



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 106914

(13) C2

(51) МПК

G01N 21/78 (2006.01)

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2012 13956	(72) Винахідник(и):	Демуцька Людмила Миколаївна (UA), Пшинко Галина Миколаївна (UA)
(22) Дата подання заявки:	07.12.2012	(73) Власник(и):	ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ ІМ. А.В. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, бул. Вернадського, 42, м. Київ-680, 03680 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	27.10.2014	(74) Представник:	Дроздович Сергій Васильович, реєстр. №7
(41) Публікація відомостей про заяву:	25.11.2013, Бюл.№ 22	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	Фотометрическое определение марганца в питьевой воде с использованием окисления до перманганата периодатом / Калиниченко И.Е., Демуцкая Л.Н. // Химия и технология воды.-2001. - Т.23, № 2. - С. 150-154 UA 58289 U; 11.04.2011 SU 1737333 A1; 30.05.1992 RU 2253864 C1; 10.06.2005 RU 2262102 C1; 10.10.2005 CN 10163944 A; 03.02.2010 UA 10382 A; 25.12.1996
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	27.10.2014, Бюл.№ 20		

(54) СПОСІБ ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ МАРГАНЦЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

(57) Реферат:

Винахід належить до фотометричних методів дослідження водних розчинів і може бути використаний для визначення марганцю в питних і природних водах, технологічних розчинах та в наукових випробуваннях. Задача, на вирішення якої направлений винахід - підвищення експресності і спрощення процедури визначення марганцю. Запропоновано спосіб фотометричного визначення марганцю у водному середовищі, який полягає у введенні в аналізовану пробу фотометричного реагенту - пероксидисульфату, підкисленні, упарюванні проби в 3-5 разів і вимірюванні оптичної густини двічі: перший раз – забарвленого розчину, а другий раз - після його знебарвлення пероксидом водню у кількості $(1,0-3,0) \cdot 10^{-2}$ М. Висока чутливість (0,01 мг Мп/дм³) і точність визначення (відносне стандартне відхилення результатів вимірювання марганцю в інтервалі 0,01-1,4 мг/дм³ змінюється від 0,1 до 0,02) досягаються протягом 20-22 хв.

UA 106914 C2

Винахід стосується фотометричних методів дослідження водних розчинів і може бути використаний для визначення марганцю в питних і природних водах, технологічних розчинах та в наукових випробуваннях.

Марганець є токсичною домішкою в питній воді. Його гранично допустима концентрація не повинна перевищувати $0,05 \text{ мг/дм}^3$ (ДСанПін 2.2.4-171-10. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною. Затверджено наказом МОЗ України 12.05.2010 № 400) [1]. У той же час концентрація марганцю в джерелах водопостачання, якими виступають підземні та поверхневі води, дуже часто перевищує нормативи в декілька разів. Так, за результатами аналізу води підземних свердловин та колодязів, проведених у період 2011-2012 років Науково-технічним центром випробування води Інституту колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського Національної Академії наук України, вміст марганцю в них дуже часто перевищує норматив у декілька разів, досягаючи $0,4 \text{ мг/дм}^3$. Тому при оцінці якості питної води обов'язковим є контроль вмісту марганцю.

Для визначення малих концентрацій марганцю у водах різного типу чільне місце займають фотометричні методи.

Так, відомий спосіб фотометричного визначення марганцю в питних, ґрунтових та поверхневих водах з формальдоксिमом (Унифицированные методы исследования качества вод. Методы химического анализа вод. Основные методы. - М.: СЭВ, 1987. - Т. 1, Ч. 1 - С. 472-476) [2]. Суть способу полягає в тому, що марганець в аналізованій пробі визначають за величиною інтенсивності забарвленого продукту реакції, утвореного марганцем з фотометричним реагентом (формальдоксिमом) у лужному середовищі. Чутливість визначення за способом складає $0,05 \text{ мг Мп/дм}^3$. Повнота виходу забарвленого продукту реакції залежить від часу її проведення й досягає максимуму через 35 хв. Але, якщо в пробі присутні домішки, що також набувають забарвлення в лужному середовищі або створюють каламуть у розчині, який фотометрується, то в цих випадках способом передбачені відповідні процедури усунення їх шкідливого впливу, а відтак тривалість проведення вимірювання значно зростає. Зважаючи на те, що більшість природних і питних вод містять гумінові та фульвокислоти (в лужному середовищі вони забарвлені), а також домішки заліза (воно створюватиме каламутність розчину), то у більшості випадків процедури усунення заважаючого впливу сторонніх компонентів не уникнути, як і не уникнути додаткових затрат часу.

