

УДК 543

Мицук О.А., кандидат хімічних наук, доцент
Мідяний С.В., кандидат хімічних наук, доцент
***Мицук Р.Д.**, зав. лаб. ©

*Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій
імені С.Гжицького*

**Львівський національний університет імені І.Франка*

СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ФОСФОРУ В ПРИРОДНИХ ВОДАХ

Запропоновано метод сорбційно-фотометричного визначення фосфору як йонного асоціату з молібдоантимонілфосфатною кислотою і четвертинною амонійною сіллю імобілізованою на Закарпатському клиноптилоліті. Мінімально визначувана концентрація становить 2,5 мкг/л при об'ємі водної фази 25,0 мл. Методику застосовано для аналізу вод на вміст фосфат-іонів.

Ключові слова: сорбція, клиноптилоліт, фосфор, визначення

Вступ. Фосфор є важливим біогенним елементом, що найчастіше лімітує розвиток продуктивності водойм. Потрапляння надлишку його сполук у водозабори з поверхневими стоками з полів (з гектара зрошуваних земель виноситься 0,4-0,6 кг фосфору), зі стоками з ферм, з недостатньо очищеними побутовими стічними водами, а також з деякими виробничими відходами призводить до різкого неконтрольованого приросту рослинної біомаси водного об'єкту. При цьому відбувається зміна трофічного статусу водойми, що супроводжується перебудовою усєї водної спільноти і призводить до переважання процесів гниття і, відповідно, зростання каламутності та концентрації бактерій. Вважають, що евтрофікація починається при концентраціях фосфору на рівні 10-20 мкг/л; для високочистих водойм вміст цього елемента не повинен перевищувати 2 мкг/л [1].

Таким чином, визначення фосфору у водоймах, ґрунтах є невід'ємною частиною контролю якості води. Мікрограмові кількості цього елемента майже завжди визначають фотометричним методом, який базується на реакції утворення відновленої молібдоантимонілфосфатної гетереполікислоти (ГПК) [2]. Цей метод може бути використаний для визначення фосфору в об'єктах, де його вміст перевищує 40 мкг/л.

Однак часто необхідно визначати фосфор на рівні 2-5 мкг/л, наприклад, в парових конденсатах, оскільки висока його концентрація призводить до погіршення енергетичних характеристик парових котлів внаслідок утворення накипу.

Число методів, які дозволяють визначати фосфор на такому рівні є обмеженим. Чутливість визначення фосфору можна підвищити за допомогою

екстракції [3], адсорбційного концентруванні фосфору на активованому вугіллі [4], поліуретані (мінімальна визначувана концентрація 20 мкг/л) [5], амберліті (мінімальна визначувана концентрація 0,5 мкг/л) [6]. На даний час широко використовують метод концентрування ГПК у вигляді малорозчинного йонного асоціату з органічними нітрогенвмісними основами на фільтрах різного типу. Зокрема, відомий метод концентрування йонного асоціату ГПК з тетрабутиламоній бромідом на скловолокні [7]. Авторами [8] запропонований високочутливий метод (мінімальна визначувана концентрація 1,9 мкг/л) твердофазового спектрофотометричного визначення фосфору у вигляді йонного асоціату ГПК з тетрадецилтриметиламоній нітратом, який іміобілізований на силікагелі.

Модифіковані четвертинними амонійними солями природні цеоліти, зокрема клиноптилоліт, використовуються як аніонообмінники для вилучення з вод високих вмістів хромату, сульфату, йодиду, нітрату, арсенату [9]. Проте в результаті здійснення літературного пошуку ми не знайшли даних про використання органічно модифікованого клиноптилоліту для сорбційного визначення низьких вмістів фосфору.

Природний клиноптилоліт не сорбує фосфору, який знаходиться у формі фосфат-аніону або у формі ГПК. Метою роботи було дослідження можливості використання клиноптилоліту Сокирницького родовища, який модифікований гексадецилтриметиламоній бромідом (ГДТМА-Br) для сорбційно-спектрофотометричного визначення фосфату.

