

УДК 543.426.1

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1\(57\).17](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).17)

Г. Сумарокова, інж. I кат.
gssumarokova@gmail.com,
Р. Линник, канд. хім. наук,
О. Запорожець, д-р хім. наук,
Л. Зінько, канд. хім. наук,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ВИЗНАЧЕННЯ ОРТОФОСФАТУ У ВОДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЇ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Розробка підходів до визначення низьких концентрацій фосфатів у водних об'єктах не втрачає своєї актуальності. Хемілюмінесцентний метод аналізу забезпечує необхідний рівень чутливості визначення, однак його недолік – не завжди достатня вибірковість. Поєднання хемілюмінесцентного детектування із сорбційним відокремленням аналіту уможливорює аналіз об'єктів з низьким вмістом визначуваного компонента та складною матрицею. В основу цієї методики покладено вилучення фосфату у формі відновленої молібдосибієвофосфатної гетерополікислоти на поверхню силікагелю, модифікованого цетилтриметиламонієм бромідом, із подальшою взаємодією отриманого концентрату з люцигенином. За оптимальних умов визначення градувальна залежність лінійна в межах від 3,7 до 147 мкгPO₄³⁻/л із межею виявлення 0,8 мкгPO₄³⁻/л. Розроблена методика була апробована на зразку бюветної води.

Ключові слова: фосфат, люцигенін, твердофазна хемілюмінесценція, артезіанська вода.

Вступ. Гетерополікислоти (ГПК) – багатоцільові сполуки, що використовуються як каталізатори в тонкому органічному синтезі [1], в аналізі [2], а також для функціоналізації плівок, мембран і кремнеземів [3–7]. Проте, найбільш відомим способом застосування ГПК залишається їхнє використання для визначення ряду неметалів, зокрема фосфору. Основою класичної спектрофотометричної (СФ) методики, що використовується для визначення фосфату на рівні 10 мкгPO₄³⁻/л [8] у природній воді, є перетворення неорганічного фосфату у форму відновленої молібдосибієвофосфатної ГПК (ГПК_{red}). Однак, чутливість методики є недостатньою для визначення фосфору у воді ультраоліготрофних водойм (для яких вміст загального фосфору не перевищує 18–36 мкгPO₄³⁻/л [9]), а також морських вод [10], де вміст фосфату може бути нижчим за 0,9 мкг PO₄³⁻/л.

Чутливішими, порівняно з СФ методиками, є методи, що ґрунтуються на гасінні флуоресценції індикатора під час утворення іонних асоціатів із молібдофосфатом [11] або його окисненні з утворенням сполуки, що флуоресцює [12]. Взаємодія поліоксометалатів фосфору з люмінолом супроводжується інтенсивною хемілюмінесценцією (ХЛ) [13]. Динамічні варіанти такого аналізу разом із високою чутливістю визначення забезпечують більш широкий лінійний діапазон визначуваних концентрацій, високу продуктивність, що виражається кількістю оброблених зразків на годину, високу точність, а також низьку вирогідність забруднення зразка [14–18]. Проте, під час аналізу багатокомпонентних матриць використання ХЛ детектування є маловибірковим, а процедура аналізу ускладнюється необхідністю застосування багатовступеневої пробопідготовки. Підвищення вибірковості у випадку проточних методів досягається шляхом додаткового включення в систему блоку, що містить іонообмінні смоли або адсорбент, які вилучають із проби компоненти, які можуть заважати аналізу [19–21]. Однак, обладнана таким блоком система потребує постійної регенерації, а також періодичної заміни катіонообмінника через короткий термін використання.

Прийнятного ступеня вибірковості без використання складного обладнання (за статичних умов) можна досягти шляхом вилучення й концентрування цільового компоненту на твердий носій із подальшим його детектуванням, зокрема й безпосередньо у твердій фазі [13]. Із цієї метою використовують пінополіуретани [22, 23], силікагелі [5, 7, 24], целюлозні фільтри [13] та інші матриці. Поєднання попереднього концентрування із високочутливим ХЛ детектуванням дає можливість суттєво знизити межу виявлення фосфору [25, 26]. У літературі

відсутні відомості щодо застосуванням модифікованих кремнеземів для твердофазно-хемілюмінесцентного (ТХЛ) визначення фосфату.

Метою цієї роботи є розробка високочутливої та вибіркової методики визначення фосфату у природних водах ТХЛ методом. Як матрицю для вилучення й концентрування обрано силікагель, модифікований високомолекулярною четвертинною амонійною сіллю цетилтриметиламонієм бромідом (ЦТМАБ), як аналітичну форму для визначення ортофосфату – відновлену молібдосибієвофосфатну гетерополікислоту (ГПК_{red}).

Матеріали й методика досліджень. У роботі використовували бідистильовану воду, H₂SO_{4конц} (х. ч.), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (х. ч.), NH₄Cl (х. ч.), K₂CO₃ (х. ч.), K(SbO)C₄H₄O₆·0,5H₂O (х. ч.), K₂SO₄ (х. ч.), KCl (х. ч.), аскорбінову кислоту (фарм.), KNaC₄H₄O₆·4H₂O (х. ч.), Na₂SiO₃ (х. ч.), NaNO₃ (х. ч.), NaNO₂ (х. ч.), NaOH_{конц} (ос. ч.), NaF (х. ч.), CaCl₂ (х. ч.), MgCl₂·6H₂O (х. ч.) виробництва Реахім (Росія), KH₂PO₄ (Sigma-Aldrich, х. ч.), люцигенін (C₂₈H₂₂N₄O₆·2NO₃⁻, Чехія, х. ч.) (Lc), силікагель SG 60 (Merck, Німеччина), цетилтриметиламоній бромід (ЦТМАБ) (ч. д. а., ≥98 %) (синтезований та очищений на кафедрі органічної хімії КНУ імені Тараса Шевченка), абсолютизовані C₆H₁₄, CHCl₃. Силікагель використовували без попередньої очистки. Точні концентрації розчинів H₂SO₄ та NaOH встановлювали титриметрично [27].

Вихідний розчин фосфату з концентрацією 0,6390 мкгPO₄³⁻/мл (6,73 ммольP/л) готували з наважки препарату KH₂PO₄ після попереднього її висушування впродовж 2 год за 105 °C [28]. Розчини фосфату меншої концентрації готували розбавленням вихідного розчину.

