



УКРАЇНА

(19) UA (11) 64597 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 21/47
G01N 30/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ СИЛІЦІУ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

(21) 2003076515
(22) 11.07.2003
(24) 25.04.2008
(46) 25.04.2008, Бюл. № 8, 2008 р.
(72) ЗУЙ ОЛЕГ ВІКТОРОВИЧ, UA, ДОЛЕНКО
СВІТЛАНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ
АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA
(56) SU 1575111, 30.06.1990
SU 1357841, 07.12.1987
RU 2157523, 10.10.2000
US 3729263, 24.04.1973
CN 1090045, 27.07.1994
(57) 1. Спосіб визначення силіцію у водному
середовищі, що включає одержання невідновленої
силіцієво-молібденової гетерополікислоти,

2

введення аскорбінової кислоти, катіонної
поверхнево-активної речовини, фільтрування,
промивання водою та визначення концентрації
силіцію, який **відрізняється** тим, що в розчин
невідновленої силіцієво-молібденової
гетерополікислоти вводять катіонну поверхнево-
активну речовину, отриману суспензію
фільтрують, фільтр промивають водою,
обробляють підкисленим розчином аскорбінової
кислоти, одержаний концентрат витримують,
промивають водою і концентрацію силіцію
визначають шляхом вимірювання інтенсивності
дифузного відбиття відновленого при витримці
концентрату.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що
концентрат витримують протягом 9-15 хвилин.

Винахід відноситься до аналітичної хімії,
зокрема, до визначення силіцію у водних розчинах
методом спектроскопії дифузного відбиття, і може
бути використаний в аналізі вод особливої чистоти
в електронній технології, конденсату пари
електростанцій, в контролі процесів
водоочищення, у наукових дослідженнях.

Відомий фотометричний спосіб визначення
силіцію у водах, що базується на послідовному
утворенні невідновленої силіцієво-молібденової
гетерополікислоти (ГПК), відновленої силіцієво-
молібденової ГПК (силіцієво-молібденової сині) та
йонного асоціату силіцієво-молібденової сині з
катіонною поверхнево-активною речовиною
(КПАР), фільтруванні отриманої суспензії через
мембранний фільтр з утворенням забарвленого
концентрату на фільтрі, розчиненні концентрату
разом з фільтром в диметилформаміді та
фотометруванні інтенсивності забарвлення
отриманого розчину [Kasahara I., Terai R., Murai Y.,
Hata N., Taguchi S., Goto K. // Analytical Chemistry. -
1987. - V.59. - P.787-789] [1].

Відомий спосіб реалізується таким чином. В
колбу вносять 50см³ аналізованої води, що містить
1,4-140мкг Si /дм³, 2,0см³ розчину ацетатного
буфера з рН 4,2 та 2,0см³ 0,82М розчину
молібдату амонію. Відставляють на 15 хвилин і

далі додають 10см³ розчину відновника (суміш
тетрахлориду олова, оксалатної кислоти та
аскорбінової кислоти). Через 20 хвилин розвитку
синього забарвлення у розчин вводять 1см³
1,3x10⁻²М розчину додецилтриметиламоній
броміду, перемішують і фільтрують розчин через
мембранний фільтр. Фільтр промивають 10см³
води, розчиняють його в 5см³ диметилформаміду і
вимірюють світлопоглинання одержаного розчину
при 740нм. По графіку залежності
світлопоглинання розчину від концентрації силіцію
визначають концентрацію силіцію у пробі.
Чутливість визначення -1,4мкг Si /дм³.

Недоліками способу [1] є його недостатня
чутливість, а також трудомісткість та потреба у
використанні токсичного органічного розчинника.