Таким чином, суттєвими недоліками способу [2] є недостатньо висока чутливість, що не дозволяє надійно визначати марганець, якщо його концентрація в пробі є на рівні або нижчою, ніж гранично допустима ($0,05 \text{ мг Мп/дм}^3$ [1]), а також великі затрати часу і трудомісткість проведення визначення.

Підвищення чутливості фотометричного визначення марганцю досягається попереднім концентруванням його за допомогою осадження або випарювання проби (ГОСТ 4974-72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца) [3].

В основі відомого способу [3] лежить реакція каталітичного окислення марганцю(II) за допомогою пероксидисульфату калію у присутності нітрату срібла (каталізатора) в кислому середовищі при нагріванні до забарвленого в малиновий колір перманганату. На повноту виходу перманганату негативно впливають хлориди. Спосіб передбачає декілька варіантів усунення заважаючого впливу хлоридів: зв'язування їх в неактивну форму за допомогою сульфату ртуті(II) (високотоксичного реагенту); відокремлення марганцю від хлоридів шляхом співосадження його з гідроксидом магнію; видалення хлоридів випарюванням розчину з сірчаною кислотою досуха. Чутливість способу складає $0,01 \text{ мг Мп/дм}^3$, якщо об'єм аналізованої проби 500 см^3 .

Суттєвими недоліками способу [3] є трудомісткість і великі затрати часу в тих його варіантах, де не використовується сульфат ртуті(II). У варіанті з застосуванням солі ртуті хоча й скорочується тривалість визначення марганцю, проте знижується його чутливість. При цьому слід відмітити високу токсичність реагенту, який застосовується.

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, є спосіб визначення марганцю у питній воді (Калиниченко І.Е., Демуцкая Л.Н. // Химия и технология воды. - 2001. - Т.23, № 2. - С. 150-154) [4]. Відомий спосіб базується на реакції некаталітичного окислення марганцю(II) в забарвлений перманганат за допомогою періодату. Спосіб передбачає проведення попередньої пробопідготовки для видалення з розчину органічних домішок і хлоридів, а також концентрування марганцю. З цією метою вносять пероксидисульфат та сірчану кислоту й випарюють розчин майже досуха - до появи парів сірчаної кислоти.

Відомий спосіб [4] реалізується наступним чином. Аналізовану пробу води об'ємом 50 см^3 вносять у стакан, добавляють 1 см^3 $8,75 \text{ М}$ розчину сірчаної кислоти, $2,5 \text{ см}^3$ $0,15 \text{ М}$ розчину

пероксидисульфату калію і випарюють на електричній плитці у витяжній шафі до парів сірчаної кислоти. Після цього нагрівання припиняють, додають 2,5 см³ дистильованої води, по 1 см³ розчинів азотної кислоти (6,25 М) та фосфорної (2,5 М) і вносять фотометричний реагент: 50±1 мг періодату калію. Вміст стакану нагрівають при перемішуванні до початку кипіння, переносять у пробірку, відкалібровану на об'єм 5 см³, поміщують пробірку в киплячу водяну баню й витримують 10 хв. Розчин охолоджують, додають дистильовану воду до мітки і вимірюють оптичну густину в кюветі з товщиною шару 5 см при трьох довжинах хвиль: 450 нм (A₁), 525 нм (A₂) та 600 нм (A₃). Розраховують величину $\Delta A = A_2 - 0,5A_1 - 0,5A_3$ і по градувальному графіку знаходять вміст марганцю в пробі. При побудові градувального графіка поступають так само, як і при визначенні марганцю. Додаткове вимірювання значень оптичної густини A₁ та A₃ необхідно проводити для врахування поглинання світла домішками завислих речовин у воді.