Для приготування молібденової суміші до мірної колби місткістю 500,0 мл вносили 4,700 г (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, додавали 100 мл H₂SO₄ (1:1), 0,0250 г K(SbO)C₄H₄O₆·0,5H₂O, доводили об'єм до мітки водою, перемішували та зберігали в поліетиленовому посуді [27]. Змішаний реактив, що містить 29 ммоль/л аскорбінової кислоти, 36,2 ммоль/л молібдату амонію, 103 мкмоль/л калію антимонілтартрату готували змішуванням молібденового реактиву й розчину аскорбінової кислоти безпосередньо перед використанням. Реактив не втрачає своїх властивостей упродовж 2 діб. Розчини Lc (5 · 10⁻⁴ моль/л) і KNaC₄H₄O₆ (1,0 моль/л) готували розчиненням наважок відповідних препаратів у бідистильованій воді.

Силікагель модифікували ЦТМАБ із гексан-хлороформного розчину за методикою [29]. Використовували сорбент із місткістю за модифікатором a_{ЦТМАБ}=0,050 ммоль/г (ЦТМАБ-СГ).

© Сумарокова Г., Линник Р., Запорожець О., Зінько Л., 2020

Суспензії перемішували магнітною мішалкою ММ-5, зважування виконували із застосуванням електронних аналітичних терезів Kern ABS 80-4. Для відокремлення твердої фази від рідини використовували центрифугу ОПН-ЗУХЛ 4.2. Хемілюмінесценцію реєстрували за допомогою ХЛ-фотометра з ФЕП-19 [30].

Методика вилучення фосфату у формі ГПК_{red} на поверхню ЦТМАБ-СГ. Аліквотну частину проби із вмістом фосфату не більше 15 мкг або робочого розчину фосфату вносили до мірної колби місткістю 50,0 мл, додавали 10,0 мл змішаного реактиву та 30,0 мл бідистильованої води. Отриману суміш витримували впродовж 5 хв для утворення ГПК_{red} [7]. Додавали до розчину 5,00 мл 1,0 М розчину KNaC₄H₄O₆ й доводили об'єм до мітки бідистильованою водою. До отриманого розчину в хімічному стакані місткістю 100,0 мл, додавали 0,050 г ЦТМАБ-СГ і перемішували суспензію впродовж 5 хв магнітною мішалкою. Сорбент відокремлювали від розчину центрифугуванням ($\tau=1$ хв, 3000 об/хв) і послідовно промивали трьома порціями бідистильованої води об'ємом 5 мл кожна.

Методика вимірювання аналітичного відгуку (АВ). Сорбент із вилученою ГПК_{red} масою 0,030 г переносили до скляної кювети для ХЛ вимірювань, додавали 1,0 мл 1,0 М розчину NaOH та інтенсивно перемішували суміш. Кювету ставили до кюветного відділення ХЛ-фотометра й додавали 100 мкл 0,500 мМ розчину Lc. Реєстрували інтенсивність ХЛ світіння після додавання останнього компонента реакційної суміші або суму світла (інтегральну інтенсивність ХЛ) за 30 с. Фономим вважали інтенсивність ХЛ світіння під час використання ЦТМАБ-СГ, що не містив ГПК_{red}. Для його вимірювання до 0,030 г сорбенту у хімічному стакані місткістю 100 мл додавали 50,0 мл 0,2 М розчину H₂SO₄ та перемішували отриману суспензію магнітною мішалкою впродовж 15 хв. Сорбент відокремлювали, тричі промивали бідистильованою водою порціями по 5 мл і вимірювали інтенсивність ХЛ світіння як вказано вище.

Побудова градувального графіка для визначення фосфату. Вміст фосфату знаходили за градувальним графіком (ГГ), для побудови якого готували серію розчинів об'ємом 50,0 мл, що містять 0,0; 3,7; 8,6; 12,3; 24,5; 43,5; 49,1; 98,1; 122,6; 147,2 мкг PO₄³⁻/л. Додавали до розчинів необхідні реагенти з метою отримання ГПК_{red}, перемішували з наважками ЦТМАБ-СГ і вимірювали АВ, як описано вище. Будували ГГ у координатах $I(I^2) = f(C(PO_4^{3-}))$, мкг/л.

Дослідження впливу концентрації NaOH на інтенсивність ХЛ. Для дослідження впливу концентрації NaOH на інтенсивність ХЛ готували серію розчинів, кожен із яких містив 123 мкг PO₄³⁻/л. Додавали до розчинів необхідні реагенти з метою отримання ГПК_{red}, перемішували з наважками ЦТМАБ-СГ. Отримані сорбенти кількісно переносили до кювети ХЛ-фотометра, додавали бідистильовану воду, NaOH у діапазоні концентрацій 0,2–1,0 М, розчин Lc і реєстрували АВ як описано вище. Фонове світіння модифікованого сорбенту за різних концентрацій NaOH враховували, розраховуючи різницю інтенсивностей ХЛ зразка, що містить ГПК_{red}, і ЦТМАБ-СГ, обробленого розчинами луку та Lc.

Дослідження впливу концентрації Lc на інтенсивність ХЛ. Для дослідження впливу концентрації Lc на інтенсивність ХЛ готували серію розчинів, кожен із яких містив 123 мкг PO₄³⁻/л. Далі всі операції проводили як описано вище. Отримані сорбенти кількісно переносили до кювети ХЛ-фотометра, додавали 20–400 мкл 0,5 мМ розчину Lc, бідистильовану воду та NaOH. Реєстрували сигнал ХЛ як описано вище. Фонове світіння модифікованого сорбенту за різних концентрацій Lc враховували, розраховуючи різницю інтенсивностей ХЛ зразка, що містить ГПК_{red}, і ЦТМАБ-СГ, обробленого розчинами луку та Lc.

Встановлення оптимального співвідношення об'єму розчину фосфату до маси наважки ЦТМАБ-СГ. Готували серію розчинів об'ємом 50,0 мл із концентрацією 190 мкг PO₄³⁻/л. До кожного розчину серії додавали всі компоненти, необхідні для отримання ГПК_{red}, як описано вище. Розчини перемішували в хімічних стаканах об'ємом 100 мл із наважками ЦТМАБ-СГ масою 0,020–0,075 г. Реєстрацію ХЛ світіння здійснювали як описано вище. Концентрацію фосфату встановлювали за ГГ. Для кожної наважки ЦТМАБ-СГ враховували фонове світіння.

