

Л. П. ЦИГАНОК, Т. В. СТАРОВА, А. Б. ВИШНІКІН, В. Г. СТОЛЯРЕНКО

## КОНСЕРВУВАННЯ ФОСФАТІВ ПРИ ЇХ ВИЗНАЧЕННІ У ВИГЛЯДІ ГЕТЕРОПОЛІКОМПЛЕКСІВ

Дніпропетровський національний університет ім. Олеся Гончара  
Криворізький державний педагогічний університет

Обговорені метрологічні характеристики методів визначення фосфатів, необхідність підвищення їх чутливості та використання швидкого тест-аналізу екологічних об'єктів – природних, питних, спеціально очищених вод та інших. Запропоновано спосіб консервування зразків води при необхідності визначенні фосфатів у лабораторіях. Розроблений спосіб консервування апробовано при аналізі на вміст фосфатів різних типів вод Дніпропетровської та Кіровоградської областей та рекомендовано до використання в лабораторіях різних служб контролю якості природних об'єктів.

Хімічний моніторинг об'єктів довкілля – важлива проблема сучасної хімії, зокрема аналітичної, – він дає оцінку складу, хімічним процесам та стану об'єктів природного та антропогенного середовища, здійснює екологічний контроль нових виробництв та може надати рекомендації щодо зменшення сили антропогенного навантаження.

Фосфор присутній в різних об'єктах як у великих кількостях, так і дуже малих в промисловій продукції (сплавах, мінеральній сировині, продуктах харчування, лікарських препаратах), об'єктах довкілля, біологічних рідинах.

Оскільки сполуки фосфору в своїй більшості не становлять загрозу для життя людини та живих організмів, а навпаки важливі для процесів їх життєдіяльності, методам його визначення деякий час приділялось мало уваги. Але не треба забувати, що значні його вмісти у природних водоймищах спричиняють явище евтрофікації, тобто “цвітіння” води, що шкодить рибному господарству. Обмеженим є його вміст у водах атомних та

електростанцій. Актуальною задачею є контроль за вмістом фосфору в об'єктах навколишнього середовища (у повітрі, ґрунтах, стічних водах). Тому останнім часом кількість публікацій про методи його визначення збільшується. Японськими вченими здійснюється повний моніторинг усіх видів природних вод на вміст фосфатів та інших його форм.

Відповідно необхідність аналізу низки зазначених об'єктів не стосуються Криворізького регіону, але проблеми: евтрофікації водоймищ та якості питної води, чистоти сільськогосподарської (після застосування пестицидів на основі сполук арсену та фосфору) та імпортованої (зелений чай) продукції, косметичних засобів (з тальком, як складовою) – прямо чи опосередковано стосується нас.

Сучасна аналітична хімія фосфору характеризується різноманіттям методів, але у більшості випадків всі вони базуються на використанні гетерополікомплексів (ГПК) фосфору (табл. 1).

Таблиця 1

Методи визначення фосфору(V)

Метод визначення	Аналітична форма визначення фосфору	C <sub>н</sub> , мг/л	Джерело
Гравіметричний	(NH) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub>	100	[1,2]
Титриметричний	Ацидиметрія (NH) <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> -осад розчиняють у лузі, а надлишок відтитрують кислотою	20	[3]
Електрохімічний	Потенціометрія	6,2	[4]
	Полярографія	0,5–100,0	[5,6]
	Амперометрія	0,76–31,00	[7,8]
Фотометричний	У вигляді гетеромолібдофосфату: окиснена жовта форма	15–100	[9,10]
	відновлена форма	0,03–30	[10–12]
	Непрямі методи		[13,14]
Флуориметричний	Екстракційно-фотометричні	0,01–25	[15–17]
	Іонний асоціат гетерополіаніону (ГПА) з органічними барвниками	0,003–0,15	[18–25]
Флуориметричний	ГПА з органічними барвниками	0,0008–15,0	[23,26]

У електрохімічних методах [4–8] визначення фосфору використовують жовту окиснену форму молібдофосфату (МФК); спектрофотометричних — різні види (молібденові, молібдованадієві, вольфрамові, молібдовольфрамові гетерополіаніони фосфору), відновлені та окиснені його форми [2,9–16], їх іонні асоціати (ІА) з органічними барвниками (ОБ) [18–25]; спектральні непрямі методи ґрунтуються на утворенні монозаміщених МФК з іонами металів, які селективно екстрагують органічним розчинником, і в екстракті визначають фосфор за аналітичними лініями Мо, V, Sb, Bi, Fe [27–29].