Спосіб характеризується високою чутливістю (0,01 мг Mn/дм³) і точністю (відносне стандартне відхилення (S_r) результатів вимірювання марганцю в інтервалі 0,01-0,7 мг/дм³ змінюється від 0,09 до 0,02).

Основними недоліками способу [4] є великі затрати часу (70-80 хв), значна трудомісткість реалізації, необхідність відповідного лабораторного устаткування (витяжна шафа).

В основу винаходу поставлена задача розробити простий фотометричний спосіб визначення марганцю у водному середовищі шляхом створення ефективних умов як для утворення забарвленого продукту реакції, так і для вимірювання аналітичного сигналу за допомогою хімічного диференціювання величини оптичної густини, і тим самим - досягти технічного результату: підвищення експресності й спрощення процедури визначення марганцю з застосуванням екологічно безпечних реагентів при збереженні високої чутливості.

Для вирішення поставленої задачі запропоновано спосіб визначення марганцю у водному середовищі, що включає введення в аналізовану пробу фотометричного реагенту, підкислення, упарювання і вимірювання оптичної густини забарвленого розчину, у якому, згідно з винаходом, як фотометричний реагент беруть пероксидисульфат, а оптичну густину аналізованої проби вимірюють двічі: перший раз - забарвленого розчину, потім розчин знебарвлюють пероксидом водню у кількості $(1,0-3,0) \cdot 10^{-2}$ М і повторно вимірюють оптичну густину, причому, пробу упарюють у 3-5 разів.

Суть запропонованого способу полягає в наступному. При взаємодії фотометричного реагенту (пероксидисульфату) з марганцем(II) за відсутності каталізатора продуктом окисно-відновної реакції є забарвлений у коричневий колір малорозчинний у воді гідрат двооксиду марганцю(IV), який при низьких концентраціях не випадає в осад, а утворює колоїдний розчин, придатний для фотометрування. При цьому умови утворення забарвленого продукту реакції є одночасно і оптимальними умовами окислювального розкладу домішок гумінових та фульвокислот, які, як правило, містяться в природних та водопровідних водах і заважають фотометричному визначенню марганцю власним забарвленням. Таким чином, відпадає необхідність у проведенні попередньої пробогідготовки, що сприяє скороченню тривалості й трудомісткості реалізації способу. Після вимірювання оптичної густини розчину забарвлену сполуку руйнують (знебарвлюють) безпосередньо в фотометричній кюветі розчином пероксиду водню і повторно вимірюють оптичну густину. При цьому пероксид водню, взаємодіючи з марганцем(IV) і відновлюючи його до марганцю(II), не взаємодіє з іншими компонентами аналізованої проби, а тому не змінює величини оптичної густини розчину, зумовленої присутніми в ній забарвленими домішками (наприклад, заліза(III)), завислими речовинами, випадково забрудненими стінками фотометричної кювети, що забезпечує високу чутливість і точність визначення.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення технічного результату, який забезпечується винаходом - експресне (20-22 хв) визначення марганцю у водних розчинах з високою чутливістю (діапазон визначуваних концентрацій 0,01-1,4 мг Mn/дм³), точністю (відносне стандартне відхилення (S_r) результатів вимірювання марганцю в інтервалі 0,01-1,4 мг/дм³ змінюється від 0,1 до 0,02) та простотою реалізації.