Найбільш близьким до винаходу за технічною
суттю і результатом, що досягається, є спосіб
визначення силіцію, суть якого полягає в утворенні
силіцієво-молібденової ГПК при додаванні в пробу
сірчаної кислоти і молібдату амонію, відновленні
силіцієво-молібденової ГПК до сині в розчині
аскорбіновою кислотою, введенні розчину КПАР,
фільтруванні отриманої суспензії через
мембранний фільтр з утворенням забарвленого
концентрату на фільтрі та вимірюванні
інтенсивності дифузного відбиття цього

(13) C2

(11) 64597

(19) UA

концентрату [А.С. №1575111 СССР, МКИ G 01 N 31/22. Способ фотометрического определения кремния в деионизованной воде / Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А., Соломина В.В. - Опубл. 30.06.90, Бюл. №24] [2]. Спосіб використовують для визначення силіцію у деіонізованій воді.

Спосіб [2] реалізується наступним чином. Беруть 200см^3 аналізованого розчину, що містить $0,5\text{--}10\text{мкг Si /дм}^3$, вводять у колбу, додають $3,0\text{см}^3$ $0,5\text{М}$ розчину сірчаної кислоти, $2,0\text{см}^3$ 5% розчину молібдату амонію і залишають на 10 хвилин для утворення невідновленої силіцієво-молібденової ГПК. Далі в розчин додають $8,0\text{см}^3$ $4,0\text{М}$ розчину сірчаної кислоти і $2,0\text{см}^3$ 4% розчину аскорбінової кислоти для відновлення силіцієво-молібденової ГПК (утворення сині). Через 10 хвилин в розчин сині вносять $0,5\text{см}^3$ $0,5\%$ розчину цетилпіридиній хлориду (або аналогічної КПАР). Отриману суспензію фільтрують під вакуумом через мембранний фільтр і фільтр промивають водою ($20\text{--}30\text{см}^3$). Вимірюють інтенсивність дифузного відбиття одержаного концентрату, що являє собою суміш молібдату КПАР з йонним асоціатом силіцієво-молібденової ГПК з КПАР [Пилипенко А.Т., Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Химия и технология воды. - 1990. - Т.12, №8. - С.723-726] [3]. Вміст силіцію визначають за градувальним графіком, використовуючи залежність інтенсивності дифузного відбиття концентратів від концентрації силіцію. Чутливість становить $0,5\text{мкг}$

Недоліком відомого способу [2] є недостатньо висока чутливість, особливо для аналізу вод високої чистоти, обумовлена присутністю у розчині надміру реагенту - молібдату амонію, який реагує з КПАР з утворенням нерозчинної солі. Остання реагує з аскорбіновою кислотою з утворенням сині і далі співсаджуються з йонним асоціатом силіцієво-молібденової ГПК з КПАР на поверхні фільтра при фільтруванні. Надмір молібдату, так само, як і йонний асоціат силіцієво-молібденової ГПК з КПАР, утворює синє забарвлення при відновленні аскорбіновою кислотою, що підвищує величину контрольного дослід (інтенсивність синього забарвлення за відсутності силіцію) і таким чином знижує чутливість визначення

В основу винаходу поставлене завдання вдосконалити спосіб визначення силіцію у водному середовищі, що ґрунтується на спектроскопії дифузного відбиття, шляхом сорбційного концентрування на фільтрі йонного асоціату невідновленої силіцієво-молібденової ГПК з КПАР з подальшим відновленням концентрату до сині безпосередньо на фільтрі, що забезпечило б підвищення чутливості.

Для вирішення поставленої задачі запропонований спосіб визначення силіцію у водному середовищі, що включає одержання невідновленої силіцієво-молібденової гетерополікислоти, введення аскорбінової кислоти, катіонної поверхнево-активної речовини, фільтрування, промивання водою і визначення концентрації силіцію, в якому, згідно з винаходом, в розчин невідновленої силіцієво-молібденової гетерополікислоти вводять розчин КПАР,

отриману суспензію фільтрують, фільтр промивають водою, поверхню фільтра обробляють підкисленим розчином аскорбінової кислоти, одержаний концентрат витримують, промивають водою і визначають концентрацію силіцію шляхом вимірювання інтенсивності дифузного відбиття відновленого при витримці концентрату; причому, концентрат витримують протягом 9-15 хвилин.