Наведені приклади основних методів визначення фосфату свідчать про те, що поширеною аналітичною формою їх визначення можна назвати ГПК структури Кеггіна —  $PM_{12}O_{40}^{3-}$ , де М=Мо, V, W, або їх суміш. Це обумовлено різноманітністю їх властивостей та можливістю модифікації ГПК (окиснені, відновлені, різнолігандні, металовмісні та їх іонні асоціати з органічними барвниками), що приводять до збільшення чутливості визначення фосфору подекуди в 100 разів.

Останні наукові публікації свідчать про підвищення інтересу до тестових методів аналізу, які задовільняють потреби у наближенні аналізу до об'єкта — «польова» аналітика, коли відібрані зразки потрапляють до лабораторії вже у вигляді інформації про їх склад [161]. Частіше за все тест-методики ґрунтуються на утворенні забарвлених ГПК [86] або їх асоціатів, які люмінесціюють [88]. В табл. 2 наведені дані, які підтверджують значне підвищення чутливості тест-методик визна-

чення фосфатів за рахунок модифікування ГПА катіонами органічних барвників.

Отже, Фосфор можна віднести до елементів, визначення яких потребує розробки швидких і селективних методик, що обумовлено регламентуванням їх вмісту у високочистих речовинах та очищених водах (для напівпровідникової, харчової промисловості [33]), на рівні мкг/л через вплив фосфатів на екологічний стан питних вод, водоймищ рибного господарства тощо. Основою сучасних стандартизованих методик є застосування саме гетерополікомплексів фосфору як аналітичної форми.

Тому метою дослідження була розробка способу консервування зразків води на місці відбору проби, які дозволили б в деяких випадках зберігання їх для виконання тест-аналізу у лабораторії.

#### Експериментальна частина

Реактиви та посуд. Поліетиленова тара, хлороформ, концентрована нітратна кислота, концентрована та 2,5 моль/л сульфатна кислота, 0,1 моль/л розчин натрію молібдату, 1% свіжоприготований розчин аскорбінової кислоти, 0,001 моль/л розчину  $Bi(NO_3)_3$  у 0,05 моль/л  $H_2SO_4$ , 0,001 моль/л розчин  $K_2HPO_4$ , нагрівальний прилад.

Стандартна методика спектрофотометричного визначення фосфору за відновленим молібдофосфатом надана у джерелі [11].

Під час аналізу реальних об'єктів на вміст фосфатів ми зіткнулися з проблемою консервування зразків води при необхідності їх перевезення до лабораторії. У роботі [34] рекомендується аналізувати зразки на місці відбору або використовувати

Таблиця 2

Залежність чутливості тест-визначення фосфору від типу аналітичної форми та її модифікації

Аналітична форма	Модифікація	Характеристика	$\epsilon$ , л·моль <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup>	Межі виявлення, мг/л	Джерело
$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$	Іонний асоціат з органічним барвником ( $\lambda$ , нм): Кристалічний фіолетовий	582	$8,1 \cdot 10^4$	0,01	[19]
	Кристалічний фіолетовий	590	$10^5$	0,03–0,30	[21,30]
	Йодний зелений	610	$3,1 \cdot 10^4$	0,03	[19]
	Малахітовий зелений	610	$1,7 \cdot 10^4$	0,003–0,030	[25,30]
	Хромпіразол	620	$5,8 \cdot 10^4$	0,04–0,60	[20]
	Діамантовий зелений	620	$3,6 \cdot 10^5$	–	[22,24]
Подвійні та потрійні гетерополі-комплекси компаратори з кольоровим диском (Вир-во фірм Merck, Nach)	Відновлення бензидином,	Кольорова шкала		0,05–1,00	[31]
	стануму(II) хлоридом,			0,1–1,5	
	аскорбіновою кислотою,			2,0–2,5	
	сульфітами			–	
Молібдованадофосфат (тест-система NANOCOLOR)	Жовте забарвлення	Кольорова шкала		0,5–100,0 2–150	[32]
Індикаторні папірці				3–100 10–500	

ти нітратну кислоту, хлороформ та інші речовини, але при цьому їх також необхідно в межах двох годин проаналізувати. Відомо, що на визначення вмісту фосфатів у водах може впливати наявність мікроорганізмів (одні з них підвищують рівень  $\text{PO}_4^{3-}$ , інші — зменшують) та різних полімерів (поліфосфати, пірофосфати тощо). Окрім того, відомі взаємні процеси переходу однієї форми фосфору в іншу, що доволі часто є причиною неправильного визначення його вмісту в об'єкті.

