

УДК 543.34; 543.062; 543.42.062

Г. Сумарокова, асп.  
sumarokova\_90@mail.ru;  
О. Запорожець, д-р хім. наук;  
Л. Зінько, канд. хім. наук;  
А. Паустовська, інж. I кат.;  
К. Поліщук, асп.;  
Ю. Прокапало, студ.  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

## ІНДИКАТОРНА СИСТЕМА "Zr(IV)-АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ПІСНИХ ТА СОЛОНИХ ВОДАХ

*Запропоновано методику непрямого спектрофотометричного визначення ортофосфату, що базується на знебарвленні у його присутності комплексу Zr(IV) з Арсеназо I. За оптимальних умов визначення градувальна залежність є лінійною у діапазоні концентрацій 0,24–1,0 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л, межа виявлення становить 0,07 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л за об'єму проби 10,0 мл. Методика була успішно апробована на стандартних та модельних зразках морської води.*

*Ключові слова: ортофосфат, Арсеназо I, Цирконій, морська вода*

**Вступ.** Фосфор зустрічається в усіх клітинних утвореннях та регулює важливі життєві процеси: фотосинтез, дихання та обмін речовин [1]. Фосфоліпіди складають основу клітинних мембран, від їх властивостей залежать швидкість та характер обміну речовин на межі розділу клітинна речовина – навколишнє середовище [2]. Нещодавні дослідження показують, що доступність сполук фосфору є основним фактором росту різних видів водоростей та фітопланктону [3]. Саме ортофосфат виступає джерелом їх живлення. У випадку його нестачі мікроорганізми піддають ферментативному гідролізу органічні фосфоровмісні сполуки [4]. Проте, за його надлишку у водоймах значно зростає критична маса хвороботворних організмів та водоростей. Тому наявність доступних, дешевих методик, які є придатними для постійного контролю вмісту фосфату у різних водних об'єктах, є запорукою вчасного виявлення та оперативного вирішення проблеми.

Стандартні спектрофотометричні (СФ) методики базуються на детектуванні ортофосфату у формі відновлених фосфоровмісних гетерополікіслот (ГПК) [5, 6]. Підвищення чутливості досягається шляхом екстракційного [7, 8] або сорбційного [9; 10] їх вилучення з катіонними барвниками [11–15], а також "MAGIC" співсаджень [16]. Проте, за умов проведення експерименту у розчині можливий частковий кислотний гідроліз органічних фосфоровмісних сполук, що призводить до отримання завищених результатів аналізу [17, 18]. Крім того, через псевдоколоїдний стан відновлених ГПК у водних розчинах вплив електролітів і температури на забарвлення кінцевого продукту є значним, що призводить до погіршення правильності та відтворюваності СФ методик [19].

Тому метою даної роботи стала розробка альтернативної СФ методики визначення ортофосфату у природних водах, яка не передбачає утворення в розчині відновленої ГПК.

**Експериментальна частина.** У роботі використовували препарати KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> (Merck, х.ч.), ZrOCl<sub>2</sub>·5H<sub>2</sub>O (х.ч.), NaHCO<sub>3</sub> (ч.д.а.), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ч.д.а.), KCl (ч.д.а.), KBr (ч.д.а.), Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ч.д.а.), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (ч.д.а.), NaCl (х.ч.), NaF (ч.д.а.), BaCl<sub>2</sub> (ч.д.а.), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (ч.д.а.), HCl (14–15%, ч.д.а.), NaOH (~2 М, ос.ч.), Арсеназо I (ч.д.а.) (APC). Реактиви та дистильовану воду використовували без додаткової очистки, точну концентрацію HCl та NaOH встановлювали титриметрично [20]. Розчин Zr(IV) з концентрацією 1,0·10<sup>-3</sup> моль/л готували з точної наважки препарату ZrOCl<sub>2</sub> у 0,998 М HCl. Робочі розчини Zr(IV) з меншою концентрацією готували шляхом розбавлення 0,1 моль/л HCl безпосередньо перед проведенням експерименту. Стандартний розчин з концент-

рацією фосфату 0,7230 мг/мл готували розчиненням наважки препарату KН<sub>2</sub>РO<sub>4</sub> в дистильованій воді.

Розчини фосфату з меншою концентрацією готували розбавленням стандартного розчину дистильованою водою. Концентрований розчин реагенту готували з наважки препарату APC та зберігали не більше місяця за кімнатної температури.

