



УКРАЇНА

(19) UA (11) 42530 (13) A

(51) 7 G01N21/78

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

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ АМОНІЙНОГО АЗОТУ

(21) 2001032036

(22) 27 03 2001

(24) 15 10 2001

(33) UA

(46) 15 10 2001, Бюл. № 9, 2001 р

(72) Демуцька Людмила Миколаївна, Калінченко
Іван Омелянович(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA(57) 1 Спосіб визначення амонійного азоту, що
включає переведення амонійного азоту в забарв-

лену сполуку обробкою аналізованої проби сумі-
шню розчинів тетраїодомеркуріату калію та гідро-
ксиду калію (натрію) і вимірювання оптичної гус-
тини розчину, який відрізняється тим, що утворену
забарвлену сполуку руйнують і повторно вимірю-
ють оптичну густину розчину

2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що як
руйнуючий реагент використовують тіогліколеву
кислоту

3 Спосіб по пп. 1, 2, який відрізняється тим, що
тіогліколову кислоту вводять у кількості (0,003-
0,03) М

Винахід відноситься до аналітичної хімії, зокре-
ма, до способів визначення аміаку та іонів амо-
нію у водних розчинах, у тому числі, розчинах з
високим вмістом гумусових речовин і може бути
використаний в аналізі питних, природних і стічних
вод, в контролі процесів водоочистки, у наукових
дослідженнях/

Відомий фотометричний спосіб визначення
амонійного азоту з реактивом Несслера [1, с. 74-
77]. Реактив Несслера являє собою суміш розчи-
нів тетраїодомеркуріату(II) калію та гідроксиду ка-
лію (натрію) - $K_2HgI_4 + KOH(NaOH)$. Визначення
амонійного азоту з реактивом Несслера у водах
різного типу проводиться в двох варіантах прямо-
го визначення (у відсутності заважаючих речовин) і
після відповідної пробопідготовки для усунення
заважаючого впливу сторонніх речовин.

Відомий спосіб реалізується таким чином. До
 50 см^3 аналізованої проби додають 1 см^3 розчину
тартрату калію-натрію (для усунення заважаючого
впливу домішок металів) та 1 см^3 реактиву Несс-
лера. Через 10 хв вимірюють оптичну густину за-
барвленого розчину при 425 нм і за градуоваль-
ним графіком визначають концентрацію амонійно-
го азоту в пробі.

Суттєвим недоліком способу є те, що його не
можна застосовувати прямо, без проведення по-
передньої пробопідготовки, для аналізу вод, які мі-
стять гумусові речовини (фульво- та гумінові ки-
слоти), тобто для аналізу переважної кількості по-
верхневих та підземних природних вод. Як відомо,
гумусові речовини становлять 90% всіх розчинних
органічних сполук природних поверхневих вод.
Причому, концентрація фульвокислот (10--

80 мг/дм^3) на порядок перевищує концентрацію
гумінових кислот ($0,1\text{--}0,5\text{ мг/дм}^3$) [2, с. 526-528].
Процедура усунення заважаючого впливу гумусо-
вих речовин проводиться одним із наступних ме-
тодів або осадженням гумусових речовин на коа-
гулянти, або відгонкою аміаку з подальшим визна-
ченням його в зібраному конденсаті [1, с. 74-77],
[3, с. 48-55]. Проведення попередньої пробопідго-
товки значно збільшує затрати часу на реалізацію
способу. Так, якщо для прямого визначення амо-
нійного азоту затрати часу складають 12-13 хв, то
з процедурою пробопідготовки вони виростають
до 140-160 хв.