Зазначена проблема нами була вирішена за допомогою використання готового реагенту та тартратної кислоти, які дали змогу законсервувати зразок на доволі значний час (3–5 діб). Відібрані проби мінеральних вод при необхідності дегазували, проби природних, артезіанських та водопровідної — на місці відбору спочатку фільтрували через щільний фільтр (синя стрічка), а потім консервували.

Методика консервування зразків води: до 10 мл зразка доливають 10 мл змішаного реагенту (на 250 мл реагенту: 10 мл 2,5 моль/л розчину сульфатної кислоти, 7 мл 0,1 моль/л розчину натрію молібдату, 5 мл 1% розчину аскорбінової кислоти та 5 мл 0,001 моль/л розчину  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  у 0,05 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), який зв'язує фосфат у синій комплекс 11-молібдобісмутофосфат (11-МБФ), а через 5 хв додають тартратну кислоту в кількості, необхідній за методикою побудови градувального графіка для сорбційно-спектрофотометричного визначення фосфатів [35].

Таку суміш вже можна зберігати впродовж певного часу (близько 5 діб). На наш погляд, тартратна кислота, зв'язуючи вільні молібдат-іони, припиняє його утворення ізополімолібдатів та їх відновлення, що припиняє їх взаємодію з молекулами барвника. Таким шляхом усувається можливість утворення ГПА розкладеними поліфосфатами, що існували у зразку на момент його відбору.

### Результати та їх обговорення

При аналізі реальних об'єктів було перевірено обидва варіанти: без консервування та з ним. Особливістю запропонованого способу консервування зразків води, які відібрані для визначення фосфатів, є те, що розчин для консервування — це аналітичний реагент на  $\text{PO}_4^{3-}$ . Молібдат-іони у присутності  $\text{Bi}^{3+}$  утворюють ГПА  $\text{PBiMo}_{11}\text{O}_{40}^{6-}$ , який дуже швидко відновлюється аскорбіновою кислотою до гетерополісіні. Присутня у розчині консерванті тартратна кислота за рахунок комплексоутворення з  $\text{MoO}_4^{2-}$  не дозволяє його надлишку утворювати ізополікомплекси, відновлення яких запобігає визначенню фосфатів. Таким чином, консервант перетворює аналіт у аналітичну форму, зберігає його до подальших процедур: спектрофотометричного визначення або переведення ГПА у іншу форму — іонний асоціат з барвником — та сорбувати його на ППУ. Після цього можна визначати фосфат сорбційно-спектрофотометричним методом або за тест-шкалою — візуально. Можливий також кольорометричний варіант оцінки. Для аналізу готовий розчин законсервованих зразків переносили у колбу на 25 мл, додавали лише барвник, сульфатну кислоту та виконували сорбційно-десорбцію за методикою визначення фосфатів [35]. Незаконсервовані зразки проводили через усі стадії вказаної методики. Паралельно з сорбційно-спектрофотометричним визначенням здійснювали й візуально-тестове визначення фосфатів у різних типах вод. В табл. 3 наведені результати аналізу вод.

Отримані результати свідчать про достатню відтворюваність та правильність результатів визначення фосфатів після консервування зразків води за запропонованою методикою,  $S_r$  не перевищує 5% для кількісного та 20% для напівкількісного тест-визначення. Правильність результатів перевірена альтернативною методикою з використан-

Таблиця 3

Результати визначення  $\text{PO}_4^{3-}$  у водах (n=6, P=95%)

Об'єкт	Визначення фосфатів за методикою [35]				Стандартна методика [11]	
	Зі свіжих зразків		Після консервування (5 діб)		Знайдено $P(V)$ ( $\bar{X} \pm \Delta$ ), мкг/л	$S_r$
	Знайдено $P(V)$ ( $\bar{X} \pm \Delta$ ), мкг/л	$S_r$	Знайдено $P(V)$ ( $\bar{X} \pm \Delta$ ), мкг/л	$S_r$		
Озерна вода, Кіровоград. обл., Гурівський ліс, с. Варварівка, о. Золоте	460,2±28,2* 440±56**	0,05 0,12	459,7±25,3* 436±55**	0,04 0,12	449,5±39,3	0,06
Колодезна вода, Кіровоград. обл., с. Гурівка	58,3±4,0* 67±11**	0,05 0,2	58,6±3,9* 65±13**	0,06 0,2	не визначено	—
Водопровідна вода, м. Кривий Ріг	91,1±6,0* 96±17**	0,05 0,16	90,8±8,0* 99±18**	0,06 0,15	89,9±9,7	0,06
Річкова вода, м. Кривий ріг, р. Саксагань	488,9±25,5* 440±63**	0,05 0,12	490,3±29,5* 445±66**	0,06 0,12	501,1±30,7	0,07