Нами показано, що концентрування отриманого йонного асоціату невідновленої силіцієво-молібденової ГПК з КПАР на паперовому фільтрі з наступним промиванням водою приводить до утворення твердої фази, що не містить надміру молібдату, яка при подальшій обробці підкисленим розчином аскорбінової кислоти утворює силіцієво-молібденову синь без домішки сині, обумовленої вільним молібдатом. Внаслідок цього чутливість визначення силіцію у воді підвищується до $0,3\text{мкг Si /дм}^3$.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - підвищення чутливості визначення силіцію до $0,3\text{мкг Si /дм}^3$.

Спосіб реалізується наступним чином. До 150см^3 аналізованої води, що містить $0,3\text{--}14\text{мкг Si /дм}^3$, додають $1,2\text{см}^3$ $1,0\text{М}$ розчину сірчаної кислоти і $0,1\text{М}$ розчин молібдату амонію до концентрації $(1,0\text{--}1,5)\times 10^{-3}$ М. Розчин перемішують і відсталяють на 15 хвилин для утворення невідновленої силіцієво-молібденової ГПК. Потім додають 1×10^{-3} М розчин цетилтриметиламоній броміду до концентрації $(1,8\text{--}2,2)\times 10^{-5}$ М, суміш перемішують і отриману суспензію фільтрують через паперовий фільтр. Концентрат промивають 10см^3 дистильованої води. На поверхню фільтра додають 1 краплину 4% розчину аскорбінової кислоти в $0,5\text{М}$ сірчаної кислоті і дають развинути синьому забарвленню протягом 9-15 хвилин, далі відновлений при вказаній витримці концентрат промивають 10см^3 дистильованої води. Вимірюють інтенсивність дифузного відбиття відновленого концентрату на приладі "Spekol-11" при довжині хвилі 640нм . Порівнюють інтенсивність дифузного відбиття відновленого концентрату з градувальним графіком, одержаним в таких же умовах для проб дистильованої води з відомим вмістом силіцію (0;

Характеристика реагентів і приладів

Амоній молібденовокислий, ГОСТ 3765-78, ч.д.а.

Сірчана кислота, ГОСТ 4204-77, х.ч.

Натрію гексафторосилікат, ТУ 6-09-1461-76, ч.д.а.

Цетилтриметиламоній бромід, ТУ 6-09-13-452-75, ч.

Аскорбінова кислота, фарм., ООО "Хімлаборреактив", м. Київ

Вода дистильована, ГОСТ 6700-72, очищена від домішок повторною перегонкою в сталевому дистилаторі.

Спектрофотометр "Spekol-11" (Німеччина) з приставкою для вимірювання інтенсивності дифузного відбиття.

Приклад 1. Визначення концентрації силіцію в модельному розчині, що містить $0,3 \text{ мкг Si /дм}^3$.

Для цього до 150 см^3 модельного розчину додають $1,2 \text{ см}^3$ розчину сірчаної кислоти концентрації $1,0 \text{ М}$ і $1,95 \text{ см}^3$ розчину молібдату амонію концентрації $0,1 \text{ М}$ (концентрація $1,3 \times 10^{-3} \text{ М}$ в аналізованому розчині), перемішують і відставляють на 15 хвилин. Далі додають $3,0 \text{ см}^3 1 \times 10^{-3} \text{ М}$ цетилтриметиламоній броміду (концентрація в аналізованому розчині становить $2,0 \times 10^{-5} \text{ М}$), перемішують і отриману суспензію фільтрують через паперовий фільтр. Концентрат промивають 10 см^3 дистильованої води. На поверхню фільтра додають 1 краплину 4% розчину аскорбінової кислоти в $0,5 \text{ М}$ сірчаній кислоті і дають розвинути синьому забарвленню протягом 9 хвилин, далі відновлений концентрат промивають 10 см^3 дистильованої води. Вимірюють інтенсивність дифузного відбиття відновленого концентрату на приладі "Spekol-11". Вміст силіцію у модельному розчині визначають за градувальним графіком. В аналізованому розчині знайдено $0,32 \pm 0,03 \text{ мкг Si /дм}^3$ ($n=5$; $P=0,95$, де n - кількість паралельних дослідів, P - довірна імовірність), відносна похибка визначення

Слід відзначити, що аналізом цього ж модельного розчину відомим методом [2] силіцію не виявлено через недостатню чутливість методу

Приклад 2. Визначення вмісту силіцію у дейонізованій воді електронної промисловості.