Дослідження впливу сторонніх іонів на результати визначення фосфату. У мірні колби місткістю 50,0 мл додавали по 2,00 мл робочого розчину фосфату ($C(PO_4^{3-}) = 4,75$ мкг/л), різні аліквоти розчину стороннього іона та всі необхідні для отримання ГПК_{red} реактиви. Через 5 хв додавали 5,00 мл 1,0 М розчину KNaC₄H₄O₆ й доводили об'єм розчину до мітки бідистильованою водою. Вилучення ГПК_{red} сорбентом і реєстрацію ХЛ світіння здійснювали за методиками, описаними вище. У розчині створювали такі концентрації сторонніх іонів, які близькі до їхнього середнього вмісту у природних водах [8]. Допустимим вважали такий вміст стороннього іона, при якому відхилення величини АВ у його присутності не перевищувало 15 %.

Результати досліджень і їхнє обговорення. Для підвищенні вибірковості методики визначення мікрокількостей фосфату щодо іонів металів нами було використано підхід, що базується на попередньому вилученні за статичних умов фосфату у формі ГПК_{red} із водного розчину ЦТМАБ-СГ в оптимальних умовах її утворення, із подальшою обробкою концентрату (ГПК_{red}-ЦТМАБ-СГ) лужним розчином Lc і реєстрацією ХЛ світіння, що виникає під час його взаємодії із ГПК_{red}.

Вибір індикаторної системи. Вибір саме молібдо-стибієвофосфатної гетерополікислоти обумовлений зручністю отримання її відновленої форми за кімнатної температури із використанням відновника середньої сили [31]. Для класу гетерополісполук (ГПС) характерна здатність до зворотного окиснення-відновлення. Водночас, відновлена форма проявляє властивості багатоелектронного відновника [32], що може бути використано для ХЛ визначення елементів, що утворюють ГПС, зокрема P(V), Si, Ge(IV) та ін. [13]. Як ХЛ індикатор було обрано Lc, який широко застосовується для ХЛ визначення відновників у розчині [33].

Порядок внесення реагентів до реакційної суміші. Відомо, що для системи "Lc-NaOH" порядок змішування компонентів реакції не суттєво впливає на інтенсивність ХЛ світіння, утім у деяких публікаціях рекомендується останнім додавати луг [34]. Однак, у випадку гетерогенної системи кращі результати досягаються у процесі попередньої обробки лугом сорбенту з вилученою ГПК_{red} (водночас ГПК кількісно переходить у водний розчин) і подальшого додавання до суспензії розчину Lc.

Із рис. 1 бачимо, що максимальна інтенсивність ХЛ світіння досягається вже впродовж 10 с після додавання до реакційної суміші останнього компонента. Водночас, інтенсивність АВ зростає зі збільшенням вмісту фосфату у вихідному розчині. Отже, запропонована система на основі ГПК_{red} і Lc може використовуватися для кількісного визначення фосфату у водних розчинах. Отримані кінетичні криві обробляли як інтегральним, так і диференціальними способами [35].

Вплив концентрації NaOH і Lc на величину ХЛ сигналу. Вплив концентрації NaOH на ХЛ світіння досліджували в діапазоні концентрацій 0,2–1,0 М. Із рис. 2 бачимо, що максимальна інтенсивність ХЛ досягається під час концентрації NaOH $\geq 1,0$ М. З огляду на те, що у процесі концентрації луку понад 1,0 М виникає ризик руйнування модифікованої кремнеземної матриці [20], у подальшій роботі використовували 1,0 М лужне середовище.

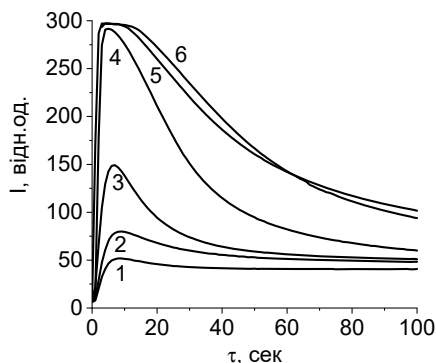


Рис. 1. Кінетичні криві ХЛ реакції взаємодії Lc із ГПК_{ред} у суспензії "ГПК_{ред}-ЦТМАБ-SГ-1,0 М NaOH".

C(Lc)=50 мкмоль/л.

Умови отримання ГПК_{ред}-ЦТМАБ-SГ: C(PO₄³⁻), мкг/л: 1–0; 2–12,3; 3–24,5; 4–49,1; 5–98,1; 6–122,6; [H⁺]/[Mo]=68, C(Sb(III))=2 · 10⁻⁵ моль/л, C(H₂Asc)=0,0059 моль/л, C(KNaC₄H₄O₆)=0,1 моль/л, V/m=1000 мл/г, T= 283±1 K

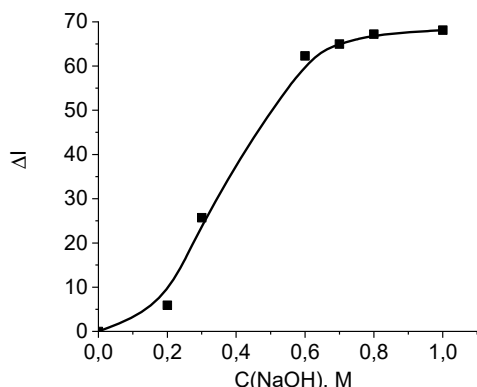


Рис. 2. Залежність інтенсивності сигналу в ХЛ реакції взаємодії Lc із ГПК_{ред} у суспензії "ГПК_{ред}-ЦТМАБ-SГ-розчин NaOH" від концентрації лугу.

C(Lc)=50 мкмоль/л, ΔI=I₁-I₀, де I₁-ХЛ світіння сорбенту, що містить ГПК_{ред}, I₀-інтенсивність фонового світіння. Умови отримання ГПК_{ред}-ЦТМАБ-SГ: C(PO₄³⁻)=122 мкг/л, [H⁺]/[Mo]=68, C(Sb(III))=2 · 10⁻⁵ моль/л, C(H₂Asc)=0,0059 моль/л, C(KNaC₄H₄O₆)=0,1 моль/л, V/m=1000 мл/г, T=292±1 K.

Оптимальним було обрано діапазон концентрацій Lc 45–55 мкМ (рис. 3). Зниження сигналу під час подальшого збільшення концентрації Lc обумовлено зростанням "фоновому світіння", що спостерігається в суспензіях, що містять сорбент без ГПК_{ред}.

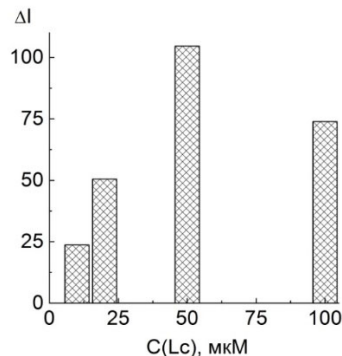


Рис. 3. Вплив концентрації Lc на інтенсивність сигналу в ХЛ реакції взаємодії Lc із ГПК_{ред} у суспензії "ГПК_{ред}-ЦТМАБ-SГ-1,0 М розчин NaOH".