Зважування проводили на електронних аналітичних терезах Kern ABS 80-4. Спектрофотометричні дослідження проводили за допомогою спектрофотометра UV-2401PC UV-Vis (Shimadzu). Контроль рН розчинів здійснювали за допомогою рН тестера фірми Hanna Instruments (США).

Отримання індикаторного комплексу (ІК) проводили у такий спосіб: до аликвоти досліджуваного зразка вносили аликвоту HCl, солянокислий розчин Zr(IV), останнім додавали розчин APC, значення рН встановлювали в межах 1,7±0,2. За необхідності рН регулювали додаванням стандартних розчинів HCl або NaOH. Загальний об'єм визначуваної суміші становив 10,0 мл. Після цього отриманий розчин ретельно перемішували та витримували 3 хв для досягнення рівноваги утворення комплексу. Світлопоглинання розчинів вимірювали у скляних кюветах з довжиною оптичного шляху 1,0 см. Як розчин порівняння використовували солянокислий розчин APC. У випадку реєстрації світлопоглинання розчину при довжинах хвиль 575/580 нм аналітичний відгук ΔA<sub>λ</sub> (AB) вимірювали за формулою: ΔA<sub>λ</sub>=A<sub>I</sub>-A<sub>II</sub>, а у випадку вимірювання при 500 нм – за формулою ΔA<sub>λ</sub>=A<sub>I</sub>-A<sub>I</sub>, де A<sub>I</sub> – оптична густина розчину ІК без додавання фосфату, A<sub>II</sub> – оптична густина розчину ІК з доавкою фосфату.

Вплив іонної сили досліджували, вносячи до розчину індикаторного комплексу NaCl у концентраціях від 10 до 149 г/л. Вплив сторонніх компонентів морських вод вивчали введенням до розчину індикаторного комплексу катіонів у формі хлоридів або нітратів, аніонів – у формі натрієвих або калієвих солей. Допустимим вважали такий вміст стороннього іона, за якого зміна аналітичного відгуку (AB) не перевищувала 10%.

Штучну морську воду отримували змішуванням солей NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl, KBr, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, NaCl, NaF, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> у кількостях, як вказано у [21].

Відокремлення сульфату у модельних розчинах морської води та в зразках морської води здійснювали у такий спосіб. До 40,0 мл досліджуваного зразку додавали 1,14 мл стандартного розчину HCl (C(HCl)=3,89 М) та 2,0 мл стандартного розчину барію хлориду (C(BaCl<sub>2</sub>)=1,15 моль/л). Осад BaSO<sub>4</sub> відокремлювали від розчину фільтруванням крізь фільтр "синя стрічка". Фільтрат збирали у мірну колбу ємністю 50,0 мл та до-

водили дистильованою водою до мітки. До аліквотної частини отриманого розчину об'ємом 5,0 мл додавали 0,31 мл 2,2 М розчину лугу до рН 1,7±0,2 для нейтралізації надлишку кислоти. Подальші операції проводили згідно методики отримання ІК.

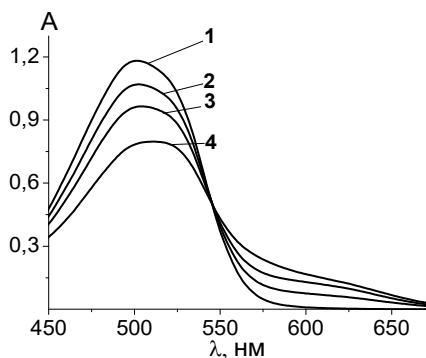
Маскування флуориду у модельних розчинах та у зразках морської води здійснювали після відокремлення сульфатів. Для цього до 5,0 мл розчину, отриманого після проведення вищезазначених процедур з рН 1,7±0,2, додавали 1,5 мл  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л розчину Zr(IV), дистильовану воду до загального об'єму 10,0 мл та ретельно перемішували.

Для визначення фосфату у стандартних розчинах до 5,0 мл розчину вводили стандартні добавки фосфату (0,09; 0,19; 0,48 мг  $\text{PO}_4^{3-}$ /л), додавали розчин НСІ, розчин Zr(IV), дистильовану воду до загального об'єму 10,0 мл, витримували 3 хв та фотометрували розчин при  $\lambda=575$  нм.

**Визначення фосфату у модельних розчинах морської води.** Зразки штучної морської води готували відповідно до [21]. Загальний об'єм проби становив 40,0 мл. Відокремлення сульфатів та маскування фторидів проводили, як описано вище. Концентрації добавок після розбавлення розчину становили 0,28 та 1,0 мг/л. Фотометрування зразків за оптимальної довжини хвилі здійснювали, як описано вище.