Ще один суттєвий недолік способу полягає в
тому, що навіть для проб, які не містять заважаю-
чих речовин, він не забезпечує необхідної чутли-
вості та точності визначення. Як показали наші до-
слідження, низька чутливість, низька точність, ве-
лика розбіжність результатів при переході від од-
ного препарату реактиву Несслера до іншого обу-
мовлені тим, що спосіб не забезпечує оптималь-
них умов проведення хімічної реакції та вимірю-
вання величини аналітичного сигналу. Нами було
встановлено, що навіть в модельному розчині
(розчин NH_4Cl в дистильованій воді) з концен-
трацією $0,2\text{ мг } NH_4^+/\text{дм}^3$ відносна похибка визначення
перевищує 30%. Зі зменшенням концентрації амо-
нійного азоту в розчині відносна похибка зростає
ще більше. При цьому нижня межа визначення
($0,05\text{ мг } NH_4^+/\text{дм}^3$) [1, с. 74]) не досягається взагалі.

Найбільш близьким до винаходу за технічною
суттю і результатом, що досягається, є спосіб ви-
значення амонійного азоту, який включає переве-

(19) UA (11) 42530 (13) A

дення його в забарвлену сполуку обробкою аналізованої проби сумішшю розчинів тетраїодомеркуріату калію з концентрацією (0,05-0,2 М), у перерахунок на ртуть(II), та гідроксиду калію (натрію) з концентрацією (2-8 М), у перерахунок на гідроксид, взятих у об'ємах, які визначаються наступними співвідношеннями

$$V_{\text{Hg}} = 0,001 \cdot V_0 / C_{\text{Hg}} - 0,002 \cdot V_0 / C_{\text{Hg}},$$

$$V_{\text{OH}} = 0,08 \cdot V_0 / C_{\text{OH}} - 100 \cdot V_{\text{Hg}} \cdot C_{\text{Hg}} / C_{\text{OH}},$$

де

V_{Hg} - об'єм розчину тетраїодомеркуріату калію, см³,

V_{OH} - об'єм розчину гідроксиду калію або натрію, см³,

V_0 - об'єм мірної колби, в якій проводиться визначення, см³,

C_{Hg} - молярна концентрація тетраїодомеркуріату калію, М,

C_{OH} - молярна концентрація гідроксиду калію або натрію, М,

причому суміш розчинів готують безпосередньо перед введенням в пробу, а оптичну густину вимірюють при двох значеннях довжини хвилі [4]

Спосіб реалізується таким чином. Як фотометричний реагент використовують суміш розчину I - тетраїодомеркуріату калію з концентрацією $C_{\text{Hg}} = (0,05-0,2)$ М, у перерахунок на ртуть (II), і розчину II - гідроксиду калію або натрію з концентрацією $C_{\text{OH}} = (2-8)$ М, у перерахунок на гідроксид. Розчин I готують розчиненням у воді наважок препаратів йодиду ртуті(II) і йодиду калію, взятих у молярному співвідношенні 1:2. Для визначення амонійного азоту у мірну колбу місткістю 25-50 см³ вносять розраховані у відповідності з вказаними співвідношеннями об'єми розчинів I і II, додають при перемішуванні аналізовану пробу, дистильовану воду до мітки і через 10 хв вимірюють оптичну густину розчину при 440 нм (A_1) і при 600 нм (A_2). Розраховують різницю величин оптичної густини ($A_1 - A_2$) і по ній за градуювальним графіком визначають концентрацію амонійного азоту в пробі. При аналізі води, що містить солі кальцію та магнію, до проби попередньо додають розчин тартрату калію-натрію.

Спосіб дозволяє визначати концентрацію амонійного азоту від 0,03 до 3 мг/дм³, у перерахунок на NH_4^+ , у пробах, які не містять гумінових кислот. Відносна похибка визначення становить (10-2)%.

Затрати часу на визначення складають 12-13 хв.

Для визначення концентрації амонійного азоту в модельному розчині, що містив 1,0 мг NH_4^+ /дм³ і 30 мг/дм³ фульвокислоти спочатку усували заважаючий вплив фульвокислоти відгонкою аміаку згідно з [3, с. 48-55]. Для відгонки аміаку брали 250 см³ аналізованої проби, зібраний конденсат доводили до об'єму 250 см³ дистильованою водою. Затрати часу на проведення попередньої пробопідготовки становили 120 хв.