ΔI=I₁-I₀, де I₁ – ХЛ світіння сорбенту, що містить ГПК_{ред}, I₀-інтенсивність фонового світіння. Умови отримання ГПК_{ред}-ЦТМАБ-SГ: C(PO₄³⁻)=190 мкг/л, [H⁺]/[Mo]=68, C(Sb(III))=2 · 10⁻⁵ моль/л, C(H₂Asc)=0,0059 моль/л, C(KNaC₄H₄O₆)=0,1 моль/л, V/m=1000 мл/г, T=292±1K

Оптимізація співвідношення об'єму аналізованого розчину фосфату до маси ЦТМАБ-SГ. Відомо, що коефіцієнт концентрування аналіту в гетерогенній системі залежить від співвідношення об'єму рідкої фази до маси наважки сорбенту [36]. Для встановлення оптимального співвідношення V/m готували серію розчинів об'ємом 50,0 мл із концентрацією 190 мкг PO₄³⁻/л, що відповідає 0,10 мкмоль фосфату, а масу наважки змінювали від 0,020 до 0,075 г. Як АВ реєстрували інтенсивність ХЛ.

Під час збільшення маси наважки від 20 до 50 мг спостерігали пропорційне зростання АВ. Однак, у процесі подальшого збільшення маси до 75 мг фіксували часткове зменшення величини АВ, що може спричинюватися розсіюванням світла, що виділяється внаслідок ХЛ реакції. Хоча максимальний АВ спостерігали за V/m=1000 мл/г (маса сорбенту 50 мг), вилучення ГПК_{ред} можна здійснювати також за співвідношення V/m=1667 мл/г (маса сорбенту 30 мг), оскільки при цьому АВ зменшувався лише на 25 %.

Отримання градувальних залежностей. Градувальні залежності отримували в діапазоні концентрацій 3,7–147,2 мкг PO₄³⁻/л (n=4). Як АВ використовували різницю між сигналом зразка, що містить фосфат і сигналом зразка без фосфату. Градувальні залежності отримували в координатах lg(ΔI^Σ)=f(lgC) і ΔI=f(C), де ΔI^Σ – різниця суми світла, яке накопичилося унаслідок проходження ХЛ реакції у присутності та за відсутності ГПК_{ред}, ΔI – різниця інтенсивності ХЛ світіння сорбенту у присутності та за відсутності ГПК_{ред} за одиницю часу (табл. 1).

Таблиця 1

Параметри ГГ для визначення фосфату за запропонованою ТХЛ методикою.
V/m=1000 мл/г, C(NaOH)=1,0 моль/л, C(Lc)=50 мкмоль/л, (n=4, R=0,95)

№	Координати ГГ	R ²	Лінійний діапазон ГГ, мкг/л	МВ, мкг/л
1	lg(ΔI ^Σ) = (0,3±0,2)+(0,8±0,1)lgC, мкг PO ₄ ³⁻ /мл	0,943	3,7–147	0,8
2	ΔI = (-9±8) + (5,2±0,4) C, мкг PO ₄ ³⁻ /мл	0,983	15–98	6

ΔI^Σ=I^Σ-I^Σ₀, ΔI=I-I₀, де I та I₀ – інтенсивність світіння, отримана у присутності та за відсутності фосфату, а I^Σ і I^Σ₀ – інтегральна інтенсивність світіння (за 30 с), отримана у присутності та за відсутності фосфату.

Як бачимо з табл. 1, при реєстрації АВ за сумою світла, градувальну залежність потрібно обробляти в білогарифмічних координатах. Під час фіксування інтенсивності ХЛ світіння такої необхідності немає, однак робочий діапазон концентрацій є значно вужчим, а чутливість визначення є на порядок меншою, ніж для попереднього способу. Найширший лінійний діапазон визначення і найнижча МВ спостерігаються для білогарифмічних координат у режимі реєстрації інтегральної інтенсивності (суми) світла.

Оцінку збіжності ХЛ методики проводили в режимі реєстрації інтегральної інтенсивності (суми) світла для серії концентратів, отриманих у процесі вилучення ГПК_{ред} із розчинів, що містили 110 мкг PO₄³⁻/л. Експеримент проводили для трьох паралельних вимірювань, відтворюючи його двічі з періодичністю в один тиждень. Похибка не перевищувала 22 %, що є припустимим для комбінованих ХЛ методик.

Вплив сторонніх іонів на результати визначення фосфату. Дослідження заважаючого впливу сторонніх

іонів на визначення фосфату у формі ГПК_{red} проводили, урахувавши показники якості та безпечності підземних вод [37]. Катіони K⁺, Na⁺, Fe(III), Mo(VI), NH₄⁺ та аніони Cl⁻, F⁻, HCO₃⁻, C₄H₄O₆²⁻, Asc⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, а також ЕДТА, не заважають визначенню (табл. 2). Зазвичай присутні в питних водах силікати (SiO₃²⁻) не заважають визначенню фосфату навіть у 100-кратному надлишку. Вміст V(V) у підземних водах бажаної та прийнятної якості (1, 2 клас

згідно з класифікацією [38]) не перевищує 0,050 мг/л. За такої концентрації V(V) не впливає на результати визначення фосфату запропонованим методом. Нітрати за концентрацій нижчих за середній вміст у питних водах не заважають визначенню. Сторонній вплив нітрату за вищих концентрацій можна усунути додаванням сульфамінової кислоти [39].