**Результати дослідження та їх обговорення.** Вибір індикаторної системи. Як індикаторний комплекс було обрано комплекс Zr(IV) з Арсеназо І (Zr-АРС) з огляду на його високу стійкість ( $\lg K=16,7$  [22]) та задовільні спектральні характеристики, зокрема високий молярний коефіцієнт поглинання ( $\epsilon^{575}=9700$  л·моль $^{-1}$ ·см $^{-1}$ ) та контрастність фотометричної реакції ( $\Delta\lambda=75$  нм [23]).

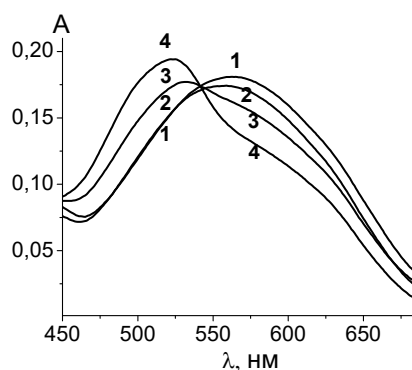
В присутності фосфату спостерігається зміна забарвлення розчину від винного до червоного, що супроводжується зміною електронних спектрів (рис. 1). Зменшення плеча в ділянці  $\lambda=570-630$  нм, що відповідає поглинанню комплексу Zr-АРС ( $\lambda_{\text{max}}=575$  нм), та зростання інтенсивності смуги поглинання при  $\lambda=500$  нм, що відповідає максимуму в спектрі поглинання АРС ( $\lambda_{\text{max}}=500$  нм) може свідчити про руйнування у присутності фосфату ІК. Це було покладено в основу розробки СФ методики визначення фосфату. Як аналітичний відгук можна використовувати  $\Delta A_{500}$  та  $\Delta A_{575}$ .



**Рис. 1. Спектри поглинання АРС (1) у присутності Zr(IV) (2-4) та фосфату (2, 3)**  
C(АРС)=60 мкМ (1-4), C(Zr(IV))=20 мкМ (2-4), C( $\text{PO}_4^{3-}$ ), мг/л: 0 (1, 4), 1,40 (2), 0,95 (3)

На основі вивченого впливу порядку змішування реагентів на величину аналітичного відгуку (АВ) показано, що максимальне його значення досягається при такій послідовності додавання компонентів:  $\text{PO}_4^{3-}$  – НСІ – Zr(IV) – АРС. За даними літератури при рН 1,5–1,8 Zr(IV) знаходиться у розчині переважно у формі мономерних гідроксокомплексів ( $\text{Zr}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{Zr}(\text{OH})_3^{3+}$ ), а також

меншою мірою у формі полімерних частинок ( $\text{Zr}_2(\text{OH})_6^{2+}$ ,  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$ ,  $\text{Zr}_3(\text{OH})_8^{4+}$ ) [24]. Відомо, що флуорид, сульфат та карбонат здатні заміщувати гідроксильні групи в координаційній сфері Zr(IV) з утворенням у випадку надлишку ліганду розчинних сполук складу  $\text{ZrF}_6^{2-}$  [25],  $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [26] та  $\text{Zr}(\text{CO}_3)_4^{4-}$  [27] відповідно. Присутні у розчині олігомери при цьому також можуть утворювати відповідні моноядерні комплекси [26]. З огляду на високу стійкість фосфатних комплексів Zr(IV), взаємодія фосфату з Zr(IV) у розчині може супроводжуватись утворенням аналогічних комплексних форм. Проте, у літературі відсутні переконливі дані щодо складу сполук, які утворюються в розчині при змішуванні мікрокількостей фосфату та Zr(IV). Тому, враховуючи найбільш ймовірні форми існування реагентів у розчині [28] та можливість утворення у розчині фосфату цирконію [29], запропонована наступна схема взаємодії Zr(IV) з фосфатом:



**Рис. 2. Спектри поглинання ІК (1) у присутності фосфату (2-4)**  
C(АРС)=20 мкМ, C(Zr(IV))=40 мкМ, C( $\text{PO}_4^{3-}$ ), мг/л: 0 (1), 0,14 (2), 0,76 (3), 2,85 (4).

Метал, що не прореагував, зв'язується у комплекс з АРС за схемою, наведеною у [30].

