



УКРАЇНА

(19) UA (11) 84073 (13) C2

(51) МПК (2006)

G01N 21/47

G01N 21/78 (2006.01)

G01N 30/00

C01B 11/00

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

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ПЕРХЛОРАТУ

1

2

(21) а200613086

(22) 11.12.2006

(24) 10.09.2008

(46) 10.09.2008, Бюл.№ 17, 2008 р.

(72) ХИМЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA,  
ЕКСПЕРІАНДОВА ЛЮДМИЛА ПЕТРІВНА, UA,  
БЛАНК АВРАМ БОРИСОВИЧ, UA, ГОНЧАРУК  
ВЛАДИСЛАВ ВОЛОДИМИРОВИЧ, UA, КУЩЕВСЬ-  
КА НІНА ФЕДОРІВНА, UA, ДОЛЕНКО СВІТЛАНА  
ОЛЕКСАНДРІВНА, UA(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ  
ІМ. АВ. ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-  
МІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA, ДЕРЖАВНА НАУКОВА  
УСТАНОВА НАУКОВО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ КОМ-  
ПЛЕКС "ІНСТИТУТ МОНОКРИСТАЛІВ" НАЦІОНА-  
ЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, UA

(56) SU 75862, 30.06.1949

SU 710917, 25.01.1980

SU 1179197 A, 15.09.1985

SU 1388775 A1, 15.04.1988

SU 1163246 A, 23.06.1985

US 3207584, 21.09.1965

US 2005/0284816 A1, 29.12.2005

US 2006/0144786 A1, 06.07.2006

(57) Спосіб визначення перхлорату, що включає  
утворення в аналізованому розчині йонного  
асоціату перхлорату з барвником тіоніном, який  
**відрізняється** тим, що отриманий йонний асоціат  
вилучають з аналізованого розчину сорбцією на  
таблетці з пінополіуретану, а потім вимірюють  
спектр дифузного відбиття забарвленої таблетки  
або візуально порівнюють забарвлення цієї табле-  
тки зі стандартною колірною шкалою та  
визначають концентрацію перхлорату в розчині.

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме, до кількісного спектрометричного визначення перхлоратів, які входять до складу ракетного палива й вибухових речовин і є небезпечним забруднювачем навколишнього середовища. Перхлорати потрапляють у поверхневі води, накопичуються в рослинах і, опиняючись у організмі людини, можуть порушувати гормональний баланс у щитовидній залозі, замінюючи собою життєво необхідний йод (йодиди) [Purnendu K. Dasgupta - INTAS-2006. Abstracts. Vol.1. P. 161] [1]. Тому завдання оперативного визначення малих кількостей перхлоратів в об'єктах навколишнього середовища є актуальною.

Винахід може бути використаний для екологічного моніторингу природних і стічних вод.

Відомі гравіметричні способи визначення перхлоратів у водних розчинах, що полягають у переведенні перхлорату в нерозчинну форму. Один з цих способів заснований на осадженні перхлоратів хлоридом тетрафенілпарсонію [Smith G.M., Willard H. - Ind. Engnd Chem. analyt. Edn. 1939. V. 11. P.

186] [2]. Повнота осадження перхлоратів з розчину у вигляді осаду  $\text{Phen}_4\text{AsCl}$  залежить від співвідношення  $\text{Phen}_4\text{AsCl} : \text{ClO}_4$ . Перхлорат осаджується на 98.8% при співвідношенні компонентів  $> 2:1$  і  $< 5:1$  з 0.006 М розчину перхлорату в 0.8 М розчині HCl. Хлорат і бромід не заважають осадженню, якщо домішка цих іонів не перевищує 0.4%. Осад  $\text{Phen}_4\text{AsCl}$  відфільтровують, а потім висушують при 110°C у сушильний шафі до постійної маси і зважують.

Недоліками даного методу є:

- необхідність постійно підтримувати співвідношення компонентів  $\text{Phen}_4\text{AsCl} : \text{ClO}_4$  на рівні  $> 2:1$  і  $< 5:1$ , що є складним завданням при дослідженні проб з невідомою кількістю перхлорату, тому що при аналізі проби зі змістом перхлорату, що виходить за межі зазначених співвідношень, відбувається неповне осадження перхлорату, і результати отримуються або занижені або завищені.

- можливість визначення тільки великих кількостей перхлоратів (десятки мг).