Таблиця 2

Концентрації сторонніх іонів, присутніх у бюветних водах, що не заважають визначенню 190 мкг/л фосфату

Іон	Допустиме співвідношення X:P(V)	Санітарно-хімічні показники безпечності та якості питної води (фасована з пунктів розливу й бюветів) [37], мг/л
NH ₄ ⁺	2 · 10 ⁴	≤0,1
Na ⁺ , K ⁺	4 · 10 ⁵	2–20*
Ca ²⁺	4 · 10 ²	25–75*
Mg ²⁺	2 · 10 ²	10–50*
Mo(VI)	4 · 10 ⁴	≤0,07
Fe(III)	4 · 10 ²	≤0,2
Cl ⁻	1 · 10 ⁵	≤250
C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻	4 · 10 ⁵	–
Аскорбат (Asc ⁻)	2 · 10 ⁵	–
ЕДТА	3 · 10 ²	–
F ⁻	10	≤1,5
HCO ₃ ⁻	4 · 10 ⁴	≤500**
NO ₃ ⁻	3	≤10
NO ₂ ⁻	2	≤0,5
SiO ₃ ²⁻	130	≤29
SO ₄ ²⁻	4 · 10 ⁴	≤250
V(V)	0,3	0,05***
Поліфосфати (за PO ₄ ³⁻)	–	≤0,6

*показники фізіологічної повноцінності мінерального складу питної води [37]

**середній вміст HCO₃⁻ у підземних джерелах м. Києва [40]

***згідно з класифікацією [38] для вод 1,2 класу якості

Визначення вмісту фосфату в бюветній воді ХЛ методом. Пробу води для аналізу відбирали в чисту поліетиленову пляшку місткістю 0,5 л. Аналіз відібраної проби виконували безпосередньо в день відбору проби. Воду використовували без фільтрування й консервування. Аліквоту проби об'ємом 20,0–35,0 мл переносили до мірної колби місткістю 50,0 мл, додавали всі необхідні реактиви для утворення ГПК_{red}. Вилучали ГПК_{red} сорбентом ЦТМАБ-СГ, як вказано вище й реєстрували суму ХЛ світла відповідно до методики, наведеної вище.

Об'єктом аналізу було обрану артезіанську воду з бювету м. Києва, оскільки ці води надійно захищені від забруднень завдяки багат шаровій товщі ґрунтів і є джерелом чистої питної води для жителів міста. Воду для аналізу відбирали в бюветах за адресою вул. Прирічна 19Б у Оболонському районі м. Києва (Б1) і вул. Васильківська, 47 (Б2) у Голосіївському районі. Правильність ХЛ методики перевіряли за методом "введено-знайдено". За результатами аналізу вміст фосфату у пробі води Б1 становив 63±7 мкг PO₄³⁻/л, а у присутності добавки 21 мкг PO₄³⁻/л – 88±7 мкг PO₄³⁻/л. У пробі води Б2 знайдено 36±4 мкг PO₄³⁻/л без добавки та 73±6 мкг PO₄³⁻/л у при-

сутності добавки 31 мкг PO₄³⁻/л. Знайдений вміст розчинних фосфатів не перевищує встановлених державних норм (3,5 мкг PO₄³⁻/л) [37].

Отримані результати свідчать про те, що методика ТХЛ визначення фосфату характеризується задовільними правильністю та відтворюваністю.

Серед методів, запропонованих для визначення фосфату у водних об'єктах, найбільш чутливими залишаються флюориметричні [11] і ТХЛ методики [25]. Запропонована методика не поступається за чутливістю проточним методам, що використовують флюоресцентне [41] або хемілюмінесцентне [42] детектування. За тривалістю аналізу вона є швидшою в 1,5 рази, порівняно із ТХЛ методикою, описаною в роботі [25], однак недостатньо експресною, порівняно з роботами [11, 18]. Методика характеризується високою чутливістю та широким діапазоном визначуваних концентрацій. Водночас вона є вибірковою за описану в роботі [25], що досягається за рахунок поєднання концентрування аналіту у формі відновленої МоSbP ГПК на поверхні ЦТМАБ-СГ із відокремленням від компонентів матриці. У такому випадку реакція концентрату з ХЛ індикатором відбувається вже за відсутності сторонніх компонентів.

Таблиця 4

Співставлення запропонованої ТХЛ методики визначення фосфату у воді із кращими аналогами з літератури

Метод (носії)	Індикаторна система (індикаторна речовина)	МВ, мкг PO ₄ ³⁻ /л	Лінійний діапазон, мкг/л	Тривалість аналізу, хв	Література
Флуориметрія (мембранний фільтр)	МоР (Родамін 6Ж)	0,3	0,45–9,1	2	[11]
ХЛ (целюлозний фільтр)	МоPV (люмінол)	0,3	0,6–3,9	25	[25]
ХЛ (силікагель)	МоSbP (люцигенін)	0,8	3,7–147	15	Ця методика
ПІА-флюориметрія	МоР (Родамін 6Ж)	4,7	5–475	0,22	[41]
ПІА (іонообмінні смоли)	МоPV (люмінол)	6,1	15–150	5	[42]
СФ	МоSbP	2	15–2400		[43]

МоР-молібдофосфатна гетерополікислота; МоPV – молібдованадієвофосфатна гетерополікислота; МоSbP – молібдостибієвофосфатна гетерополікислота; ПІА-проточно-інжекційний аналіз.

Висновки. Розроблено твердофазно-хемілюмінесцентну методику визначення ортофосфату у водах. Більшість іонів металів і неметалів, які є основою мінерального складу підземних вод, не заважають визначенню за рахунок етапу концентрування цільової сполуки фосфату ГПК_{red} на поверхні органо-мінерального аніонообмінника. Поєднання процесу відокремлення аналіту від компонентів матриці у формі гідрофобного ГПК_{red} із подальшим вилученням його з поверхні в лужному розчині й детектуванням АВ у фазі суспензії з люцигенином дозволило нам розробити чутливу та вибірккову методику визначення фосфату, придатну для аналізу вод із низьким вмістом останнього. Апробація розробленої методики на зразках бюветної води м. Києва свідчить про її придатність для аналізу вод із низьким вмістом фосфату. Чутливість розробленої методики порівняно із СФ збільшилась в лише 2,5 рази, що лімітується, імовірно, збільшенням кількості операцій у процедурі аналізу та дещо меншою точністю ХЛ методу порівняно з СФ. Однак, розроблена методика є більш вибірковою. Порівняно із кращими ТХЛ методиками з використанням МоР ГПК і Родаміну 6Ж [11], а також МоРВ ГПК та люмінолу [25], розроблена методика за чутливості на рівні має значно ширший робочий діапазон концентрацій, аніж обидва аналоги, і є менш затратною за часом, аніж остання.