Проводять ті ж операції і використовують ті самі розчини сірчаної кислоти і молібдату, що і в прикладі 1. При цьому замість модельного розчину беруть 150 см^3 дейонізованої води електронної промисловості. Знайдено $0,94 \pm 0,08 \text{ мкг Si /дм}^3$ ($n=5$; $P=0,95$), відносна похибка визначення

становить 8,5% (таблиця 2, приклад 2). Аналіз цієї ж дейонізованої води відомим методом [2] дав результат $0,92 \pm 0,09 \text{ мкг Si /дм}^3$ ($n=5$; $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 9,8% (таблиця 2, приклад 7). Результати аналізу, одержані способом, що заявляється, і відомим способом [2], добре узгоджуються, що свідчить про їх правильність.

Приклад 3. Визначення вмісту силіцію у конденсаті пари теплової електростанції.

Проводять ті ж операції і використовують такі ж розчини сірчаної кислоти і молібдату, що і в прикладі 1. При цьому замість модельного розчину беруть 150 см^3 конденсату пари теплової електростанції. Знайдено $1,8 \pm 0,1 \text{ мкг Si /дм}^3$ ($n=5$; $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 5,5% (таблиця 2, приклад 3).

Аналіз цього ж конденсату пари відомим методом [2] дав результат $1,9 \pm 0,1 \text{ мкг Si /дм}^3$ ($n=5$; $P=0,95$), відносна похибка визначення становить 5,3% (таблиця 2, приклад 8). Результати аналізу, одержані способом, що заявляється, та відомим способом [2], добре узгоджуються, що свідчить про їх правильність.

Експериментально встановлені значення концентрацій молібдату - $(1,0-1,5) \times 10^{-3} \text{ М}$ та КПАР - $(1,8-2,2) \times 10^{-5} \text{ М}$ в аналізованому розчині, необхідні для створення оптимальних умов утворення ГПК та йонного асоціату відповідно. Наведені концентрації забезпечують кількісне осадження йонного асоціату невідновленої силіцієво-молібденової ГПК з КПАР і відсутність співосадження молібдату КПАР на фільтрі при визначенні силіцію в широкому інтервалі його концентрацій ($0,3-14 \text{ мкг Si /дм}^3$). Дані представлені в таблиці 1, приклади 1-18.

Таблиця 1

№п/п	Введено Si, мкг/дм ³	Знайдено Si, мкг/дм ³	Відносна похибка, %	Концентрація молібдату, М	Концент- рація КПАР, М	Час розвитку забарвлення на фільтрі, хв
За винаходом						
1	0,30	0,32	9,4	$1,3 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	9
2	1,2	1,3	8,3	" "	" "	" "
3	2,5	2,4	4,0	" "	" "	" "
4	5,0	5,2	4,0	" "	" "	" "
5	10,0	9,7	3,0	" "	" "	" "
6	14,0	14,4	2,9	" "	" "	" "
7	0,30	0,32	9,4	$1,0 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-4}$	12
8	1,2	1,1	8,3	" "	" "	" "
9	2,5	2,7	8,0	" "	" "	" "
10	5,0	4,7	6,0	" "	" "	" "
11	10,0	10,4	4,0	" "	" "	" "
12	14,0	13,5	3,6	" "	" "	" "