Примітка: \* — дані спектрофотометричного визначення після концентрування [35]; \*\* — дані візуально-тестового визначення за тест-шкалою на папері [35]

ням відновленої молібдофосфатної кислоти, але з більшою в 8 разів аліквоти.

Слід відмітити, що результати визначення вмісту фосфатів у законсервованих водах не змінювалися навіть через місяць зберігання зразків у темному місці у щільно закритому посуді. Такий спосіб консервування придатний для застосування в лабораторіях різних служб для визначення вмісту фосфатів у об'єктах навколишнього середовища при неможливості аналізу їх на місці відбору проб.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кольтгоф И.М., Сендэл Е.Б. Количественный анализ. — М.-Л.: Госхимиздат, 1948. — 450 с.
2. Федоров А.А. Новые методы определения фосфора. — М.: Металлургия, 1965 — 160 с.
3. Шарло Г. Методы аналитической химии. — М.: Химия, 1969. — 596 с.
4. Potentiometric determination of bile phosphates using a lead selective electrode / Campanella L., Tomassetti M., D'Ascenzo G. и др. // J. of Pharm. and Biomed. Analysis. — 1983. — Vol.1. — № 2. — P.163-167.
5. Polarographic determination of phosphorus / R. Pardo, E. Barrado, Y. Castrillejo, P.S. Batanero // Talanta. — 1983. — Vol.30. — № 9. — P.6550-658.
6. Four-level orthogonal array design as a chemometric approach to the optimization of polarographic reaction system for phosphorus determination / W.G. Lan, M.K. Wong, N. Chen, Y.M. Sin // Talanta. — 1994. — Vol.41. — № 11. — P.1917-1927.
7. Udnan Y., McKelvie I.D., Grace M.R. Evaluation of on-line preconcentration and flow-injection amperometry for phosphate determination in fresh and marine waters // Talanta. — 2005. — Vol.66. — № 2. — P.461-466.
8. Никифорова Н.Г., Русских Я.В. Использование метода вольтамперометрии для определения фосфат- и сульфат-анионов в водных средах // Журн. аналит. химии. — 1995. — Т.50. — № 3 — С.315-318.
9. Элвелл В.Т., Вуд Д.Ф. Анализ новых металлов. — М.: Химия, 1970. — 84 с.
10. Свойства и применение гетерополикислот фосфора / Алимарин Н.П., Дорохова Е.И., Моросанова С.А. и др. — М.: Наука, 1977 — 404 с.
11. Горюшина В.Г., Есенина Н.В., Снесарев К.А. Определение фосфора по восстановленной фосфорномолибденовой гетерополикислоте в водном растворе // Журн. аналит. химии. — 1969. — Т.24. — № 11. — С.1699-1703.
12. Птушкина М.Н., Лебедева Л.И., Кравцова И.П. Определение малых количеств фосфора в присутствии кремния по образованию молибдофосфорной сини в уксуснокислых растворах // Журн. аналит. химии. — 1978. — Т.33. — № 2. — С.308-313.
13. Vishnikin A.B. Novel indirect spectrophotometric methods for determination of phosphate and arsenate using polyoxometalates and micellar medium // J. of Molec. Liquids. — 2005. — Vol.118. — № 1-3. — P.51-55.
14. Аль-Швейят М.И.А., Вишникін А.Б., Чмилен-

ко Ф.А. Косвенное спектрофотометрическое определение фосфат-ионов по ослаблению окраски комплекса молибдена с ализарином S // Вопр. химии и хим. технологии. — 2004. — № 2. — С.14-18.

15. Алимарин И.П., Судаков Ф.П., Клитина В.И. Экстракция гетерополисоєдинений и ее применение в неорганическом анализе // Успехи химии. — 1965. — Т.34. — № 8. — С.1368-1387.