Потім у мірну колбу місткістю 25 см³ вносили 0,25 см³ 0,1 М розчину тетраїодомеркуріату калію і 1 см³ 2 М розчину гідроксиду натрію і при перемішуванні додавали суміш із 20 см³ зібраного конденсату і 0,5 см³ 50%-ного розчину тартрату калію-натрію, об'єм доводили до мітки дистильованою

водою і через 10 хв вимірювали оптичну густину розчину при 440 нм (0,549) і при 600 нм (0,026). Розраховували різницю величин оптичної густини (0,523) і за градуювальним графіком визначали концентрацію амонійного азоту в пробі. Знайдено NH_4^+ 1,02 мг/дм³. Відносна похибка визначення становить 2%. Затрати часу на проведення визначення складають 140 хв.

Основним недоліком відомого способу визначення амонійного азоту в присутності гумусових речовин є великі затрати часу на його реалізацію, які пов'язані з проведенням попередньої пробопідготовки.

До недоліків способу відносяться також його трудомісткість і необхідність застосування додаткового устаткування.

В основу винаходу поставлена задача вдосконалення способу визначення амонійного азоту шляхом створення умов, що забезпечують пряме фотометричне визначення амонійного азоту у водах з високим вмістом гумусових речовин, і тим самим - досягнення технічного результату суттєве скорочення затрат часу на проведення визначення при достатньо високій чутливості, точності та простоті способу.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб визначення амонійного азоту, що включає переведення амонійного азоту в забарвлену сполуку обробкою аналізованої проби фотометричним реагентом - сумішшю розчинів тетраїодомеркуріату калію та гідроксиду калію (натрію) і вимірювання оптичної густини розчину, в якому, згідно з винаходом, руйнують утворену забарвлену сполуку до безбарвної і повторно вимірюють оптичну густину розчину, при цьому як руйнуючий реагент використовують тіогліколеву кислоту в кількості (0,003-0,03) М.

Суть запропонованого способу полягає в тому, що спочатку амонійний азот переводять у забарвлений комплекс з ртуттю(II), а потім його руйнують (обезбарвлюють) введенням у розчин хімічної сполуки (руйнуючого реагенту), яка утворює більш стійкі, ніж амонійний азот, комплекси з ртуттю(II). При цьому руйнуючий реагент не взаємодіє з компонентами фону, тобто не змінює величини оптичної густини розчину, обумовленої гумусовими речовинами, що і дозволяє проводити пряме визначення амонійного азоту в присутності гумусових речовин.

Авторами була досліджена можливість використання як руйнуючого реагенту різних речовин: тіоглікової кислоти, тіосульфату, тіосечовини, йодиду та ацетону. Показано, що хоча тіосульфат, йодид та ацетон і руйнують утворену забарвлену сполуку амонійного азоту з фотометричним реагентом до безбарвної сполуки, але як руйнуючий реагент їх не можна використовувати. Так, в присутності компонентів, що містяться в природних поверхневих водах, реакції з йодидом та ацетоном проходять повільно і неповністю, а тіосульфат реагує також з присутніми домішками і змінює оптичну густину фону. Тіосечовина руйнує забарвлену сполуку амонійного азоту, але в даних умовах рН розчину утворюється також забарвлена сполука тіосечовинного комплексу ртуті(II), що призводить до різкого збільшення відносної похибки визначення. І тільки тіогліколева кислота руйнує утворену

забарвлену сполуку амонійного азоту з фотометричним реагентом до безбарвної сполуки, не змінюючи при цьому величини оптичної густини розчину, обумовленої присутніми гумусовими речовинами. Про це свідчать проведені досліді (I-II)

I - $\Phi K + \Phi P = A_1(0,140) + TГK = A_2(0,140)$,

II - $\Phi K + NH_4^+ + \Phi P = A_1(0,347) + TГK = A_2(0,140)$,

III - $H_2O + NH_4^+ + \Phi P = A_1(0,209) + TГK = A_2(0,002)$,

де

ΦK - розчин фульвокислот з концентрацією 30 мг/дм^3 ,

ΦP - розчин фотометричного реагенту (суміш розчинів $0,001 \text{ M K}_2\text{HgI}_4 + 0,08 \text{ M NaOH}$),

NH_4^+ - розчин амонійного азоту з концентрацією $0,4 \text{ мг/дм}^3$,

$TГK$ - розчин тьогліколевої кислоти з концентрацією $0,005 \text{ M}$,

A_1 - оптична густина розчину ($\lambda = 440 \text{ нм}$, $l = 5 \text{ см}$) до введення $TГK$,

A_2 - оптична густина розчину ($\lambda = 440 \text{ нм}$, $l = 5 \text{ см}$) після введення $TГK$.