Розчини і реагенти. Всі водні розчини готували на дистильованій воді. Стандартний розчин калій гідрогенфосфату з вмістом фосфору 0,5 г/л був виготовлений із відповідної наважки K_2HPO_4 . Розчини з меншою концентрацією фосфору готували шляхом розведення стандартного розчину. Для отримання ГПК стандартний розчин фосфату вносили в колбу на 25,0 мл, додавали 1,0 мл 14% H_2SO_4 , 0,3 мл 0,03 М амоній гептамолібдату, 1,0 мл 2 мМ калій антимонілтартрату і 0,5 мл 2% аскорбінової кислоти. Відновлюючим реагентом в даному випадку є аскорбінова кислота. Десорбцію ГПК здійснювали за допомогою хімічно чистого ацетонітрилу. Оптичну густину розчинів ГПК в ацетонітрилі вимірювали фотоколориметром КФК-2 при $\lambda = 640$ нм (товщина поглинаючого шару 1 см).

В роботі використовували клиноптилоліт з родовища поблизу с.Сокирниця Закарпатської області. Згідно [10] ця сировина містить 85-90% (мас.) клиноптилоліту, його питома поверхня визначена за водою становить 59 м²/г.

Природний клиноптилоліт очищали від природних домішок шляхом декількаразового промивання дистильованою водою. Висушений сорбент розділяли на фракції і для досліджень використовували фракцію з розміром зерна 0,4-0,25 мм. Клиноптилоліт в обмінному комплексі містить катіони металів, які утворюють малорозчинні сполуки з PO_4^{3-} за рахунок їх сорбції з об'єктів доквілля. Для видалення сорбованих фосфат-іонів з поверхні клиноптилоліту його обробляли декілька разів розчином HCl (1:1 за об'ємом)

до повного їх вилучення, промивали сорбент дистильованою водою і висушували на повітрі. Підготовлений таким чином клиноптилоліт модифікували гексадецилатриметиламоній бромідом. Для цього в колбу 500 мл вносили 20 г підготовленого клиноптилоліту, додавали 170 мл 0,05 М розчину ГДТМА-Вг і періодично струшували за кімнатної температури протягом 24 год. Суміш центрифугували, модифікований адсорбент промивали для видалення непрореагованої солі двома порціями (по 100 мл) дистильованої води і висушували на повітрі.

Результати експерименту. Для фотометричного визначення використовували ГПК складу $H_6PSbMo_{11}O_{40}$, відновлена форма якої швидко (до 5 хв) утворюється при кімнатній температурі. Відомо, що змішана ГПК менш розчинна ніж $H_3PMo_{12}O_{40}$ [11], що є важливим у випадку адсорбційного концентрування.

Адсорбцію ГПК на поверхні клиноптилоліту, модифікованого ГДТМА-Вг досліджували в статичних умовах. Для цього в конічну колбу на 50 мл вносили 0,5 г адсорбента і додавали 25,0 мл попередньо приготовленого, як описано вище, розчину ГПК певної концентрації. Суміш струшували на електрострушувачі 10 хв. Адсорбент відокремлювали від розчину декантацією і вилучали з нього ГПК шляхом промивання ацетонітрилом (двома порціями по 2,0 мл). Розчин десорбенту зливали в стаканчик, перемішували і визначали в ньому вміст ГПК. Одержані дані використовували для побудови градуйованого графіка.

Нами встановлено, що максимальна сорбційна ємність модифікованого клиноптилоліту стосовно ГПК становить 0,5 мкмоль/г. В умовах гетерогенної реакції побудовано градуйований графік для спектрофотометричного визначення фосфору, рівняння якого має вигляд:

$A = -0,00013 + 0,0028C$ (C - концентрація фосфору, мкг/л). Лінійність графіка є в межах 2,5-50 мкг/л P при співвідношенні об'єму розчину до маси сорбенту ($V_{p-ну}/m_{сорб.}$) рівному 1 : 50. Встановлено, що адсорбційні характеристики ГПК залишаються незмінними при збільшенні співвідношення $V_{p-ну}/m_{сорб.} = 600$ мл/г.