Список використаної літератури

- Kozhevnikov I. V. Fine organic synthesis with the aid of heteropolycompounds / I. V. Kozhevnikov // Russ. Chem. Rev. – 1993. Vol. 62. – P. 473–491.
- Панасюк Н. Застосування гетерополикіслот структури Кеггіна для іонометричного визначення рибофлавіну / Н. Панасюк, Я. Ткаченко, В. Ткач // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хімія. – 2012. – Вип. 53. – С. 208–215.
- Характеристики сенсору на основі поліаніліну в стехіометрії (1 $\leftrightarrow$ 4) / О. К. Видибада та ін. // Сенсорна електроніка і мікросистемні технології. – 2006. – Т. 4. – С. 67–75.
- Зубко О. М. Фізико-хімічне дослідження реакції взаємодії органічного катіону тіаміну з 12-молібдодифосфатною гетерополикіслотою та розробка іон селективного електрода оборотного до катіону тіаміну / О. М. Зубко, В. І. Ткач // Вопросы химии и химической технологии. – 2014. – № 1. – С. 75–79.
- Твердофазно-спектрофотометрическое определение восстановителей в растворе по реакции образования "синей" гетерополикіслоты / И. А. Качан и др. // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – Т. 1. – № 2. – С. 127–132.
- Zaporozhets O. A. Interaction of molybdo-phosphoric and molybdo-antimono-phosphoric heteropoly acids with silica gels modified with aliphatic and heterocyclic quaternary ammonium salts / O. A. Zaporozhets, I. A. Kachan, L. S. Zinko // Adsorpt. Sci. Technol. – 2011. – Vol. 29. – № 3. – P. 319–330.
- Zaporozhets O. A. Solid-phase-spectrophotometric and test determination of simultaneously present phosphorus forms (phosphorus speciation) in water / O. A. Zaporozhets, L. S. Zinko, I. A. Kachan // J. Anal. Chem. – 2007. – Vol. 62. – № 12. – P. 1146–1150.
- Аналітична хімія поверхневих вод / Б. Й. Набиванець та ін. – К. : Наук. думка, 2007.
- Smith V. H. Eutrophication of freshwater and coastal marine ecosystems a global problem / V. H. Smith // Environ. Sci. Pollut. Res. – 2003. – Vol. 10. – № 2. – P. 126–139.
- Пархоменко А. В. Потребление и время оборота неорганического фосфора в водах черного моря в осенний период / А. В. Пархоменко, М. В. Кирикова // Морський екологічний журнал. – 2004. – Т. 3. – № 2. – С. 54–71.
- Masahiko K. Fluorophotometric Determination on a Membrane Filter as Ion Pair with Rhodamine 6G / K. Masahiko, N. Toshiko, T. Mitsuhiro // Anal. Sci. – 1991. – Vol. 7. – P. 87–91.
- Perez-Ruiz T. Flow-injection spectrofluorimetric determination of dissolved inorganic and organic phosphorus in waters using on-line photo-oxidation / T. Perez-Ruiz, C. Martinez-Lozano, V. Tomas // Anal. Chim. Acta. – 2001. – Vol. 442. – № 1. – P. 147–153.
- Зуй О. В. Гетерогенно-хемілюмінесцентний аналіз / О. В. Зуй // За-водская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – С. 5–12.
- Flow injection analysis of ultratrace orthophosphate in seawater with solid-phase enrichment and luminol chemiluminescence detection / Liang Y., D. Yuan, Q. Li, Q. Lin // Anal. Chim. Acta. – 2006. – Vol. 571. – № 2. – P. 184–190.
- Estela J. M. Flow analysis techniques for phosphorus: an overview / J. M. Estela, V. Cerda // Talanta. – 2005. – Vol. 66. – № 2. – P. 307–331.
- Flow Analysis Techniques for Spatial and Temporal Measurement of Nutrients in Aquatic Systems / S. Gray, G. Hanrahan, I. McKelvie, A. Tappin, F. Tse, P. Worsfold // Environ. Chem. – 2006. – Vol. 3. – P. 3–18.
- Motomizu S. Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques / S. Motomizu, Z.H. Li // Talanta. – 2005. – Vol. 66. – № 2. – P. 332–340.
- Miro M. Application of flowing stream techniques to water analysis. Part I. Ionic species: dissolved inorganic carbon, nutrients and related compounds / M. Miro, J. M. Estela, V. Cerda // Talanta. – 2003. – Vol. 60. – № 5. – P. 867–886.
- On-line preconcentration of phosphate onto molybdate form anion exchange column / T. Tanai, M. Sukegawa, A. Sakuragawa, A. Uzawa // Talanta. – 2003. – Vol. 61. – № 6. – P. 905–912.
- Determination of phosphate in freshwater samples by flow-injection with lucigenin chemiluminescence / Attiq-ur-Rehman, M. Yaqoob, A. Waseem, A. Nabi, M. Khan // Intern. J. Environ. Anal. Chem. – 2010. – Vol. 90. – № 14–15. – P. 1119–1129.
- Yaqoob M. Determination of nanomolar concentrations of phosphate in freshwaters using flow injection with luminol chemiluminescence detection / M. Yaqoob, A. Nabi, P.J. Worsfold // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 510. – № 2. – P. 213–218.
- Старова Т. В. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальное-тестовое определение фосфатов в виде ионного ассоциата 11-молібдо-висмутафосфата с кристаллическим фиолетовым / Т. В. Старова, А. Б. Вишникин, Л. П. Циганок // Методы и объекты химического анализа. – 2007. – Т. 2. – № 2. – С. 162–168.
- Сухан В. Кількісні вимірювання в сорбційно-твердофазно-спектро-скопичному аналізі із застосуванням пінополіуретанів і гетерополикомплексів / В. Сухан, О. Трохименко, З. Клокова // Вісн. Київ. нац. ун-ту імені Тараса Шевченка. Хімія. – 2006. – Вип. 43. – С. 16–18.
- Твердофазні аналітичні реагенти на основі іммобілізованих на кремнеземах гетерополикіслот та їх іонних асоціатів / О. А. Запорожець та ін. // Вісн. Харків. нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 15(38). – № 770. – С. 155–162.
- Zui O.V. Trace analysis of phosphorus in water by sorption preconcentration and luminol chemiluminescence / O. V. Zui, J. W. Birks // Anal. Chem. – 2000. – Vol. 72. – № 7. – P. 1699–1703.
- Zui O.V. Sorption-chemiluminescent determination of arsenic traces in water / O.V. Zui // J. Water Chem. Technol. – 2007. – Vol. 29. – P. 90–95.
- Коростелев П. П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / П. П. Коростелев. – М.: Издательство АН СССР, 1962.
- Qian P. Li. Intercomparison and coupling of magnesium-induced co-precipitation and long-path liquid-waveguide capillary cell techniques for trace analysis of phosphate in seawater / P. Li Qian, A. Hansell Dennis // Anal. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 611. – P. 68–72.
- Адсорбційно закріплена на силікагелі індикаторна система "La(III)-Алізаринкомплекс" для визначення флуориду в слині / А. С. Паустовська та ін. // Методы та об'єкти хімічного аналізу. – 2015. – Т. 10. – № 2. – С. 53–60.
- Калиниченко І. Е. Прибор для хемілюмінесцентного аналізу / І. Е. Калиниченко, В. Е. Игольников // Укр. хим. журн. – 1973. – Т. 39. – № 6. – С. 614–616.
- Sjosten A. Influence of phosphate concentration and reaction temperature when using the molybdenum blue method for determination of phosphate in water / A. Sjosten, S. Blomqvist // Water Res. – 1997. – Vol. 31. – № 7. – P. 1818–1823.
- Models for Heteropoly Blues. Degree of Valence Trapping in Vanadium(V) and Molybdenum(V)-substituted Keggin Anions / J. J. Altenau, M. T. Pope, R. A. Prados, S. So // Inorg. Chem. – 1975. – Vol. 14. – № 2. – P. 417–421.
- Владимиров Ю. А. Свободные радикалы и клеточная хемілюмінесценция / Ю. А. Владимиров, Е. В. Прокурнина // Успехи биологической химии. – 2009. – Т. 49. – С. 341–388.
- Totter J. R. Light production in alkaline mixtures of reducing agents and dimethylbiacridylium nitrate / J. R. Totter // Photochem. Photobiol. – 1975. – Vol. 22. – P. 203–211.
- Яцимирский К. Б. Кинетические методы анализа / К. Б. Яцимирский. – М.: Химия, 1967.
- Es'haghi Z. Determination of widely used non-steroidal anti-inflammatory drugs in water samples by in situ derivatization, continuous hollow fiber liquid-phase microextraction and gas chromatography-flame ionization detector / Z. Es'haghi // Anal. Chim. Acta. – 2009. – Vol. 641. – № 1–2. – P. 83–88.
- Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною": ДСанПіН 2.2.4-171-10. – Чинний від 2010-07-01. – К.: МОЗ України, 2010.
- Джерела централізованого водного постачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води та правила вибирання: ДСТУ 4808:2007. – Чинний від 2012-01-01. – К.: Держспоживстандарт України, 2007.
- Мікрохвильова мінералізація в аналізі харчових продуктів на вміст йоду за реакцією Сендела-Кольтофа / Н. Є. Писарева та ін. // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75. – № 1. – С. 58–62.
- Гідрогеохімічний аналіз вод природних підземних джерел на території м. Києва / С. О. Доленко та ін. // Гідрологія, гідрохімія і гідроекологія. – 2014. – Т. 4. – № 35. – С. 98–106.
- Using sequential injection analysis for fast determination of phosphate in coastal waters / C. Frank, F. Schroeder, R. Ebinghaus, W. Ruck // Talanta. – 2006. – Vol. 70. – № 3. – P. 513–517.
- Morais I.P.A. A Flow-through Solid-phase based Optical Sensor for the Multisyringe Flow Injection Ultratrace Determination of Orthophosphate in Waters using Chemiluminescence Detection / I.P.A. Morais, M. Miro, M. Manera // Anal. Chim. Acta. – 2004. – Vol. 506. – № 1. – P. 17–24.
- Якість води. Визначення фосфору. Спектрофотометричний метод із застосуванням амонію молібдату: ДСТУ ISO 6878:2008. – Чинний від 2008-08-04. – К.: Держспоживстандарт України, 2011.