**Вибір оптимального співвідношення реагентів у ІК.** Відомо, що збільшення концентрації реагентів сприяє збільшенню виходу ІК [31]. З метою отримання більшого АВ дослідили його величину залежно від співвідношення компонентів реакції. Дослідження зміни інтенсивності в максимумі поглинання комплексу при різних співвідношеннях Zr(IV):АРС показало, що за однакової кількості фосфату величина АВ збільшується у випадку створення у розчині надлишку металу або реагенту (рис. 2). Однак, ефект є більшим у випадку наявності у розчині надлишку АРС.

СФ визначення фосфату можна проводити, використовуючи як АВ оптичну густину у максимумі поглинання комплексу або реагенту. Градувальні залежності будували у координатах " $\Delta A_{\lambda} - f(C(\text{PO}_4^{3-}))$ ", де  $\Delta A_{\lambda} = A_{\text{I}} - A_{\text{II}}$  (575/580 нм) або  $\Delta A_{\lambda} = A_{\text{II}} - A_{\text{I}}$  (500 нм), а  $A_{\text{I}}$  та  $A_{\text{II}}$  – величини оптичної густини розчинів ІК при певній  $\lambda$ , нм за відсутності та у присутності ортофосфату відповідно. У обох випадках градувальні залежності мали форму висхідної функції. Результати підсумовані у табл. 1. Як видно з таблиці, для градувальних залежностей, отриманих при 575 нм, спостерігали більш широкий лінійний діапазон, а також вищу чутливість визначення.

У разі створення в розчині надлишку реагенту межі виявлення є нижчими. За таких умов проведення реакції на градувальних залежностях спостерігаємо дві ділянки лінійності з тангенсами кутів нахилу, що відрізняються приблизно у два рази. Така ситуація може бути обумовлена складністю самої індикаторної системи, зокрема великою кількістю рівноважних реакцій за участю мономерних і

полімерних форм Zr(IV), що у ній протікають одночасно [32, 33]. Найвища чутливість визначення спостерігається для співвідношень Zr:APC 1:1 та 1:3, проте у другому випадку величина АВ у чотири рази вища, що збільшує надійність визначення за цих умов (рис. 3). У подальшому АВ детектували у максимумі поглинання ІК (575/580 нм) при співвідношенні Zr:APC = 1:3.

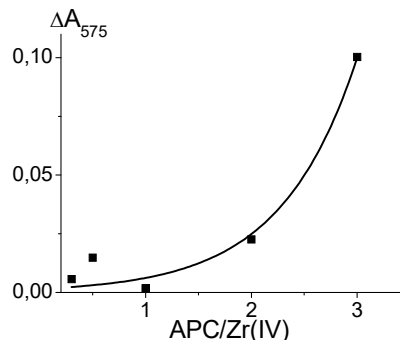
**Заважаючий вплив макрокомпонентів морських вод.** Досліджено сторонній вплив низки катіонів та аніонів на величину оптичної густини розчину ІК. Серед макрокомпонентів морських вод найбільший вплив на значення АВ мають сульфати та фториди (табл. 2), що обумовлено здатністю цих аніонів зв'язувати Zr(IV) у стійкі комплекси. При цьому значні кількості хлоридів лужних та лужно-земельних металів не впливають на величину АВ, а отже, не впливатимуть на результати визначення фосфату за розробленою СФ методикою.

Заважаючий вплив сульфатів усували додаванням до сильнокислого розчину надлишку барію хлориду, фториди зв'язували надлишком Zr(IV). Надлишок Zr(IV), необхідний для зв'язування флуориду, додавали, виходячи з найпростішої стехіометрії утвореного комплексу та враховуючи відому внесену кількість флуориду.

Вміст NaCl за концентрації 40,4 г/л, що відповідає іонній силі 0,69 М, не заважає СФ визначенню фосфату. Беручи до уваги середнє значення іонної сили у

морській воді (0,71 М [21]), за незначного розбавлення проби води можливо визначати ортофосфат у даному об'єкті за розробленою методикою.

**Апробація СФ методики.** Методику було апробовано на стандартних розчинах фосфату та на модельному розчині морської води. Результати наведено в табл. 3.



