низькій концентрації на рівні 0,02 мг/дм³ з високою точністю (9-10 %) і селективністю.

Визначення барію здійснювали в модельних розчинах і бюветній воді. Пробопідготовку проводили кип'ятінням підкисленої до рН 1-2 проби води протягом 15 хв.

У стакан ємністю 150 см³ поміщали 50 см³ підготовленої води, потім при перемішуванні вносили 0,9-1,5 г препарату Triton X-100, 340-350 мг карбоксиарсеназо (комплексоутворювач), 160-170 мг хлориду цетилпіридинію (КПАР), що відповідає 2,8-3,4 г/дм³, і 55-65 мг октиламіну (добавка). За допомогою розчину гідроксиду калію встановлювали рН розчину рівне 6,5-9,5. Нагрівали розчин на водяній бані до температури помутніння (75±2 °С) і витримували при цій температурі протягом 15-20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відокремлювали декантацією, а в міцелярну фазу, що утворилася, додавали розчин модифікатора (4 %-й р-р KCl). Визначення барію проводили методом атомно-абсорбційної спектроскопії при складі горючої суміші ацетилен-N₂O.

Вміст барію в пробі знаходили за градувальним графіком, для побудови якого в 6 мірних колб об'ємом 25 см³ вносили 0; 1; 2; 4; 8; 12 см³ стандартного розчину барію з концентрацією 15,6 мг/дм³. Доводили до мітки 10 %-м водним розчином Triton X-100, що відповідає концентрації НПАР у міцелярній фазі. Безпосередньо перед атомно-абсорбційним визначенням додавали модифікатор. Визначення барію у воді проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра «Selmi».

Як неіоногенну ПАР використовували препарат Triton X-100 ("Merck") - 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)феніл-поліетиленгліколь (4-(C₈H₁₇)C₆H₄(OCH₂CH₂)₁₀OH). Використовували октиламін фірми «Merck», вміст основної речовини ≥99 %. Як комплексоутворювач використовували карбоксиарсеназо («чда», «РЕАХИМ»). Як катіонну ПАР використовували хлорид цетилпіридинію («Merck»; вміст основної речовини ≥99 %). Модельні розчини барію готували розчиненням наважки Ba(NO₃)₂ («чда», «РЕАХИМ») у дистильованій воді.

Приклади виконання за винаходом.

Приклад 1. Визначення барію в модельному розчині з концентрацією 0,02 мг/дм³.

В 50 см³ проби води послідовно вносили 0,5 г препарату Triton X-100, 350 мг карбоксиарсеназо (КА), 170 мг хлорид цетилпіридинію (ЦПХ), що відповідає 3,4 г/дм³, 65 мг октиламіну і перемішували до повного розчинення. За допомогою гідроксиду калію встановлювали рН=8,0. Отриманий розчин нагрівали на водяній бані до температури помутніння (75 °С) і витримували 20 хв до повного розшарування фаз. Після охолодження водну фазу відокремлювали декантацією, а міцелярну фазу, що виділилася (V_{мф}=1,5 см³), розбавляли 4 %-м

розчином хлориду калію до 2 см³ і проводили атомно-абсорбційне (ацетилен-N₂O) визначення барію. Концентрація барію становила 0,02±0,01 мг/дм³. Дані наведені в табл. 1 (пр. 3).

Відомий фотометричний спосіб [1 с. 53] не надає можливості визначати вміст барію на рівні 0,02 мг/дм³.

Приклад 2. Визначення барію в модельному розчині з концентрацією 0,02 мг/дм³, що містить заважаючі добавки.

Визначення здійснюють аналогічно прикладу 1, але в аналізовану пробу додатково вводять заважаючу добавку (катиони і аніони), склад якої представлений на стор.7. Концентрація барію становила 0,02±0,01 мг/дм³. Дані наведені в табл. 2 (пр. 2).

Приклад 3. Визначення барію в бюветній воді, що містить добавку металу з концентрацією 0,1 мг/дм³.

Визначення здійснюють аналогічно прикладу 1. Концентрація барію в природній воді становила 0,09±0,01 мг/дм³. Дані наведені в табл. 2 (пр. 3).