(13) C2

(11) 84073

(19) UA

Хлорид 2,4,6-трифенилпиридилія (ТФП) також використовується для осадження перхлоратів [Chadwick T.C. - *Analyt. Chem.* 1973. V. 45. P. 985] [3]. 2%-ний розчин ТФП утворює в 0.2 М розчині НСІ осад з йодидом, тіоціанатом, нітратом, перхлоратом, перманганатом, біхроматом, гексаціаноферритом (II), а також з хлоридними комплексами цинку, свинцю, кадмію, олова (II), платини (IV) і золота (III). Осади не утворюються із фторидом, бромідом, йодатом, хлоратом, сульфатом, оксалатом і хлоридним комплексом заліза (III). Осад після реакції відфільтровують, а потім висушують при 110°C у сушильній шафі до постійної маси й зважують. Недоліками даного методу є:

- низька селективність ТФП по відношенню до перхлоратів-іонів;
- можливість визначення тільки великих кількостей перхлоратів (> 40мг)

Існує титриметричний спосіб визначення перхлоратів [Aravamudan G., Krishnam V. - *Talanta*. 1966. V. 13. P. 519] [4]. Перхлорат відновлюють сульфатом заліза (II) у сильноокислому середовищі (додавання сірчаної кислоти) при нагріванні до 150-155°C протягом 15хв. Після охолодження й розведення розчину водою залізо(II), що не прореагувало, відтитровують розчином перманганату калію. Недоліком цього методу є неможливість визначення мікрокількостей (слідових кількостей) перхлорату: можливо визначення перхлоратів лише на рівні десятків мг/л.

Гравіметричний і титриметричний способи розраховані на великі вмісти перхлоратів і не можуть бути використані для контролю якості поверхневих й стічних вод.

Більш чутливими є електрохімічні способи визначення перхлоратів: потенціометричне титрування та використання іоноселективних (аніоноселективних) електродів [Никольский Б.П., Матерова Е.А. "Ионоселективные электроды" - Л.: Химия, 1980. - 240с.] [5]. Потенціометричне титрування використовується для аналізу суміші азотної й хлорної кислот [Денисова Н.И., Голубева А.А. *Журн. аналит. химии*. 1972. Т. 27. С. 1221] [6]. Послідовне титрування проводять розчином гідроксиду калію в середовищі метилетилкетон - метанол (1:1) зі скляним індикаторним електродом і каломельним електродом порівняння. Відносна похибка такого визначення - менш 1%.

Аніоноселективні (перхлорат-селективні) електроди, отримані на основі солей амінів і четвертинних амонієвих основ, що є рідкими іонообмінниками, можуть використовуватися для визначення перхлорат-іонів в інтервалі концентрацій  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  моль/л при рН=4-11. В якості рідкого іонообмінника також використовується комплекс заліза (III) з похідними 1,10-фенантроліна. Однак концентрацію перхлорат-іонів не можна визначити цими методами в присутності іонів  $MnO_4^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $SCN^-$ . Таким чином, перевагами електрохімічних методів є простота, досить висока точність і швидкість аналізу. Крім того, іоноселективні електроди не впливають на досліджуваний розчин. До недоліків варто віднести те, що перхлорат-селективний електрод не може бути використаний

у присутності  $MnO_4^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $SCN^-$ , які можуть знаходитися в стічних водах.

Ще більш чутливими є способи визначення перхлоратів у вигляді їх іонних асоціатів з катіонними барвниками.

Відомий екстракційно-спектрофотометричний метод визначення перхлоратів з метиленовим блакитним [Boltz D.F., Holland WJ. - In: *Colorimetric Determination of Non-metals* (Ed. D.F. Boltz). New-York, Interscience. 1958. P. 176] [7], що полягає в екстракції хлороформом іонного асоціату перхлорату із зазначеним барвником. У ділильну лійку містк. 100мл поміщають приблизно 50мл досліджуваного розчину, що містить до 5мкг перхлорату, і доводять рН розчину лугом або сірчаною кислотою до 6-7. Якщо потрібно, розчин розбавляють водою до 50мл. Додають 1мл 1.6%-ного розчину метиленового блакитного, збовтують й іонний асоціат, що утворюється, екстрагують три рази хлороформом порціями по 3мл. Екстракти зливають у мірний циліндр містк. 10мл, розбавляють хлороформом до 10мл, перемішують і вимірюють світлопоглинання розчину при довжині хвилі  $\lambda=655nm$ . Вміст перхлорату знаходять за допомогою попередньо побудованого градувального графіку. Градувальний графік будують у координатах: А (світлопоглинання) - С (концентрація перхлорату) шляхом виміру А модельних розчинів з відомими введеними кількостями перхлорату відносно холостої проби, що не містить перхлорат.

Але цей метод характеризується невисокою селективністю (заважають порівнянні кількості  $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $I_2$ ,  $IO_4^-$  та ін.), а також великим світлопоглинанням розчину порівняння в холостому досліді, що негативно впливає на чутливість визначення.

