



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77592 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 21/47
G01N 21/78 (2006.01)
G01N 30/00
C01B 11/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРХЛОРАТУ

1

(21) а200505958
(22) 17.06.2005
(24) 15.12.2006
(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.
(72) Гончарук Владислав Володимирович, Кушевська Ніна Федорівна, Зуй Олег Вікторович, Доленко Світлана Олександрівна, Кочетков Сергій Вікторович
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ
(56) SU 710917, А1, 25.01.80

2

Украинский химический журнал. - 1974. - Т.40, №5. - С.528-533

(57) Спосіб визначення перхлорату, що включає одержання іонного асоціату перхлорату з катіонним барвником кристалічним фіолетовим та подальшу екстракцію іонного асоціату органічним розчинником, який відрізняється тим, що як органічний розчинник беруть бензол, іонний асоціат з екстракту концентрують на мембранному нітроцелюлозному фільтрі, а перхлорат визначають методом спектроскопії дифузного відбиття.

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, у наукових дослідженнях.

Відомий спосіб визначення перхлорату, суть якого полягає в утворенні іонного асоціату перхлорату з катіонним барвником варіаміновим 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; Гусакова 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 25 см³ вносять 4 см³ 1·10⁻³ моль/дм³ розчину варіамінового синього, 2 см³ 1·10⁻¹ моль/дм³ розчину персульфату амонію, додають 0-1 см³ стандартного розчину перхлорату натрію (100 мкг/см³ перхлорату) і доводять до мітки ацетатно-аміачним буферним розчином з рН

3,0. Екстракцію проводять порцією нітробензолу в 10 см³. Після розшарування водної та органічної фаз органічний екстракт фотометрують на фотоелектроколориметрі при 610 нм в 1 см кюветі відносно нітробензольного екстракту контрольного досліджу. За градуювальним графіком визначають концентрацію перхлорату в пробі. Нижня межа визначення - 40 мкг/дм³ перхлорату. Час аналізу 10-15 хвилин. Визначенню заважають 500-кратні надлишки нітрат-іону, будь-які надлишки роданід-, перренат-, нітрит- та йодид-іонів.

Таким чином, як основні недоліки способу [1] можна відзначити високу нижню межу визначення та недостатню селективність.

Відомий також фотометричний спосіб визначення перхлорату у водах, що базується на утворенні в розчині іонного асоціату перхлорату з катіонним барвником діамантовим зеленим, екстракції отриманого іонного асоціату бензолом і фотометруванні інтенсивності забарвлення одержаного бензольного екстракту [Пилипенко А.Т., Гагал Р.К. // Український хімічний журнал. - 1974. - Т. 40, № 5. - С. 530, табл. 3, рядок 2] [2].

Відомий спосіб [2] реалізується наступним чином. В мірну колбу на 25 см³ вносять 15 см³ 1·10⁻³ моль/дм діамантового зеленого, додають 10 см³ модельного розчину, що містить 12-800 мкг/дм³

(13) C2

(11) 77592

(19) UA

перхлорату, перемішують, переносять в ділильну воронку об'ємом 100 см^3 , і екстрагують п'ять хвилин 10 см^3 бензолу. Після розшарування водної та органічної фаз екстракт фотометрують на лабораторному фотоелектроколориметрі ФЕК-56 М при довжині хвилі 619 нм в кюветі довжиною 1 см . По графіку залежності світлопоглинання бензольного екстракту від концентрації перхлорату визначають концентрацію перхлорату в пробі; Нижня межа визначення - 12 мкг/дм^3 перхлорату. Час аналізу 7-10 хвилин.

В матеріалах [2] не відображена селективність способу. Відомо, що основними аніонними компонентами природних вод є хлорид, сульфат, гідрокарбонат, нітрат та йодид. Тому нами вивчено вплив цих компонентів на визначення перхлорату. Як встановлено нами, визначенню перхлорату способом [2] заважають 10000-кратні надлишки карбонатів та сульфатів, 1000-кратні надлишки хлоридів, 4-х кратні надлишки нітратів та йодиди в кількостях менших за перхлорати.

Таким чином, недоліками способу [2] є його недостатньо низька нижня межа визначення і невисока селективність по відношенню до нітрат- та йодид-іонів при визначенні перхлорату.

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 [2, табл. 3, рядок 1] [3]. Спосіб використовують для визначення перхлорату у модельних водних розчинах.

Спосіб [3] реалізується наступним чином. В мірну колбу на 25 см^3 вносять $2,0\text{ см}^3$ $1\cdot 10^{-3}$ моль/дм³ кристалічного фіолетового, додають 20 см^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 10 см^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 595 нм відносно хлорбензольного екстракту контрольного досліду. За градувальним графіком визначають концентрацію перхлорату в пробі. Нижня межа визначення 11 мкг/дм^3 перхлорату. Час аналізу 40 хвилин.