Спосіб реалізується наступним чином

У стакан місткістю 50 см³ вносять 20 см³ досліджуваної проби або її менший об'єм, доведений до 20 см³ дистильованою водою, вносять $(1,0-3,0) \cdot 10^{-3}$ М пероксидисульфату. Як пероксидисульфат використовують пероксидисульфат калію, або пероксидисульфат натрію, або пероксидисульфат амонію. Створюють рН проби 2-2,5 і випарюють на електроплитці до зменшення об'єму до 6-5 см³, тобто в 3-5 разів. Розчин охолоджують, кількісно переносять у пробірку, відкалібровану на об'єм 10 см³, вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі в кюветі з товщиною шару 2 см при 440 нм (A₁) і, не виймаючи кювету, вносять до розчину (0,01-

0,03) М пероксиду водню. Для цього беруть (0,05-0,06) см³ розчину пероксиду водню з концентрацією (2,0-5,0) М. Суміш перемішують скляною паличкою і через 1-2 хв повторно вимірюють оптичну густину розчину (А). Розраховують різницю величин оптичної густини ($\Delta A = A_1 - A'_1$) і по ній за градувальним графіком визначають концентрацію марганцю в пробі. Для побудови градувального графіка готують серію стандартних розчинів MnCl₂ і проводять ті ж операції та використовують ті самі розчини реагентів, як і при визначенні марганцю в пробі.

Характеристика реагентів і приладів:

марганцю хлорид 4-водний, ГОСТ 4217-77, чда;

калію пероксидисульфат, ГОСТ 4146-74, чда;

натрію пероксидисульфат, ТУ 6-09-2869-78, чда;

амонію пероксидисульфат, ГОСТ 20478-75, чда;

сірчана кислота, ГОСТ 4204-77, хч;

пероксид водню, ГОСТ 10929-76, чда;

вода дистильована, ГОСТ 6709-72;

спектрофотометр СФ-16, ТУ 25-04 (ОПБ 533.319)-73;

pH метр pH-150.

Приклади виконання за винаходом

Приклад 1. Визначення концентрації марганцю в модельному розчині, що містив 0,1 мг Mn/дм³

У стакан місткістю 50 см³ вносили 3,65 см³ 1·10⁻⁵ М розчину MnCl₂, доводили об'єм проби до 20 см³ дистильованою водою, вносили 0,5 см³ 0,05 М K₂S₂O₈, що відповідало концентрації 1,2·10⁻³ М. Розчин підкислювали до pH 2, нагрівали до кипіння й кип'ятили до зменшення об'єму приблизно до 5 см³, тобто в 4 рази. Розчин охолоджували, переносили в пробірку, відкалібровану на об'єм 10 см³, вимірювали оптичну густину в кюветі з товщиною шару 2 см на спектрофотометрі СФ-16 при 440 нм ($A_1=0,060$) і, не виймаючи кювету, вносили 0,05 см³ 3,0 М H₂O₂, що відповідало концентрації пероксиду водню 0,015 М. Суміш перемішували скляною паличкою і через 1 хв повторно вимірювали оптичну густину розчину ($A'_1=0,004$). Розраховували $\Delta A=0,060-0,004=0,056$. Знайдено 0,098 Mn/дм³. Відносна похибка визначення становить 2 %, а відносне стандартне відхилення (S_r) дорівнює 0,04 (табл. 1, приклад 4, табл. 2, приклад 2). Затрати часу - 20 хв.

Було також проведено визначення марганцю відомим способом [4]. Знайдено 0,098 Mn/дм³. Відносна похибка визначення становить 2 %. Затрати часу - 70 хв.

Приклад 2. Визначення концентрації марганцю у водопровідній воді

У стакан місткістю 50 см³ вносили 20 см³ аналізованої проби, додавали 1,0 см³ 0,05 М K₂S₂O₈, що відповідало концентрації 2,4·10⁻³ М. Розчин підкислювали до pH 2,2, нагрівали до кипіння й кип'ятили до зменшення об'єму приблизно до 5 см³, тобто в 4 рази. Розчин охолоджували, переносили в пробірку, відкалібровану на об'єм 10 см³, вимірювали оптичну густину в кюветі з товщиною шару 2 см на спектрофотометрі СФ-16 при 440 нм ($A_1=0,023$) і, не виймаючи кювету, вносили 0,06 см³ 5,0 М H₂O₂, що відповідало концентрації пероксиду водню 0,03 М. Суміш перемішували скляною паличкою і через 2 хв повторно вимірювали оптичну густину розчину ($A'_1=0,003$). Розраховували $\Delta A=0,023-0,003=0,020$. Знайдено 0,035 Mn/дм³, $S_r=0,08$ (табл. 2, приклад 4). Затрати часу - 21 хв.