Найбільш близьким аналогом до запропонованого способу за технічною суттю і результатом, що досягається є екстракційно-спектрофотометричний спосіб визначення перхлоратів у вигляді його іонного асоціату з барвником тіоніном [Пурреза Н., Заввар Мусави Х. - *Журн. аналит. химии*. 2005. Т. 60, №9. С. 921-923.] [8]. Розчин тіоніну ( $4ml \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ ), 2мл форміатного буферного розчину (рН ~3) та необхідну кількість перхлорату поміщають у мірну колбу містк. 25мл і розбавляють водою до мітки. Цей розчин поміщають у ділильну лійку містк. 100мл і додають 5мл метилізобутилкетону. Суміш струшують 3хв. і залишають до розшарування. Потім фазу метилізобутилкетону переносять у кювету й вимірюють світлопоглинання на спектрофотометрі (Perkin-Elmer 550S) при довжині хвилі  $\lambda=603nm$  відносно екстракту контрольного досліді, який приготувано аналогічно, але із заміною перхлорату на воду.

Цей спосіб відрізняється селективністю, але так само, як і попередній спосіб, вимагає використання органічного розчинника й стаціонарного лабораторного обладнання для вимірювання світлопоглинання екстракту.

В основу винаходу поставлене завдання розробити простий, чутливий і селективний спосіб визначення перхлоратів, що дозволяв би робити екологічний контроль в "польових" умовах без використання токсичних реагентів.

Рішення зазначеного завдання досягається тим, що в екстракційно-спектрофотометричному способі визначення перхлоратів, що заснований на утворенні іонного асоціату перхлорату з тіоніном, замість екстракції роблять сорбцію отриманого іонного асоціату на таблетці пінополіуретану (ППУ), а потім вимірюють дифузне відбиття таблетки ППУ на приставці спектрофотометра СФ-2000 Біо відносно таблетки порівняння у холостому досліді. У другому варіанті способу, що пропонується, візуально порівнюють забарвлення таблетки зі стандартною шкалою, що становить колірний ряд (по зростанню або убутанню забарвлення), нанесений на папір, у якому кожному забарвленню відповідає визначена концентрація перхлорату. В цьому варіанті способу вдається уникнути використання стаціонарного лабораторного устаткування й проводити визначення перхлорату в польових умовах.

Відповідно до пропонованого способу в розчин, що аналізують, поміщений у мірну колбу містк. 25мл, вводять розчин тіоніну (4мл  $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ), 2мл форміатного буферного розчину (рН  $\sim 3$ ) і розбавляють водою до мітки. Цей розчин переводять у склянку містк. 50мл, туди ж поміщають таблетку ППУ марки 22-3.0 діаметром 16мм і товщиною 5мм. Вміст склянки перемішують на магнітній мішалці протягом 60хв. Потім таблетку витягують із розчину, віджимають, видаляють залишок розчину фільтрувальним папіром і залишають на повітрі до остаточного висихання.

Таблетку вставляють у пробоутримувач приставки для вимірювання спектрів дифузного відбиття, визначають значення коефіцієнту дифузного відбиття при довжині хвилі  $\lambda = 612 \text{nm}$  і далі визначають концентрацію перхлоратів за допомогою попередньо побудованого градуального графіка.

Іншим, більш експресним варіантом визначення перхлоратів є візуальне порівняння забарвлення одержуваної таблетки зі стандартною колірною шкалою. Для готування стандартної колірної шкали проводять сорбційне концентрування іонного асоціату на таблетках ППУ, як описано вище, причому сусідні концентрації на шкалі відрізняються один від одного у 2 рази. Після цього таблетки розміщують у порядку зростання (або зменшення) інтенсивності забарвлення на аркуші білого паперу із вказівкою концентрації перхлорату відповідного градуального розчину. Потім інтенсивність контрольної таблетки, отриманою аналогічною сорбцією іонного асоціату з вирпробуваного розчину, порівнюють із стандартною шкалою. Якщо забарвлення контрольної таблетки є проміжним між забарвленням двох таблеток колірної шкали, то за концентрацію перхлорату, яку визначали, приймають середнє арифметичне значення концентрацій, що відповідають сусіднім таблеткам колірної шкали. Дані по визначенню перхлорату за цим методом представлені в таблиці (дані 20 осіб спостерегачів).

Таблиця

Введено $\text{ClO}_4^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	Знайдено $\text{ClO}_4^-$ , мг/дм <sup>3</sup>	$S_r$	$C_{\text{lim}} = 3S_r$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_n$ , мг/дм <sup>3</sup> для $S_r = 0,3$
0,5	0,46±0,18	0,62	0,65	1,18
0,75	0,84±0,18	0,46		
1,5	1,55±0,17	0,24		

$S_r$  - відносне стандартне відхилення;  
 $C_{\text{lim}}$  - нижня межа визначення;  
 $C_n$  - нижня межа кількісного визначення.

Таким чином, завдяки заміні у способі [8] вилучення іонного асоціату за допомогою рідинної екстракції на вилучення його сорбцією на ГШУ вдалося у порівнянні із відомим способом [8]:

- 1) уникнути використання токсичного екстрагенту - метилізобутилкетону;
- 2) у випадку візуального визначення перхлоратів уникнути використання стаціонарного лабораторного устаткування, що дозволяє робити екологічний моніторинг у "польових" умовах.