References

1. Kozhevnikov I.V. Russ. Chem. Rev., 1993, 62 (5), 473–491.
2. Panasyuk N., Tkachenko Y., Tkach V. Visnyk of the Lviv University. Series Chemistry. 2012. Issue 53. P. 208–215 (in Ukrainian).
3. Vidybida A.K., Usenko A.S., Kukla A.L., Pavluchenko A.S., Posudievsky O.Yu., Pokhodenko V.D. Sensor Electronics and Microsystem Technologies, 2006, 4, 67–75 (in Ukrainian).
4. Zubko O.M., Tkach V.I. Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii, 2014, 1, 75–79. (in Russian).
5. Kachan I.A., Zaporozhets O.A., Zinko L.S., Koval A.A. Methods and Objects of Chemical Analysis, 2006, 1(2), 127–132 (in Russian).
6. Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S. Adsorpt. Sci. Technol., 2011, 29, 319–330.
7. Zaporozhets O.A., Zinko L.S., Kachan I.A. J. Anal. Chem., 2007, 62, 1146–1150.
8. Nabyvanets B.I., Osadchyi V.I., Osadcha N.M., Nabyvanets Yu.B. Analytical chemistry of surface waters. Kyiv, Naukova dumka, 2007. (in Ukrainian)
9. Smith V.H. Environ. Sci. Pollut. Res., 2003, 10(2), 126–139.
10. Parkhomenko A.V., Kirikova M.V. Marine ecological journal, 2004, 3(2), 54–71. (in Russian).
11. Masahiko K., Toshiko N., Mitsuhiro T. Anal. Sci., 1991, 7, 87–91.
12. Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Tomas V. Anal. Chim. Acta, 2001, 442(1), 147–153.
13. Zui O.V. Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov, 2009, 75(6), 5–12. (in Russian).
14. Liang Y., Yuan D., Li Q., Lin Q. Anal. Chim. Acta., 2006, 571 (2), 184–190.
15. Estela J.M., Cerda V. Talanta, 2005, 66(2), 307–331.
16. Gray S., Hanrahan G., McKelvie I., Tappin A., Tse F., Worsfold P. Environ. Chem., 2006, 3, 3–18.
17. Motomizu S., Li Z.H. Talanta, 2005, 66(2), 332–340.
18. Miro M., Estela J.M., Cerda V. Talanta, 2003, 60(5), 867–886.
19. Tanai T., Sukegawa M., Sakuragawa A., Uzawa A. Talanta, 2003, 61(6), 905–912.
20. Attiq-ur-Rehman, Yaqoob M., Waseem A., Nabi A., Khan M. Intern. J. Environ. Anal. Chem., 2010, 90(14–15), 1119–1129.
21. Yaqoob M., Nabi A., Worsfold P.J. Anal. Chim. Acta, 2004, 510(2), 213–218.
22. Starova T.V., Vishnikin A.B., Tsigonok L.P. Methods and Objects of Chemical Analysis, 2007, 2(2), 162–168 (in Russian)
23. Sukhan V., Trokhimenko O., Klokova Z. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2006, 43, 16–18. (in Ukrainian).
24. Zaporozhets O.A., Kachan I.A., Zinko L.S., Yevlash Yu.P., Levchenko S.I. Kharkov University Bulletin. Chemical Series, 2007, 770, 15(38), 155–162. (in Ukrainian).
25. Zui O.V., Birks J.W. Anal. Chem., 2000, 72(7), 1699–1703.
26. Zui O.V. J. Water Chem. Technol., 2007, 29, 90–95.
27. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical work, Moscow, Izdatel'stvo akademii nauk SSSR, 1962, 311 (in Russian)
28. Qian P.Li., Hansell Dennis A. Anal. Chim. Acta, 2008, 611, 68–72.
29. Paustovska A. S., Zinko L. S., Zaporozhets O. A., Nakonechna V. V., Pogrebnyak O. S. Methods and Objects of Chemical Analysis, 2015, 10(2), 53–60. (in Ukrainian).
30. Kalinichenko I.E. Igol'nikov V.E. Ukr. khim. zhurn., 1973, 39(6), 614–616. (in Russian).
31. Sjosten A., Blomqvist S. Water Res., 1997, 31(7), 1818–1823.
32. Altenau J.J., Pope M.T., Prados R.A., So S. Inorg. Chem., 1975, 14(2), 417–421.
33. Vladimirov Yu. A., Proskurnina E. V. Uspekhi biologicheskoy khimii, 2009, 49, 341–388 (in Russian).
34. Totter J.R. Photochem. Photobiol., 1975, 22, 203–211.
35. Yatsimirskii K.B. Kinetic methods of analysis. Moscow, Khimiya, 1967. (in Russian).
36. Es'haghi Z. Anal. Chim. Acta, 2009, 641(1–2), 83–88.
37. State sanitary norms and rules 2.2.4-171-10 "Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption". [from 2010-07-01], Kyiv, 2010, 25 p. (in Ukrainian).
38. State Standard of Ukraine DSTU 4808:2007. Sources of centralized drinking water supply. Hygienic and environmental requirements for water quality and selection rules. Derzhspozhyvstandart Ukrainy, Kyiv, 2007, 40 p. (in Ukrainian).
39. Pysareva N.Ie., Zui M.F., Pysarev Ye.O., Zaitsev V.M. Ukr. khim. zhurn., 2009, 75(1), 58–62. (in Ukrainian).
40. Dolenko S.O., Balamut V.I., Demchenko V.Ya., Bychkov'ska O.M. Hidrolohiia, hidrokhimiia i hidroekologhiia, 2014, 4(35), 98–106. (in Ukrainian).
41. Frank C., Schroeder F., Ebinghaus R., Ruck W. Talanta, 2006, 70(3), 513–517.
42. Morais I.P.A., Miro M., Manera M. Anal. Chim. Acta, 2004, 506(1), 17–24.
43. State Standard of Ukraine DSTU ISO 6878:2008. Water quality. Determination of phosphorus. Spectrometric method using ammonium molybdate (ISO 6878: 2004, IDT). Derzhspozhyvstandart Ukrainy, Kyiv, 2011.