Досліджено заважаючу дію різних іонів на фотометричне визначення фосфору. Встановлено, що надлишкові кількості ($C_{йону}/C_p$) таких йонів: лужних і лужноземельних металів - 1000; Fe^{3+} - 300; Fe^{2+} - 500; Co^{2+} - 100; Cu^{2+} - 40; Cr^{3+} - 5; CO_3^{2-} - 1000; SiO_3^{2-} - 30; NO_3^- - 140 не заважають визначенню 1,6 мкмоль/л фосфору. Отримані результати показують, що даний метод може бути використаний для визначення вмісту фосфору у природних водах.

Визначення фосфору в джерельній воді.

Для аналізу відбирали 10,0 мл джерельної води, вносили в колбу на 25,0 мл, додавали 1,0 мл 14% H_2SO_4 , 0,3 мл 0,03 М амоній гептамолібдату, 1,0 мл 2мМ калій антимонілтартрату і 0,5 мл 2% аскорбінової кислоти. Суміш доводили водою до риски і залишали на 10 хв. Потім розчин переносили в конічну колбу на 50 мл і додавали 0,5 г модифікованого клиноптилоліту. Подальші аналітичні операції були такими ж, як при побудові градуйованого

графіка. Результати визначення фосфору в джерельній воді наведені в таблиці. Правильність методу перевіряли способом добавок.

Результати визначення фосфору в джерельній воді (n=3; P=0,95)

Додано P, мкг/мл	Знайдено P, мкг/л
0	10,2 ± 0,4
7,0	17,0 ± 0,5
15,0	25,0 ± 0,4

Висновки. Таким чином, на основі використання запропонованої сорбційної системи нами розроблено високочутливий метод сорбційно-фотометричного визначення фосфору. Метод характеризується високою чутливістю ($C_{\min} = 2,5$ мкг/л), простотою виконання і є в достатній мірі селективним.

Література

1. Мусатов А.П. Оценка параметров экосистемы внутренних водоёмов. Москва: Научный мир, 2001.
2. Унифицированные методы анализа вод. /Под ред. Лурье Ю.Ю. М.: Химия, 1971. - 375 с.
3. Марченко З. Фотометрический анализ. М.: Мир, 1975. -345 с.
4. Kubota T., Yamaguchi T., Okuami T. //Talanta. V.46, no. 6, 1998, - P.1311.
5. Медвецкий А.В., Тихомирова Т.И., Цызин Г.И. //Журнал аналитической химии. Т.58, №9, 2003. - С.944.
6. Медвецкий А.В., Тихомирова А.Д., Смоленков Е.Н. //Журнал аналитической химии, Т.62, №3, 2007. - С.238.
7. Тихомирова Т.И., Крохин О.В., Дубовик Д.В. и др. //Журнал аналитической химии. Т.57, №1, 2002. -С.24.
8. Запорожец О.А., Зинько Л.С., Качан И.А. //Журнал аналитической химии. Т.62, №12, 2007. -С.1277.
9. Zhaohui Li, R. Beachner, Z. McMana. //Microporous and Mesoporous Materials. 2007, V.105. - P.291.
10. Vasylechko V.O., Gryschchouk G.V., Lebedynets L.O., Kuz'ma. //Adsorp. Sci. Technol. V.17, № 2, 1999. - P.125.
11. Вишникина Е.В. Дис. канд. хим. наук. Днепропетровск: УГХТУ, 2006.

Summary

Solid-phase-spectrophotometric procedure is proposed to determine phosphorus as its ion associate with molybdoantimonophosphoric acid and a quarternary ammonium salt immobilized on Transcarpatian clinoptylolite. The detection limit for phosphorus is 2,5µg/l. The procedure was tested in the determination of phosphorus content in natural waters.

Стаття надійшла до редакції 15.09.2010