**Рис. 3.** Вплив добавки фосфату на величину АВ залежно від співвідношення компонентів індикаторної системи  $\Delta A_{575} = A_I - A_{II}$ , де  $A_I$  та  $A_{II}$  – оптичні густини розчину ІК без та у присутності фосфату відповідно.  $C(PO_4^{3-}) = 0,95$  мг/л,  $C(Zr(IV)) = 20$  мкМ,  $C(APC) = 60$  мкМ,  $pH = 1,7 \pm 0,2$ ,  $\ell = 1,0$  см

**Таблиця 1**  
**Параметри градувальних залежностей ( $\Delta A_\lambda = (a + \Delta a) + (b + \Delta b) \cdot C(PO_4^{3-})$ , мкг/л, де  $\Delta A_\lambda = A_\lambda^I - A_\lambda^{II}$  (575/580 нм) та  $\Delta A_\lambda = A_\lambda^{II} - A_\lambda^I$  (500 нм), а  $A_\lambda^I$  та  $A_\lambda^{II}$  – оптичні густини розчину ІК за відсутності та у присутності фосфату відповідно) для визначення  $PO_4^{3-}$  при різному співвідношенні компонентів індикаторної системи "Zr(IV):APC".  $pH = 1,7 \pm 0,2$ ;  $\ell = 1,0$  см**

C(Zr(IV)), мкМ	C(Ars I), мкМ	C(Zr(IV)): C(Ars I)	$\lambda$ , нм	(a+Δa), 10 <sup>-3</sup>	(b+Δb)	Діапазон лінійності, мг/л	МВ(3s), мг/л	R <sup>2</sup>
20	20	1:1	500	-9 ± 6	-85 ± 7	0,05–1,9	0,2	0,949
			575	-0,2 ± 0,9	84 ± 4	0,1–0,5	0,03	0,987
			575	19 ± 6	38 ± 5	0,5–1,9	-	0,942
100	67	1,5:1	500	-15 ± 6	-92 ± 2	2,4–3,8	1,5	0,999
			575	-78 ± 8	29 ± 2	2,8–4,8	0,8	0,990
40	20	2:1	500	4 ± 5	-85 ± 5	0,01–2,4	0,2	0,965
			580	-0,4 ± 0,6	21 ± 1	0,14–0,95	0,09	0,991
			580	14 ± 2	6 ± 1	0,95–1,9	-	0,930
20	40	1:2	500	-1 ± 2	-120 ± 5	0,09–0,8	0,05	0,992
			500	-50 ± 12	-56 ± 9	0,8–1,9	-	0,929
			575	3 ± 2	90 ± 10	0,25–0,5	0,08	0,928
			575	21,2 ± 0,4	45,8 ± 0,3	0,5–1,9	-	0,999
20	60	1:3	500	6 ± 4	-180 ± 20	0,2–0,5	0,07	0,964
			500	45 ± 9	-74 ± 9	0,5–1,4	-	0,953
20	60	1:3	575	2 ± 2	82 ± 5	0,24–1,0	0,07	0,983
			575	30 ± 10	52 ± 7	1,0–3,0	-	0,933

**Таблиця 2**  
**Результати дослідження заважаючого впливу макрокомпонентів при визначенні фосфору у морській воді**  
**C(Zr(IV))=20 мкМ, C(APC)=60 мкМ, pH=1,7±0,2, ℓ=1,0 см, λ=575 нм**

Сіль	Максимально допустимий вміст, мМ	Вміст у морській воді [21], мМ
Na <sup>+</sup>	774	442
K <sup>+</sup>	12	10
Mg <sup>2+</sup>	68	55
Ca <sup>2+</sup>	13	10
Ba <sup>2+</sup>	14	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	7	29
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3	2
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1	0,4
Cl <sup>-</sup>	690	474
Br <sup>-</sup>	1,1	0,8
F <sup>-</sup>	0,02	0,1

**Таблиця 3**  
**Визначення фосфату в різних матрицях. C(Zr(IV))=20 мкМ, C(APC)=60 мкМ, pH=1,7±0,2; ℓ=1,0 см, λ=575 нм**

Зразок	Вміст PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , мг/л		s, (n=3, p=0,95)
	Введено	Знайдено	
Стандартні розчини	0,09	0,09±0,03	0,14
	0,19	0,19±0,03	0,07
	0,48	0,5±0,1	0,10
Модельний розчин морської води	0,28	0,3±0,1	0,05
	1,0	0,9±0,2	0,09

Як видно з табл. 3, похибка визначення фосфату у різних матрицях знаходиться в межах 10%. Загалом, розроблена СФ методика характеризується задовільною правильністю та повторюваністю.