Продовження таблиці 1

№п/п	Введено Si, мкг/дм ³	Знайдено Si, мкг/дм ³	Відносна похибка, %	Концентрація молібдату, М	Концент- рація КПАР, М	Час розвитку забарвлення на фільтрі, хв
13	0,30	0,33	10,0	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-5}$	15
14	1,2	1,3	8,3	" "	" "	" "
15	2,5	2,7	8,0	" "	" "	" "
16	5,0	5,3	6,0	" "	" "	" "
17	10,0	10,5	5,0	" "	" "	" "
18	14,0	14,4	2,9	" "	" "	" "
Поза межні значення						
19	0,30	0	-	$1,4 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-5}$	7
20	1,2	0	-	" "	" "	" "
21	5,0	2,4	52	" "	" "	" "
22	14,0	7,1	49	" "	" "	" "
23	0,30	0,48	60	$1,3 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-5}$	18
24	1,2	1,7	42	" "	" "	" "
25	5,0	6,9	38	" "	" "	" "
26	14,0	17,6	26	" "	" "	" "

Примітка: n = 5; P = 0,95

Як впливає з даних таблиці 1, вибрані концентрації молібдату амонію та КПАР забезпечують високу чутливість і точність визначення силіцію в діапазоні 0,3-14мкг Si /дм³.

Суттєвою ознакою заявлюваного способу є час витримання (9-15 хвилин) одержаного на фільтрі концентрату, при якому досягається повне його відновлення (розвиток синього забарвлення), що при збереженні решти умов визначення забезпечує високу чутливість і стабільність результатів в діапазоні визначуваних концентрацій силіцію 0,3-14мкг Si /дм³ (таблиця 1, приклади 1-

При поза межному зниженні часу розвитку синьою забарвлення, що дорівнює, наприклад, 7 хвилинам, забарвлення розвивається не повністю, через це знижується чутливість визначення

силіцію, внаслідок чого силіцій не виявлений у модельних розчинах (приклади 19, 20 таблиці 1) і виявлені на 49-52% занижені концентрації силіцію порівняно з введеними концентраціями (приклади 21, 22 таблиці 1).

При поза межному підвищенні часу розвитку синього забарвлення, що дорівнює, наприклад, 18 хвилинам, створюються умови, при яких спостерігається надмірне посиніння концентрату, і внаслідок цього в модельних розчинах знаходять на 26-60% завищені концентрації силіцію (приклади 23-26 таблиці 1).

В таблиці 2 наведені порівняльні дані визначення силіцію при різній його концентрації запропонованим способом і відомим способом [2].

Таблиця 2

Аналізоване водне середовище	№ п/п	Запропонованим способом		№ п/п	Відомим способом	
		Знайдено Si, мкг/дм ³	Відносна похибка визначення, %		Знайден o Si, мкг/дм ³	Відносна похибка визначення, %
Модельний розчин (Приклад 1)	1	0,32±0,03	9,4	6	Не виявлен o	-
Дейонізована вода електронної промисловості (Приклад 2)	2	0,94±0,08	8,5	7	0,92±0,09	9,8
Конденсат пари електростанції (Приклад 3)	3	1,8±0,1	5,5	8	1,9±0,1	5,3
Модельний розчин з вмістом Si 10,0 мкг/дм ³	4	10,3±0,3	2,9	9	9,7±0,3	3,1
Модельний розчин з вмістом Si 14,0 мкг/дм ³	5	14,4±0,4	2,8	10	14,5±0,5	3,4

Примітка: n = 5; P = 0,95

Як видно з таблиці 2, реалізація запропонованого способу забезпечує високу точність (9,4-2,8%) визначення силіцію при його концентрації від 0,3мкг Si/дм³ (що відповідає чутливості способу) до 14мкг Si/дм³.

Перевага запропонованого способу визначення силіцію у водному середовищі порівняно з відомим способом [2] полягає в тому, що реалізація запропонованого способу забезпечує підвищення чутливості визначення

силіцію порівняно зі способом [2] з 0,5мкг Si/дм³ до 0,3мкг Si/дм³, тобто в 1,7 рази. Це дозволяє визначати силіцій у водах з дуже низьким його вмістом. Перевагою запропонованого способу також є використання для концентрування паперових фільтрів, дешевших і доступніших, ніж мембранні фільтри, що використовуються у способі [2], які разом з тим забезпечують ефективне концентрування силіцію.