Розраховують різницю $A_1 - A_2$ і по ній знаходять концентрацію амонійного азоту за градуювальним графіком. Як видно з наведених даних, різниця $A_1 - A_2$ для розчину, який не містить амонійного азоту, дорівнює 0 (дослід I), а для розчинів з амонійним азотом вона однакова ($0,207$) як у відсутності фульвокислот (дослід III), так і в їх присутності (дослід II), що переконливо свідчить про можливість прямого фотометричного визначення амонійного азоту в розчині, що містить гумусові речовини.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що пропонується, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - скорочення затрат часу на визначення амонійного азоту (приблизно в 10 разів) у водах з високим вмістом гумусових (20 мг/дм^3) та фульвокислот (80 мг/дм^3) при достатньо високій чутливості (діапазон визначуваних концентрацій $0,1 - 3,0 \text{ мг } NH_4^+/\text{дм}^3$), високій точності (відносна похибка визначення в указаному діапазоні концентрацій становить $(10 - 2)\%$) та простоті реалізації способу (відсутня пробопідготовка).

Спосіб реалізується таким чином. Як фотометричний реагент використовують суміш розчину I - тетраїодомеркуріату калію з концентрацією $C_{Hg} = (0,05 - 0,2) \text{ M}$, у перерахунку на ртуть(II), і розчину II - гідроксиду калію або натрію з концентрацією $C_{OH} = (2 - 8) \text{ M}$, у перерахунку на гідроксид.

Для визначення амонійного азоту в мірну колбу місткістю $25 - 50 \text{ см}^3$ вносять розраховані об'єми розчинів I і II, додають при перемішуванні суміш розчинів аналізованої проби та тартрату калію-натрію (для маскування йонів кальцію та магнію), дистильовану воду до мітки і через 10 хв вимірюють оптичну густина розчину при 440 нм (A_1) і, не виймаючи кювету, вносять до розчину ($0,003 - 0,03$) M тьогліколевої кислоти. Для цього беруть ($0,05 - 0,15$) см^3 розчину тьогліколевої кислоти з концентрацією $(1,5 - 5,0) \text{ M}$. Суміш перемішують скляною паличкою і через 10 хв повторно вимірюють оптичну густина розчину (A_2). Розраховують різницю величин оптичної густини ($A_1 - A_2$) і по ній за

градуювальним графіком визначають концентрацію амонійного азоту в пробі.

Характеристика реагентів і приладів

Ртуть(II) йодид, ТУ 6-09-02-374-85, х ч

Калію йодид, ГОСТ 4232-74, х ч

Натрію гідроксид, ГОСТ 4328-77, х ч

Калій-натрій виннокислий 4-водний, ГОСТ 5845-79, ч д а

Тьогліколева кислота, ТУ 609-3339-66, ч д а

Препарати гумусових та фульвокислот виділені з води р. Дніпро згідно з рекомендаціями [5, с. 370-374] і очищені від домішок аміаку відгонкою з розчину при $\text{pH } 10$ під вакуумом при температурі $30 - 40^\circ\text{C}$.

Вода дистильована, ГОСТ 6700-72, очищена від домішок аміаку перегонкою з $0,01 \text{ M}$ сірчаною кислотою.

Спектрофотометр СФ-16, ТУ 25-04 ОПБ 533 319-73

Приклади реалізації способу за винаходом

Приклад 1. Визначення концентрації амонійного азоту в модельному розчині, що містить $1 \text{ мг } NH_4^+/\text{дм}^3$ і 30 мг/дм^3 фульвокислот.