В матеріалах [3] не відображена селективність способу. Як нами встановлено, визначенню перхлорату заважають 10000-кратні надлишки карбонатів та сульфатів, 1000-кратні надлишки хлоридів, нітрати у рівних з перхлоратом кількостях, а йодид-іони заважають у кількостях, в 10 разів менших за перхлорати.

Таким чином, основними недоліками відомого способу [3] є досить висока нижня межа визначення і незначна по відношенню до нітратів та йодидів селективність, що не дозволяє надійно проводити аналіз ґрунтових та поверхневих вод. Крім того, даний спосіб характеризується значними витратами часу (40 хв.).

В основу винаходу поставлено завдання розробити фотометричний спосіб визначення перхлорату, що базується на одержанні неводного екстракту іонного асоціату перхлорату з катіонним барвником кристалічним фіолетовим, в якому одержання бензольного екстракту іонного асоціату, проведення концентрування зазначеного іонного асоціату на поверхні нітроцелюлозного мембранного фільтру та визначення перхлорату методом спектрофотометрії дифузного відбиття забезпечило б суттєве зниження нижньої межі визначення перхлорату в ґрунтових та поверхневих водах, підвищення селективності відносно основних заважаючих супутніх іонів природних вод (нітрати, йодиди) та скорочення затрат часу.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб визначення перхлорату, що включає одержання іонного асоціату перхлорату з кристалічним фіолетовим та подальшу його екстракцію органічним розчинником, в якому, згідно з винаходом, як органічний розчинник використовують бензол, іонний асоціат з екстракту концентрують на мембранному нітроцелюлозному фільтрі і перхлорат визначають методом спектроскопії дифузного відбиття.

Відмінними ознаками запропонованого способу визначення перхлорату є екстракція іонного асоціату перхлорату з кристалічним фіолетовим бензолом, прийом концентрування зазначеного іонного асоціату з органічного екстракту на мембранному нітроцелюлозному фільтрі та реєстрація аналітичного сигналу методом спектроскопії дифузного відбиття.

Концентрування іонного асоціату з бензольного екстракту забезпечує утворення яскраво забарвленого тонкого шару на мембранному нітроцелюлозному фільтрі, що значно збільшує коефіцієнт концентрування самого перхлорату. Це, в свою чергу, забезпечує високочутливе детектування методом спектроскопії дифузного відбиття. В результаті значно знижується нижня межа визначення перхлорату - до $0,5\text{ мкг/дм}^3$ перхлорату, що в 20 разів менше, ніж в [3]. Як нами встановлено, одержаний результат досягається при використанні тільки нітроцелюлозного мембранного фільтру. При цьому слід відзначити, що зазначені операції запропонованого способу, поперше, сприяють суттєвому відокремленню заважаючих речовин від бензольного екстракту, що підвищує селективність визначення перхлорату, а по-друге, не потребують значного часу на реалізацію, що призводить до скорочення тривалості аналізу (5-7 хвилин).

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 $0,5\text{ мкг/дм}^3$ перхлорату, підвищення селективності (визначенню не заважають 100-кратні надлишки нітрату та 10-кратні надлишки йодиду) та скорочення витрат часу на аналіз (5-7 хвилин) при визначенні перхлорату в ґрунтових та поверхневих водах.

Спосіб реалізується наступним чином.

Аналізували модельні розчини та поверхневі і ґрунтові води, що містять перхлорат-іони ($0,5\text{-}10$

мкг/дм³). В ділильну воронку вносять барвник кристалічний фіолетовий, аліквоту аналізованої води і органічний розчинник бензол. Здійснюють екстракцію перхлорату у вигляді іонного асоціату з кристалічним фіолетовим. Після розшарування водної і органічної фаз бензольний екстракт фільтрують через нітроцелюлозний мембранний фільтр за допомогою воронки Бюхнера і водоструменевого насоса. Вимірюють інтенсивність дифузного відбиття фільтру на приладі Spekol-11 при довжині хвилі 610 нм. Порівнюють одержану інтенсивність дифузного відбиття з градувальним графіком, одержаним за таких же умов для проб дистильованої води з відомим вмістом перхлорату (0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 мкг/дм³ перхлорату).

Спосіб, що заявляється можна реалізувати в польових умовах. Для цього проводять всі операції, як вказано вище, аж до розшарування водної і органічної фаз. Концентрування перхлорату у вигляді іонного асоціату на мембранному фільтрі здійснюють за допомогою шприца з насадкою-фільтроутримувачем. Порівнюють забарвлення одержаного концентрату 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 (0,5 мкг/дм³) при тривалості аналізу 5-7 хвилин. Визначенню не заважають 100-кратні надлишки нітрату та 10-кратні надлишки йодиду.