Встановлено, що проведення способу визначення барію при умовах і параметрах процесу що заявляється, а саме, додаткове введення в суміш реагентів хлорид цетилпіридинію і як комплексоутворювач карбоксиарсеназо, забезпечує найбільш повне зв'язування барію в комплекс, а при наступному нагріванні суміші до 75 °С сприяє пов-

ному вилученню барію в мицелярну фазу. Всі вищевказані фактори забезпечують надійне визначення барію у воді з нижньою межею виявлення 0,02 мг/дм³ (табл. 1 пр. 1-5).

При вмісті ЦПХ нижче межі, що заявляється, спостерігається неповне вилучення барію в мицелярну фазу і різко знижується кількість визначуваного металу, що приводить до високої відносної похибки визначення (табл. 1, пр. 6).

При вмісті ЦПХ вище межі, що заявляється, помутніння розчинів і розшарування фаз не спостерігається, що пояснюється утворенням у системі змішаних мицел КПАР-НПАР (Пелюшок С.О., Дорошук В.О., Куліченко С.А. II Вісник Київ, ун-ту. Хімія. 2005. Вип. 42. С.57.)[4] (табл. 1, пр. 7).

При створенні рН в суміші реагентів (НПАР, КА, КПАР і октиламін) нижче величини, що заявляється, наприклад 6,9, не відбувається повне комплексоутворення барію з карбоксиарсеназо, що не забезпечує повного вилучення барію в мицелярну фазу, різко знижує кількість визначуваного металу, і збільшує відносну помилку визначення (табл. 1, пр. 8).

При створенні рН у суміші реагентів (НПАР, КА, КПАР і октиламін), вище величини, що заявляється, наприклад 10, відбуваються, як ми вважаємо, реакції гідролізу, що приводять до невідтворюваності отриманих результатів (табл. 1, пр.9).

Таблиця 1

Введено 0,02 мг/дм³

N п/п	Умови		Показники	
	С _{цпх} г/дм ³	рН середовища	Знайдено мг/дм ³	Sr, %
За винаходом				
1	2,8	8,0	0,02 ± 0,01	17,8
2	3,2	8,0	0,02 ± 0,01	18,2
3	3,4	8,0	0,02 ± 0,01	17,1
4	3,4	7,5	0,02 ± 0,01	18,3
5	3,4	9,5	0,02 ± 0,01	16,8
Поза межні значення				
6	2,6	8,0	0,02 ± 0,01	27,0
7	3,6	8,0	-	-
8	3,4	6,9	0,02 ± 0,01	28,3
9	3,4	10,0	0,02 ± 0,01	26,2

Висока селективність способу визначення барію, що заявляється, підтверджується даними табл. 2.

Таблиця 2

N п/п	Введено, мг/ дм ³	Знайдено,мг/дм ³	Sr,%	Спосіб визначення
1	0,02	0,02±0,01	17,1	заявляємий
2	0,02*	0,02±0,01	18,3	заявляємий
3	0,10	0,09±0,02	9,3	заявляємий
4	0,10*	0,11±0,02	12,1	заявляємий
5	0,10*	0,06±0,04	17,3	[1 с. 53]

* - концентрація іонів добавки, що заважає (мг/дм³) : Ca²⁺ - 20, Mg²⁺ - 20, Fe³⁺ - 0.2, Cu²⁺ - 0.01, Zn²⁺ - 0.01, HCO₃⁻ - 200, Cl⁻ - 50, SO₄²⁻ - 10.

Дані табл. 2 показують, що заявляємий спосіб є селективним, і забезпечує визначення барію з високою точністю при його вмісті 0,02-0,10 мг/дм³ (табл. 2, пр. 1-4). Слід зазначити, що при реалізації відомого способу проявляється заважаючий вплив домішок; це приводить до істотного збільшення відносної помилки при визначенні барію на рівні ГДК (табл. 2, пр. 5).

Переваги запропонованого способу визначення барію у водному середовищі полягають у наступному:

- спосіб забезпечує досягнення нижньої межі виявлення барію на рівні 0,02 мкг/дм³, з досить низькою похибкою (ДСТУ ГОСТ 27384:2005 «Вода. Норми похибки вимірювань показників складу і властивостей»).

- реалізація способу дозволяє визначати барій у воді при його концентрації 0,02-0,1 мг/дм³ з низькою відносною похибкою $S_r=18-9\%$.

- спосіб забезпечує селективність визначення барію, тобто визначення барію з високою точністю в присутності добавок, що заважають, при його концентрації 0,02-0,1 мг/дм³ ($S_r=18,3-12,1\%$).