Надійшла до редколегії 15.10.2020

G. Sumarokova, 1st category engineer

gssumarokova@gmail.com,

R. Linnik, Ph.D.,

O. Zaporozhets, Dr. Sci.,

L. Zinko, Ph.D.,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

DETERMINATION OF ORTHOPHOSPHATE IN WATER BY SOLID-PHASE CHEMILUMINESCENT METHOD

Phosphorus is one of the most important nutrients. Excessive content of its compounds in water objects leads to eutrophication, as well as reduces water quality. Methods based on the formation of molybdophosphate heteropolyacid (HPA) in an acidic medium with its subsequent reduction and spectrophotometric detection of the formed reduced "blue" HPA are most often used to determine phosphorus compounds. These methods are unsuitable for the analysis of waters with a phosphorus content $<40 \mu\text{g/L}$. The use of the chemiluminescent method (CL) makes it possible to increase the sensitivity of the determination, but CL detection in an acidic medium under the conditions of formation of HPA is limited by the existing indicator systems. To increase the selectivity of the method for determining the microquantities of phosphate relative to metal ions, we used an approach based on the adsorption removal of analyte with next determination using the CL method. Previous removal of phosphate from an aqueous solution in the form of reduced molybdostibiumphosphate HPA was released using batch technique in optimal conditions of its formation in the solution. Silica modified with cetyltrimethylammonium bromide was used as anion exchange adsorbent. Then the concentrate was processed with alkaline lucigenin solution and registration of the CL glow resulting from the reaction. Under optimal conditions of phosphate determination, the calibration curve is linear in the range from 3.7 to $147 \mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{L}$ with a detection limit of $0.8 \mu\text{g PO}_4^{3-}/\text{L}$. Cations K^+ , Na^+ , Fe(III) , Mo(VI) , NH_4^+ and anions Cl^- , F^- , HCO_3^- , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, Asc^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , as well as EDTA, do not interfere. Silicates (SiO_3^{2-}) do not interfere with the determination of phosphate, even in 100-fold excess. Nitrates at concentrations below the average content in drinking water do not interfere with the determination. The developed technique was tested on a sample of pump room water. The technique is characterized by high sensitivity and a wide range of detectable concentrations. It is not inferior in sensitivity to flow methods using fluorescent or chemiluminescent detection.

Keywords: phosphate, lucigenin, solid-phase chemiluminescence, artesian water.

Г. Сумарокова, инженер I категории

gssumarokova@gmail.com,

Р. Линник, канд. хим. наук,

О. Запорожец, д-р хим. наук,

Л. Зинько, канд. хим. наук,

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОФОСФАТА В ВОДАХ МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОЙ ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Разработка подходов для определения низких концентраций фосфатов в водных объектах не теряет своей актуальности. Хемилюминесцентный метод анализа обеспечивает необходимый уровень чувствительности определения, но имеет недостаток – не всегда достаточная избирательность. Сочетание хемилюминесцентного детектирования с сорбционным отделением аналита делает возможным анализ объектов с низким содержанием определяемого компонента и сложной матрицей. В основе данной методики лежит извлечение фосфата в форме восстановленной молибдосурьмянофосфатной гетерополиоксиды на поверхность силикагеля, модифицированного бромидом цетилтриметиламмония, с дальнейшим взаимодействием полученного концентрата с люцигенином. В оптимальных условиях определения градуировочная зависимость линейна в пределах от 3,7 до $147 \text{ мкг PO}_4^{3-}/\text{л}$ с пределом обнаружения $0,8 \text{ мкг PO}_4^{3-}/\text{л}$. Предложенная методика апробирована на примере бюветной воды.

Ключевые слова: фосфат, люцигенин, твердофазная хемилюминесценция, артезианская вода.