У табл. 4 співставлено запропоновану методику із відомими з літератури. Розроблена методика відрізняється від інших СФ методик вищою чутливістю або більш широким лінійним діапазоном визначуваних концентрацій, незначно поступаючись за величиною

цих параметрів проточно-інжекційним та хроматографічним методам. Проте, головною перевагою запропонованої методики залишається використання значно менш концентрованих розчинів реактивів, порівняно із методиками, які передбачають отримання ГПК як аналітичної форми. Це здешевлює процедуру аналізу та дозволяє уникнути похибок, пов'язаних зі створенням в розчині сильноокислого середовища, необхідного для утворення ГПК.

Таблиця 4

Порівняння запропонованої методики визначення  $\text{PO}_4^{3-}$  у стічних та солоних водах із аналогами та стандартними СФ методиками

Метод/метод детектування	Аналітична форма (відновник/носії)	Діапазон лінійності, мг/л	МВ, мкг/л	Література
ІХ-ПІА/ЕП	$\text{HPO}_4^{2-}$	0,31–15,3	18	[34]
ПІА /СФ	$\text{PMo-ГПК (SnCl}_2)$	0,08–0,31	15	[35]
ВЕРХ /СФ	$\text{PSbMo-ГПК (Аск)}$	$(0,9-95) \cdot 10^{-3}$	0,09	[36]
СФ	$\text{PMo-ГПК (Аск)}$	0,01–20	–	[37]
	$\text{PMo-ГПК (дифеніламін)}$	0,5–3,0	440	[38]
	$\text{PVMo-ГПК (Аск + Sb(III)/ППУ)}$	0,12–1,2	60	[39]
	$\text{Zr(IV)-Арсеназо I}$	0,06–1,5	70	Дана робота

PMo – молибдофосфатна ГПК; PSbMo – молибдостибієвофосфатна ГПК; PVMo – молибдованадієвофосфатна ГПК; Аск – аскорбінова кислота; ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія; ЕП – електропровідність; ІХ – іонна хроматографія; ПІА – проточно-інжекційний аналіз.

**Висновки.** Розроблено методику спектрофотометричного визначення ортофосфату, яка базується на руйнуванні забарвленого комплексу  $\text{Zr(IV)}$  з Арсеназо I у присутності фосфату у розчині. Методика є достатньо чутливою та придатна для визначення фосфату у водах з високою сольовим фоном. Розроблена методика позбавлена недоліків, пов'язаних з використанням концентрованих, а також сильноокислих розчинів як у випадку використання відновлених ГПК як аналітичної форми.

**Список використаних джерел**

1. Paytan, A., McLaughlin. Chem. Rev., 2007, 107, 563–76.
2. Elser J.J. Curr. Opin. Biotech., 2012, 23, 833–838.
3. Karl D.M. Nature, 2000, 406, 31–33.
4. Lin S., Litaker R.W., Sunda W.G. J. Phycol., 2016, 52, 10–36.
5. Strickland J.D.H., Parsons T.R. A Practical Handbook of Seawater Analysis, 2nd ed. Ottawa, Fisheries Research Board of Canada, 1972, 310 p.
6. Standard Method for Examination of Water and Wastewater, 20th edition. Washington, American Public Health Association (APHA), 1999, 1325 p.
7. Huang X.-L., Zhanga J.-Z. Anal. Chim. Acta, 2006, 580, 55–67.
8. Motomiz S., Wakimoto I., Toei K. Anal. Chim. Acta, 1982, 138, 329–338.
9. Liang Y., Yuan D., Li Q., Lin Q. Mar. Chem., 2007, 103, 122–130.
10. Ma J., Yuan D., Liang Y., Dai M., 2008. J. Oceanogr., 64, 443–449.
11. Nasu T., Minami H. Analyst, 1989, 114, 955–958.
12. Taniai T., Sukegawa M., Sakuragawa A., Uzawa A. Talanta, 2003, 61, 905–912.
13. Frank C., Schroeder F., Ebinghaus R., Ruck W. Talanta, 2006, 70, 513–517.
14. Fogg A.G., Soleymanloo S., Burns D.T. Anal. Chim. Acta, 1977, 88, 197–200.
15. Susanto J.P., Oshima M., Motomizu S., Mikasa H., Hori Y. Analyst, 1995, 120, 187–191.
16. Karl D.M., Tien G. Limnol. Oceanogr., 1992, 37, 105–116.
17. Thomson-Bullidis A., Karl D.M. Limnol. Oceanogr., 1998, 43, 1565–1577.
18. Laws E.A., Pei S., Bienfang P., Grant S. Aquaculture, 2011, 322–323, 117–121.
19. Katsaounos C.Z., Giokas D.L., Vlessidis A.G., Paleologos E.K., Karayannis M.I. Sci. Total Environ., 2003, 305, 157–167.
20. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 398 с.
21. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Nauka, 1964, 398 p. (In Russian).
22. Kester D.R., Duedall I.W., Connors D.N., Pytkowicz R.M. Limnol. Oceanogr., 1967, 12 (1), 176–179.
23. Кутейников А.Ф. Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 1962, 28(10), 1179–1182.