Для цього в мірну колбу місткістю 25 см^3 вносять $0,25 \text{ см}^3$ $0,1 \text{ M}$ розчину тетраїодомеркуріату калію ($C_{Hg} = 0,1 \text{ M}$) і 1 см^3 2 M розчину гідроксиду натрію ($C_{OH} = 2 \text{ M}$). Додають при перемішуванні суміш, що складається з 20 см^3 розчину хлориду амонію з концентрацією $1,25 \text{ мг } NH_4^+/\text{см}^3$, $0,5 \text{ см}^3$ 50% -ного розчину тартрату калію-натрію і $2,5 \text{ см}^3$ розчину фульвокислот з концентрацією $0,30 \text{ г/дм}^3$, доводять об'єм розчину водою до мітки, перемішують і через 10 хв вимірюють оптичну густина при 440 нм в кюветі з товщиною шару 5 см ($A_1 = 0,802$). Не виймаючи кювету, до розчину додають $0,1 \text{ см}^3$ 2 M розчину тьогліколевої кислоти, суміш перемішують скляною паличкою і через 1 хв повторно вимірюють оптичну густина розчину ($A_2 = 0,253$). Різниця ($A_1 - A_2$) = $0,549$. Знайдено NH_4^+ $1,02 \text{ мг/дм}^3$. Відносна похибка визначення становить 2% (табл. 1, приклад 4). Затрати часу складають 14 хв.

Приклад 2. Визначення вмісту амонійного азоту в природній воді - річкова вода (Дніпро) з калієвостістю 54° .

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1. Але замість модельного розчину беруть суміш із 20 см^3 річкової води і $0,5 \text{ см}^3$ 50% -ного розчину тартрату калію-натрію. $A_1 = 0,073$, $A_2 = 0,003$. $A_1 - A_2 = 0,070$. Знайдено NH_4^+ $0,150 \text{ мг/дм}^3$. Затрати часу - 15 хв.

Для підтвердження правильності одержаного результату провели також визначення амонійного азоту відомим способом [4]. Для усунення заважаючого впливу гумусових речовин проводили відгонку аміаку з подальшим його визначенням у зібраному конденсаті. Знайдено NH_4^+ $0,145 \text{ мг/дм}^3$. Затрати часу на проведення визначення - 150 хв.

Таким чином, одержані обома способами результати аналізу є близькими (відносна похибка - 3%), що є свідченням високої точності запропонованого способу. При цьому затрати часу на визначення амонійного азоту за винаходом значно ме-

нші, ніж за відомим способом (приблизно в 10 разів)

Аналогічно описаному прикладу 1 були проведені досліді по визначенню амонійного азоту в широкому діапазоні його концентрацій в присутності фульвокислот (30 мг/дм^3) з використанням тіогліколевої кислоти, кількість якої знаходиться як в запропонованому інтервалі, так і за його межами

Встановлено, що запропонований інтервал концентрацій тіогліколевої кислоти вибраний з умов, які забезпечують високу точність визначення амонійного азоту в усьому діапазоні його концентрацій у розчині ($0,1-3,0 \text{ мг NH}_4^+/\text{дм}^3$) (табл. 1, приклади 1-7)

При позамежному зменшенні кількості тіогліколевої кислоти в розчині руйнування утвореної забарвленої сполуки амонійного азоту з фотометричним реагентом відбувається неповністю, а це призводить до різкого збільшення відносної похибки визначення (табл. 1, приклад 8)

При позамежному збільшенні кількості тіогліколевої кислоти величина оптичної густини розчину, яка обумовлена поглинанням світла гумусовими речовинами, уже не залишається постійною величиною, як це має місце в запропонованому діапазоні. При цьому вона зменшується, що обумовлено зменшенням величини рН розчину, а це призводить до різкого збільшення відносної похибки визначення (табл. 1, приклади 9-11)

У табл. 2 наведені дані, які характеризують чутливість, точність, затрати часу на проведення визначення амонійного азоту в присутності різної кі-

лькості гумусових речовин, яка може бути в природних водах, за винаходом та за відомим способом, для порівняння