Характеристика реагентів і приладів/

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

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

- Бензол, ГОСТ 5955-75, ч.д.а.

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

- Фільтри мембранні нітроцелюлозні типу АА виробництва корпорації Millipore.

- Вода дистильована, ГОСТ 6700-72.

Приклади реалізації способу за винаходом.

Приклад 1. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить 0,5 мкг/дм³ перхлорату.

Для цього до 100 см³ модельного розчину додають 20 см³ 1·10⁻³ моль/дм³ розчину кристалічного фіолетового, перемішують, переносять в ділильну воронку об'ємом 250 дм³ і додають 20 см³ бензолу. Ділильну воронку закривають і екстрагують перхлорат протягом 2 хвилин. Після розшарування водної і органічної фаз бензольний екстракт фільтрують через нітроцелюлозний мембранний фільтр, наприклад, з розміром пор 0,8 мкм. Вимірюють інтенсивність дифузного відбиття забарвленого фільтру на приладі "Spekol-11".

Вміст перхлорату у модельному розчині визначають по градувальному графіку. В аналізованому розчині знайдено 0,54±0,05 мкг/дм³ перхлорату (n=5; P=0,95), точність 9,1%. Затрати часу на аналіз складають 5 хвилин.

Слід відзначити, що аналізом цього ж модельного розчину відомим способом [3] перхлорат не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Приклад 2. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить 5 мкг/дм³ перхлорату.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, але в модельний розчин вводять 5 мкг/дм³ перхлорату.

В аналізованому розчині знайдено 5,0±0,1 мкг/дм³ перхлорату (n=5; P=0,95), відносна похибка визначення становить 2,4%. Затрати часу на аналіз складають 5 хвилин.

При визначенні перхлорату у цьому ж розчині відомим способом [3] перхлорат не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Приклад 3. Визначення концентрації перхлорату в модельному розчині, що містить 10 мкг/дм³ перхлорату.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, але в модельний розчин вводять 10 мкг/дм³ перхлорату.

В аналізованому розчині знайдено 10,0±0,3 мкг/дм³ перхлорату (n=5; P=0,95), відносна похибка визначення становить 3,0%. Затрати часу на аналіз складають 5 хвилин.

При визначенні перхлорату у цьому ж розчині відомим способом [3], знайдено 10,0±1,5 мкг/дм³ перхлорату, відносна похибка визначення становить 15%. Затрати часу на проведення визначення способом [3] - 42 хвилини.

Приклад 4. Визначення вмісту перхлорату у річковій воді.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1.

В річковій воді виявлено 0,62±0,06 мкг/дм³ перхлорату (n=5; P=0,95), відносна похибка визначення становить 9,7%. Затрати часу на аналіз складають 5 хвилин.

При визначенні перхлорату у цій же воді відомим способом [3] перхлорат не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Приклад 5. Визначення вмісту перхлорату у річковій воді, в яку додано 5 мкг/дм³ перхлорату.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, за винятком того, що до річкової води додають 5 мкг/дм³ перхлорату.

Знайдено 5,60±0,24 мкг/дм³ перхлорату, відносна похибка визначення становить 4,2%. Затрати часу - 6 хвилин.

Слід відзначити, що аналізом цієї ж води відомим способом [3] перхлорату не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Приклад 6. Визначення вмісту перхлорату в ґрунтовій воді.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини реагентів, що і в прикладі 1.

Знайдено 1,7±0,1 мкг/дм³ перхлорату, відносна похибка визначення становить 7,0%. Затрати часу на проведення визначення - 6 хвилин.

Слід відзначити, що аналізом цієї ж води відомим способом [3] перхлорату не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Приклад 7. Визначення вмісту перхлорату у ґрунтовій воді, в яку додано 5 мкг/дм³ перхлорату.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини, що і в прикладі 1, за винятком того, що до ґрунтової води додають 5 мкг/дм³ перхлорату.

Знайдено 6,8±0,2 мкг/дм³ перхлорату, відносна похибка визначення становить 3,1%. Затрати часу - 6 хвилин.

Слід відзначити, що аналізом цієї ж води відомим способом [3] перхлорату не виявлено через недостатню чутливість способу [3].

Таблиця 1

Приклад №	Тип води	Введено перхлоратів, мкг/дм ³	Знайдено перхлорату, мкг/л	Відносна похибка визначення, %
1	Модельні розчини	0,5	0,54±0,05	9,1
2		5,0	5,01±0,12	2,4
3		10,0	10,0±0,30	3,0
4	Річкова вода	0	0,62±0,06	9,7
5		5,0	5,61±0,16	2,9
6	Ґрунтова вода	0	1,73±0,10	5,9
7		5,0	6,80±0,20	2,9

(n=5; P=0,95)

Дані, одержані за прикладами 1-7, наведені в таблиці 1. З розглянутих прикладів 1-7 видно, що через високу нижню межу визначення відомого способу [3], у порівнянні із заявлюваним, перхлорат у прикладах 1, 2, 4-7 не виявлений; способом [3] перхлорат виявлений лише в модельному розчині з високим вмістом перхлорату (приклад 3). При цьому затрати часу на визначення перхлорату за винаходом суттєво менші, ніж за відомим способом.