24. Kuteynikov A.F. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 1962, 28(10), 1179–1182. (In Russian).
25. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М: Атомиздат, 1966, 256 с.
26. Savvin S.B. Arsenazo III. Methods for photometric determination of rare and actinide elements. Moscow, Atomizdat, 1966, 256 p. (In Russian).
27. Ekberg C., Källvenius G., Albinsson Y., Brown P.L. J. Solution Chem., 2004, 33(1), 47–79.
28. Pershina V., Trubert D., Le Naour C., Kratz J.V. Radiochim. Acta, 2002, 90, 869–877.
29. Hu Y.-J., Knope K.E., Skanthakumar S., Kanatzidis M.G., Mitchell J.F., Soderholm L. J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 14240–14248.
30. Takasaki F., Fujiwara K., Nakajima Y., Nishikawa T., Masu H., Imanari M., Hidakac Y., Ogawa N. Dalton Trans., 2015, 44, 645–652.
31. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1989, 448 с.
32. Lure Yu. Yu. Reference book of analytical chemistry. Moscow, Chemistry, 1989, 448 p. (In Russian).
33. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Из-во иностранной литературы, 1963, 343 с.
34. Blyumental U.B. The chemistry of zirconium. Moscow, Izdatelstvo inostrannoy literature, 1963, 343 p. (In Russian).
35. Паустовська А., Запорожець О., Поліщук К., Коноваленко А. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка: Хімія, 2015, 51(1), 42–47.
36. Paustovska A., Zaporozhets O., Polishchuk K., Konovalenko A. Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka: Khimii, 2015, 51(1), 42–47. (In Ukrainian).
37. Паустовська А.С., Зінько Л.С., Запорожець О.А., Наконечна В.В., Погребняк О.С. Методы и объекты химического анализа, 2015, 10(2), 53–60.
38. Paustovska A.S., Zinko L.S., Zaporozhets O.A., Nakonechna V.V., Pogrebnyak O.S. Methods and Objects Chem. Anal., 2015, 10(2), 53–60. (In Ukrainian).
39. Бабко А.К., Гридчина Г.И. Журн. неорг. химии, 1961, 6, 1326.
40. Babko A.K., Gridchina G.I. Zh. Neorg. Khim., 1961, 6, 1326. (In Russian).
41. Бабко А.К., Гридчина Г.И. Журн. неорг. химии, 1962, 7, 889.
42. Babko A.K., Gridchina G.I. Zh. Neorg. Khim., 1961, 7, 889. (In Russian)
43. Karmarkar S.V. J. Chromatogr. A, 1999, 850, 303–309.
44. Lyddy-Meaney A.J., Ellis P.S., Worsfold P.J., Butler E.C.V., Mckelvin I.D. Talanta, 2002, 58(6), 1043–53.
45. Haber J.L., Brandes J.A. Mar. Chem., 2003, 82, 185–196.
46. Ueda T., Hojo M., Shimizu K. Anal. Sci., 2001, 17(12), 1431–1435.
47. Giokas D.L., Paleologos E. K., Karayannis M. I. Int. J. Environ. Anal. Chem., 2003, 83(2), 167–175.
48. Медвешкий А.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии, 2003, 58(9), 944–947.
49. Medvetskiy A.V., Tihomirova T.I., Tsizin G.I., Dmitrienko S.G., Zolotov Yu. A. Zhurn. Analit. Himii., 2003, 58(9), 944–947 (In Russian).

Надійшла до редколегії 06.09.16

Г. Сумарокова, асп.  
sumarokova\_90@mail.ru  
О. Запорожец, д-р хим. наук,  
Л. Зинько, канд. хим. наук,  
А. Паустовская, асп.,  
К. Полищук, асп.,  
Ю. Прокапало, студ.  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

### ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА "Zr(IV)–АРСЕНАЗО I" ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОРТОФОСФАТА В ПРЕСНЫХ И СОЛЕННЫХ ВОДАХ