Було також проведено визначення марганцю відомим способом [4]. Знайдено 0,037 Mn/дм³, $S_r=0,06$ (табл. 2, приклад 4). Затрати часу - 80 хв.

Таким чином, одержані результати за винаходом і відомим способом практично співпадають, що підтверджує правильність визначення марганцю заявленим способом.

Аналогічно описаному прикладові 1 були проведені досліді по визначенню марганцю в широкому діапазоні його концентрацій з використанням розчинів пероксиду водню з концентраціями, які знаходяться як в заявлених діапазонах, так і за їх межами, а також розчинів пероксидисульфату різної природи та інших реагентів, передбачених умовами реалізації способу.

Встановлено, що заявлені концентрації реагентів, ступінь упарювання проби та вихідне pH розчину забезпечують як максимальний вихід забарвленого продукту реакції, так і повне його знебарвлення за короткий проміжок часу. Все це дозволяє визначати марганець з високою чутливістю, точністю й експресністю (табл. 1, приклади 1-9).

Поза межне зменшення ступеню упарювання проби, наприклад в 2 рази, але при збереженні всіх інших параметрів способу, не забезпечує повного виходу забарвленого продукту реакції, що призводить до різкого збільшення відносної похибки визначення (табл. 1, приклад 10).

Відносна похибка визначення марганцю різко зростає і при позамежному збільшенні ступеню упарювання проби, наприклад в 6 разів, внаслідок часткового розчинення утвореної забарвленої сполуки (табл. 1, приклад 11).

При позамежному зменшенні кількості пероксиду водню в розчині руйнування утворених забарвлених сполук марганцю до безбарвних відбувається неповністю, а це призводить до різкого збільшення відносної похибки визначення (табл. 1, приклади 12-13).

Верхня гранична межа концентрації пероксиду водню обумовлена її доцільністю. Позамежне збільшення кількості пероксиду водню не впливає на точність визначення (табл. 1, приклад 14).

У табл. 2 наведені дані, які характеризують чутливість і точність результатів визначення марганцю заявленим способом як в модельних розчинах, так і в реальних зразках, що містять сторонні речовини компоненти природних і питних вод. У табл. 2 також наведені дані, отримані нами за відомим способом [4].

Дані, представлені в табл. 1, 2, наглядно показують переваги способу, що заявляється, над відомим [4], які полягають у наступному:

- в експресності визначення марганцю в широкому діапазоні його концентрацій в питних, природних водах. Тривалість визначення скорочується з (70-80) хв до (20-22) хв, тобто в 3-4 рази;

- у спрощенні процедури визначення за рахунок відсутності трудомісткої попередньої пробопідготовки, зменшення кількості необхідних реагентів. При цьому реагенти, що застосовуються, є екологічно безпечними.

Висока чутливість, експресність, простота реалізації способу, що заявляється, дозволять широко застосовувати останній для екологічного моніторингу, контролю ефективності нових матеріалів та технологій водопідготовки, спрямованих на видалення домішок марганцю з води.