Для визначення селективності способу, що заявляється, були проведені досліді по впливу основних аніонів річкових і ґрунтових вод на

правильність визначення перхлорату. Дані представлені в таблиці 2, приклади 1-13.

Правильність визначення являє собою ступінь близькості між отриманим результатом та істинним значенням, яка обумовлена в основному систематичною похибкою. Систематична похибка є різницею між математично очікуваним та істинним значенням. Систематична похибка, віднесена до істинного значення, є відносною систематичною похибкою, яка може виражатися у відсотках. Причому чим менший відсоток відносної систематичної похибки, тим правильність визначення вища [Журнал аналитической химии. - 1998. - Т. 53, № 9. - с. 999-1008] [4].

Таблиця 2

Приклад №	Введено аніонів, мг/дм ³	Введено перхлоратів, мкг/дм ³	Знайдено перхлорату, мкг/дм ³	Відносна систематична похибка, %
1	SO ₄ ²⁻ 1000	5,0	5,03±0,13	0,6
2			5,70±0,14	14,0
3	HCO ₃ ⁻ 1000	5,0	4,97±0,11	0,6
4			5,55±0,13	11,0
5	Cl ⁻ 500	5,0	4,95±0,12	1,0
6			5,32±0,14	6,4
7			6,03±0,16	20,6
8	NO ₃ ⁻ 250	5,0	5,08±0,13	1,6
9			5,13±0,12	2,6
10			7,31±0,22	46,2
11	I ⁻ 10	5,0	5,05±0,14	1,0
12			5,14±0,15	2,8
13			6,40±0,19	28

(n=5; P=0,95)

За даними таблиці 1 точність визначення 5 мкг/дм³ перхлорату в модельному розчині (приклад 2) становить 2,4%. Заважаючий аніон не впливає на визначення перхлорату, якщо відносна

систематична похибка визначення перхлорату не перевищує 2,4%. Таким чином, дані таблиці 2 показують, що визначенню перхлорату не заважають великі надміри сульфат-, гідрокарбонат- та хлорид

іонів (відносна систематична похибка визначення перхлорату не перевищує 2,4%), а при 100-кратному надлишку нітрату та 10-кратному надлишку йодиду починає проявлятися вплив вказаних іонів на правильність визначення перхлорату (відносна систематична похибка визначення перхлорату перевищує 2,4%).

Таким чином, запропонований спосіб характеризується досить високою селективністю,

що значно перевищує селективність відомого способу [3].

Переваги запропонованого способу визначення перхлорату відносно відомого способу [3] відображені в таблиці 3, де представлені порівняльні дані по нижній межі визначення, по селективності і тривалості аналізу.

Таблиця 3

Запропонований спосіб			Спосіб [3]		
Межа визначення, мкг/дм ³	Заважаючі кратні кількості іонів	Час аналізу, хв.	Межа визначення, мг/дм ³	Заважаючі кратні кількості іонів	Час аналізу, хв.
0,5	NO ₃ ⁻ : 100 I ⁻ : 10	5-6	11	NO ₃ ⁻ : 1,0 I ⁻ : 0,1	45-50

Як видно з таблиці 3, реалізація запропонованого способу забезпечує:

1) нижню межу визначення перхлорату на рівні 0,5 мкг/дм³, що значно нижче (в 20 разів) межі визначення за способом [3].

2) підвищення селективності, що характеризується збільшенням кратності надлишків йодиду і нітрату по відношенню до перхлорату, які не заважають його визначенню, в 100 разів.

3) значне зменшення тривалості аналізу з 45-50 хвилин до 5-6 хвилин, тобто в 8-9 разів.

Слід відмітити, що:

1. Запропонований спосіб забезпечує високу точність визначення перхлорату (2,4-9,1%) в широкому діапазоні концентрацій (0,5-10 мкг/дм³) при визначенні в річкових і ґрунтових водах.

2. Достойнством заявлюваного способу є зниження трудомісткості за рахунок використання простого устаткування (шприц), яке 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.

3. Завдяки низькій нижній межі визначення перхлорату і достатньо високій селективності спосіб може бути застосований без зміни умов проведення визначення для аналізу вод, що є дуже відмінними за складом макро- та мікрокомпонентів, без концентрування цих вод.

4. Спосіб простий і може виконуватися лаборантами.

5. Спосіб може використовуватися в польових умовах.