*Предложена методика непрямого спектрофотометрического определения ортофосфата, которая основывается на обесцвечивании в его присутствии комплекса Zr(IV) с Арсеназо I. При оптимальных условиях определения градуировочная зависимость сохраняет линейность в диапазоне концентраций 0,24-1,0 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л, предел обнаружения составляет 0,07 мг PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/л при объеме пробы 10,0 мл. Методика была успешно апробирована на стандартных и модельных образцах морской воды.*

*Ключевые слова: ортофосфат, Арсеназо I, Цирконий, морская вода.*

G. Sumarokova, PhD Student  
sumarokova\_90@mail.ru,  
O. Zaporozhets, Dr. Sci.,  
L. Zinko, PhD,  
A. Paustovska, PhD Student,  
K. Polischuk, PhD Student,  
Yu. Prokapalo, Student  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### INDICATOR SYSTEM "Zr(IV)-ARSENAZO I" FOR ORTHOPHOSPHATE DETERMINATION IN FRESH AND BRAKISH WATERS

*An indirect spectrophotometric method for the determination of orthophosphate in brackish waters is proposed. The method is based on the discoloration of a Zr(IV) with arsenazo I complex in the presence of a detectable anion. The Zr(IV) and arsenazo I complex is chosen due to its satisfactory spectroscopic characteristics. Previously the system was used for the determination of fluoride in care products for the oral cavity and bioactive supplements [30]. The present results proclaimed that the order of reagents' mixing had a decisive effect on the analytical response. However, in the case when Zr(IV) solution occurred in excess, the mixing order was not of a great importance. Conversely, adding arsenazo I solution in excess demanded the adherence of the mixing order. Latter provided the largest difference between the analytical response obtained in the absence and in the presence of phosphate for the proposed system. Accordingly, the most efficient interaction was observed after the binding of phosphate with Zr(IV) solution, followed by the reaction of residual Zr(IV) amounts with arsenazo I. It was shown that the analytical response could be detected either at the complex' absorption maximum (575 nm) or at the reagent's absorption maximum (500 nm). However, wider linear ranges and lower detection limits were obtained for the signal detection at the complex' absorption maximum. Among the electrolytes that form a marine water inorganic matrix the greatest impact had sulphates and fluorides on the developed system. Sulfates were removed by the precipitation with barium chloride in highly acidic medium. Fluorides were eliminated by adding the equimolar quantity of Zr(IV) solution. Under optimal conditions the linearity range was 0.24-1.0 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L, the detection limit was 0.07 mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>/L for the sample volume of 10.0 ml. The method was successfully applied to the orthophosphate determination in standard solutions and artificial marine water solutions.*

*Keywords: orthophosphate, arsenazo I, Zirconium, marine water.*

УДК 676.03+621.794+544.47

Л. Грищенко, канд. хим. наук  
liudmyla.grishcheko@yandex.ru;

Т. Безуглая, канд. хим. наук;

А. Вакалюк, асп.;

А. Беда, канд. хим. наук  
КНУ имени Тараса Шевченка, Киев;

В. Радкевич, канд. хим. наук

Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск;

А. Мисчанчук, вед. инж.

Институт химии поверхности имени А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ

*Проведено модифицирование углеродного волокна Бусофит парами серы в температурном интервале 400–800°C с последующим окислением полученных материалов пероксидом водорода, в результате чего получены образцы углеродного волокна, содержащие на поверхности сульфогруппы. Методом термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии показано, что десорбция сульфогрупп происходит в виде SO<sub>2</sub> в температурном интервале 90–570°C. Изучена каталитическая активность полученного волокна в реакции дегидратации изопропилового спирта. Установлено, что при использовании всех модифицированных образцов происходит полное превращение изопропилового спирта в пропилен, температура полного превращения реагента в продукты реакции составляет 150–220°C.*

*Ключевые слова: углеродные волокна, модифицирование поверхности, сульфогруппы, дегидратация изопропилового спирта.*

**Введение.** Углеродные волокна (УВ), как известно, имеют развитую поверхность и высокую термическую и механическую стабильность. Они могут быть использованы не только в сорбционных процессах, но также в качестве катализаторов или носителей катализаторов [1, 2]. Основным преимуществом УВ по сравнению с гранулированными углеродными материалами является возможность их приготовления в технологически оптимальной форме. Свойства УВ могут существенно

изменяться вследствие модифицирования их поверхности функциональными группами различной химической природы [3–6]. Перспективным направлением является создание новых активных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем, содержащих термически и гидролитически устойчивые центры высокой кислотности на основе волокон [7, 8]. При получении таких систем на основе углеродных материалов достичь высокой концентрации кислотных групп можно с