Таблиця 1

№п/п	Умови проведення визначення					Показники			
	Упарювання, в рази	Пероксидисульфат		H ₂ O ₂ , введено, М·10 ⁻²	pH проби	Mn, мг/дм ³		Відносна похибка, %	Тривалість визна- чення, хв
		природа	введено, М·10 ⁻³			Введено;	Знайдено		
За винаходом									
1	3	K ₂ S ₂ O ₈	1	1	2,0	0,01	0,011	10	20
2	4	K ₂ S ₂ O ₈	3	2	2,2	0,01	0,009	10	21
3	5	K ₂ S ₂ O ₈	2	3	2,5	0,01	0,009	10	22
4	4	K ₂ S ₂ O ₈	1	2	2,0	0,1	0,098	2	20
5	4	K ₂ S ₂ O ₈	1	2	2,0	0,3	0,29	3	21
6	4	K ₂ S ₂ O ₈	2	3	2,0	0,3	0,31	3	20
7	4	Na ₂ S ₂ O ₈	3	2	2,0	0,3	0,29	3	21
8	5	K ₂ S ₂ O ₈	3	3	2,0	0,5	0,49	2	22
9	3	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	2	2	2,5	0,5	0,51	2	20
Позамежні									
10	2	K ₂ S ₂ O ₈	2	2	2,0	0,3	0,20	33	15
11	6	K ₂ S ₂ O ₈	2	2	2,0	0,3	0,24	20	22
12	4	K ₂ S ₂ O ₈	2	0,5	2,0	0,3	0,20	33	21
13	4	K ₂ S ₂ O ₈	2	0,2	2,0	0,3	0,12	60	20
14	4	K ₂ S ₂ O ₈	2	3,5	2,0	0,3	0,29	3	20

Таблиця 2

Результати визначення марганцю
в водних розчинах за винаходом (А) і способом [4] (Б) (n=5, P=0,95)

№ п/п	Зразок води	Ж	Fe	ПО	Введено Mn, мг/дм ³	Знайдено Mn (А)		Знайдено Mn (Б)	
						мг/дм ³	S _r	мг/дм ³	S _r
1	Модельний розчин				0,01	0,010±0,001	од	-	-
2	Модельний розчин				0,1	0,098±0,003	0,04	-	-
3	Модельний розчин				1,4	1,38±0,03	0,02	-	-
4	Водопровідна	4,3	0,18	5,8	-	0,035±0,003	0,08	0,037±0,003	0,06
5	Колодязна	2,8	0,072	2,1	-	0,148±0,009	0,05	0,133±0,007	0,03
6	Свердловина I	1,0	0,011	2,7	-	0,031±0,003	0,08	0,029±0,002	0,07
7	II	2,3	2,6	2,6	-	0,210±0,008	0,05	0,230±0,005	0,05
8	III	3,4	0,50	4,7	-	0,062±0,004	0,05	0,082±0,005	0,04
9	IV	5,4	1,5	4,1	-	0,070±0,004	0,09	-	-
10	IV				0,11	0,171±0,004	0,08	-	-
11	V	8,7	0,018	1,8	-	<0,01		-	-
12	V				0,08	0,078±0,003	0,04	-	-
13	VI ^{*)}	6,5	0,86	3,2	-	0,339±0,011	0,03	-	-
14	VI ^{**)}				-	0,337±0,011	0,03	-	-

Примітка. Ж - жорсткість води, мг-екв/дм³; Fe - концентрація заліза у воді, мг/дм³; ПО - показник перманганатної окислюваності води, мг О/дм³; *) об'єм аліквотної проби - 20 см³; **) об'єм аліквотної проби - 10 см³ і доведений до 20 см³ дистильованою водою.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 1. Спосіб фотометричного визначення марганцю у водному середовищі, що включає введення в аналізовану пробу фотометричного реагенту, підкислення, упарювання і вимірювання оптичної густини забарвленого розчину, який **відрізняється** тим, що як фотометричний реагент беруть пероксидисульфат, а оптичну густину аналізованої проби вимірюють двічі: перший раз - забарвленого розчину, потім розчин знебарвлюють і повторно вимірюють оптичну густину,
- 10 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що пробу упарюють в 3-5 разів.
3. Спосіб за п. 1 або 2, який **відрізняється** тим, що розчин знебарвлюють пероксидом водню у кількості (1,0-3,0)·10⁻² М.

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601