Як видно з наведених даних табл. 2, реалізація запропонованого способу забезпечує значне скорочення затрат часу (приблизно в 10 разів у порівнянні з відомим способом) на визначення амонійного азоту ($0,1-3,0 \text{ мг NH}_4^+/\text{дм}^3$) в присутності гумусових речовин природних вод (до 20 мг/дм^3 гумінових та 80 мг/дм^3 фульвокислот). При цьому запропонований спосіб не поступається перед відомим способом чутливістю та точністю визначення амонійного азоту. Його експресність та простота є суттєвими перевагами при проведенні моніторингу забруднення водних об'єктів

Джерела інформації

- 1 Новиков Ю В, Ласточкина К О, Болдина З Н. Методы исследования качества воды водоемов - Москва Медицина, 1990 - С 74-77
- 2 Васильев Л А, Санина Н Л, Силаева Л В // Химия и технология воды - 1987 - Т 9, 36 - С 526-528
- 3 Руководство по методам исследования качества вод Гидрохимия Радиология - Киев ТВ і МС, 1995 - Т 1 - С 48-55
- 4 Патент України за заявкою № 2000031402, дата подання 10.03.2000
- 5 Корнилович Б Ю, Масько А Н, Пшинко Г Н, Спасенова Л Н / Радиохимия - 1997 - Т 39, № 4 - С 370-374

Таблиця 1

Умови реалізації способу $C_{\text{H}_2\text{O}}=0,1 \text{ М}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}=0,25 \text{ см}^3$, $C_{\text{OH}}=2 \text{ М}$, $V_{\text{OH}}=1 \text{ см}^3$, $n=5$

№ пп	Введено NH_4^+ , мг/дм^3	Концентрація тіогліколевої кислоти, М	Знайдено NH_4^+ , мг/дм^3	Відносна похибка, %
За винаходом				
1	0,4	0,003	0,388	3
2	0,4	0,015	0,415	4
3	0,4	0,03	0,392	2
4	1,0	0,008	1,02	2
5	0,1	0,01	0,106	6
6	0,15	0,02	0,145	3
7	3,0	0,01	2,94	2
Позамежні значення				
8	0,4	0,002	0,292	27
9	0,4	0,035	0,448	12
10	0,4	0,04	0,480	20
11	0,1	0,04	0,16	60

Таблиця 2

Умови реалізації способу $C_{\text{H}_2\text{O}}=0,1 \text{ М}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}=0,25 \text{ см}^3$, $C_{\text{OH}}=2 \text{ М}$, $V_{\text{OH}}=1 \text{ см}^3$, кількість тіогліколевої кислоти=0,008 М, $n=5$

№ пп	Введено, мг/дм ³		Відносна похибка визначення різних концент- рацій амонійного азоту (NH ₄ ⁺ мг/дм ³), %			Затрати часу, хв
	Фульвокислот	Гумінових кислот	0,1	0,4	3,0	
За винаходом						
1	-	-	5	3	2	14-15
2	15	-	7	3	2	14-15
3	30	-	8	3	2	14-15

Продовження таблиці 2

№ пп	Введено, мг/дм ³		Відносна похибка визначення різних концентрацій амонійного азоту (NH_4^+ мг/дм ³), %			Затрати часу, хв
	Фульвокислот	Гумінових кислот	0,1	0,4	3,0	
4	55	-	9	4	2	14-15
5	80	-	10	4	2	14-15
6	-	20	7	4	2	14-15
Відомим способом [4] після попередньої відгонки аміаку						
7	15	-	10	4	2	140-150
8	80	-	10	4	2	140-150

ДП "Український інститут промислової власності" (Укрпатент)
Україна, 01133, Київ-133, бульв. Лесі Українки, 26
(044) 295-81-42, 295-61-97

Підписано до друку _____ 2002 р. Формат 60x84 1/8
Обсяг _____ обл.-вид арк. Тираж 50 прим. Зам _____

УкрІНТЕІ, 03680, Київ-39 МСП, вул. Горького, 180
(044) 268-25-22