16. Немодрук А.А., Безрогова Е.В. Фотохимические реакции в аналитической химии. Сообщение 10. Применение фотохимического восстановления при определении кремния и фосфора в виде их синих ГПК // Журн. аналит. химии. — 1969. — Т.24. — № 11. — С.1704-1709.

17. Ганаго Л.И., Ищенко Н.Н. Изучение ионных ассоциатов молибдованадофосфорной гетерополикислоты с красителями трифенилметанового ряда // Журн. аналит. химии. — 1979. — Т.34. — № 3. — С.481-486.

18. Лебедева Л.И., Николаева Д.Н. Взаимодействие между молибдованадофосфорной кислотой и основными красителями // Журн. аналит. химии. — 1986. — Т.41. — № 12. — С.2220-2223.

19. Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф., Кулик В.И. Применение фосформолибдатов основных красителей для экстракционно-фотометрического определения фосфора // Журн. аналит. химии. — 1966. — Т.21. — № 2. — С.196-199.

20. Живописцев В.П., Истомина В.А. Антипириновые красители как аналитические реагенты. Сообщение 4. Фотометрическое определение фосфора // Журн. аналит. химии. — 1970. — Т.25. — № 6. — С.1166-1169.

21. Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф., Ивашикович Е.М. Экстракционно-фотометрическое определение микроколичеств фосфата в присутствии силиката и арсената // Журн. аналит. химии. — 1971. — Т.26. — Вып.5. — С.854-858.

22. Пилипенко А.Т., Трохименко О.М., Фалендыш Н.Ф. Фотометрическое определение фосфора в природных водах в виде ассоциата фосфорно-молибденовой кислоты и бриллиантового зеленого // Химия и технология воды. — 1994. — Т.16. — № 1. — С.32-36.

23. Motomizu Sh., Li Zh.-H. Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques // Talanta. — 2005. — Vol.66. — № 2. — P.332-340.

24. Трохименко О.М., Сотник Т.В., Набиванець Б.Й. Фотометричне визначення фосфору(V) у вигляді іонного асоціату молибдофосфату з діамантовим зеленим // Укр. хим. журн. — 2002. — Т.68. — №6. — С.87-90.

25. Motomizu Sh., Oshima M., Hirashima Ats. Spectrophotometric determination of phosphorus in river water based on the reaction of vanadomolybdophosphate with malachite green // Analyt. Chim. Acta. — 1988. — Vol.211. — № 1. — P.119-127.

26. Гончарук В.В., Зуй О.В., Максим В.И. Избирательное определение фосфора в водах хемиллюминесцентным методом в полевых условиях // Химия и технология воды. — 2003. — Т.25. — № 1. — С.69-74.

27. Электротермическое атомно-абсорбционное определение фосфора / Н.К. Куцева, А.Б. Вольинский,

- С.В. Пирогова, А.Н. Кашин // Журн. аналит. химии. — 1993. — Т.48. — № 2. — С.212-232.
28. Gupta P.K., Ramchandran R. Indirect atomic absorption spectrometric determination of phosphorus in high purity electronic grade silicon using bismuth phosphomolybdate complex // Microchem. J. — 1991. — Vol. 44. — № 1. — P.34-38.
29. Ramchandran R., Gupta P.K. Indirect atomic-absorption spectrophotometric determination of phosphorus in steel by use of the bismuth phosphomolybdate complex // Talanta. — 1988. — Vol.35. — № 8. — P.653-654.
30. Бабко А.К., Шкаравский Ю.Ф., Ивашкович Е.М. Применение трифенилметановых красителей для экстракционно-фотометрического определения микроколичеств фосфора // Укр. хим. журн. — 1967. — Т.33. — № 9. — С.951-956.
31. Островская В.М. О максимальной погрешности визуального тестирования воды реагентными индикаторными средствами // Журн. аналит. химии. — 1999. — Т.54. — № 6. — С.1126-1130.
32. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.
33. Sabarudin Akh., Oshima M., Motomizu Sh. Ultratrace determination of phosphorus in ultrapurified water by a slope comparison method // Analyt. Chim. Acta. — 2003. — Vol.481. — № 2. — P.311-319.
34. Унифицированные методы анализа вод / Ред. Лурье Ю.Ю. — М.: Химия, 1973. — 237 с.
35. Старова Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуально-тестовое определение фосфатов в виде ионного ассоциата 11-молибдовисмутфосфата с кристаллическим фиолетовым // Методы и объекты хим. анализа. — 2007. — Т.2. — № 2. — С.162-168.

Надійшла до редакції 12.09.2011