

УДК 54.412.2: 543.4

## СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРТОФОСФАТ-ИОНОВ В ПЛАСТОВЫХ ВОДАХ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ИНДИКАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Е.М. Басова\*, В.М. Иванов

*(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)*

Приведен краткий обзор методик определения ортофосфат-ионов в различных объектах методами спектрофотометрии и проточно-инжекционного анализа за период с 1995 по 2011 г. Модифицирована методика спектрофотометрического определения ортофосфата в виде молибдофосфорной гетерополикислоты, восстановленной аскорбиновой кислотой в присутствии тартрата калияантимонила. Методика позволяет определять 0,1–1,0 мг/л ортофосфат-ионов в природных водах, она проверена при анализе модельного раствора, близкого по составу к подземным водам Аригольского лицензионного участка. Достоинствами разработанной методики по сравнению с аттестованными являются экспрессность и меньший расход химических реактивов. Методика пригодна для выполнения индикаторных исследований в геофизике.

Ключевые слова: ортофосфат-ионы, восстановленная молибдофосфорная гетерополикислота, спектрофотометрия, подземные воды.

При индикаторном способе оценки нефтеотдачи в нагнетательную скважину вводят определенный объем водного раствора индикатора, периодически отбирают пробу жидкости из контрольных добывающих скважин, определяют концентрацию индикатора в водной фазе в лабораторных условиях, строят зависимость концентрации и массы индикатора от времени, проводят компьютерное моделирование с помощью модели слоистонеоднородного пласта с гидродинамически изолированными прослоями и выбирают фильтрационные параметры пласта, при которых рассчитанные и экспериментальные кривые «концентрация индикатора–время» совпадают [1]. Одним из рекомендуемых в [1] индикаторов является ортофосфат натрия. Метод аналитического контроля содержания индикатора должен удовлетворять ряду требований: высокая чувствительность (так как при движении индикатора происходит разбавление в  $10^3$ – $10^4$  раз), простота выполнения определений, экспрессность, высокая производительность, относительная дешевизна и доступность оборудования. Этим требованиям удовлетворяет метод спектрофотометрии.

### Методики спектрофотометрического определения фосфора(V)

Методики спектрофотометрического определения фосфора(V), опубликованные за последние 15

лет, обобщены в табл. 1, 2 [1–51]. Анализируя их, можно выделить ряд методологических подходов.

Основной формой определения фосфора(V) являются гетерополикислоты (ГПК): молибдофосфорная кислота (РМо) и ряд смешанных молибденовых ГПК, содержащих в качестве третьего компонента V(V), Bi(III) или Sb(III). Предпочитают использовать восстановленные (синие) формы ГПК (гетерополисини). Максимум светопоглощения желтой РМо лежит при 310 нм ( $\epsilon_{310} = 1,2 \cdot 10^4$ ) [52]. Однако, поскольку раствор содержит избыток молибдата, который также поглощает в УФ-области, фосфор(V) можно определять только при длинах волн, больших 345 нм, и с гораздо меньшей чувствительностью. Молярные коэффициенты поглощения восстановленных и смешанных ГПК высоки и позволяют достичь большей чувствительности, чем с использованием желтой РМо. Например, для молибдофосфорной сини  $\epsilon_{665} = 2,2 \cdot 10^4$  [8], для молибдовисмутофосфорной сини  $\epsilon_{720} = 1,66 \cdot 10^4$  [15] и для невосстановленной (желтой) молибдованадофосфорной кислоты  $\epsilon = 1,7 \cdot 10^4$  [14].

В качестве восстановителя используют главным образом аскорбиновую кислоту (табл. 1, 2). Известно, что воспроизводимость при восстановлении аскорбиновой кислотой выше, чем при использовании хлорида олова(II). Кроме того, аскорбиновая кислота –

\*Международный университет природы, общества и человека «Дубна».

Т а б л и ц а 1

## Определение фосфора(V) спектрофотометрическим методом

Соединение ( $\lambda$ , нм)	Восстановитель	Способ концентрирования (условия)	Линейный диапазон, мг/л	$C_{\text{мин}}$ ( $c_p$ ), мг/л	Объект анализа	Литература
PMo-синь + бромид цетилтриметил аммония	–	твёрдофазная экстракция ( $C_{18}$ )	0,18–4,0 мкг/л Р	(0,00005 Р)	морская вода	[2]
PMo-синь	аскорбиновая кислота + Sb(III)	выделение ВЭЖХ с обращенными фазами (1–10 мл)	$10^{-6}$ – $10^{-1}$ М	–	морская, пресная, природная вода	[3]
PMo-синь (680)	–	экстракция	0,001–0,05, % Р	–	нихромовая проволока	[4]
PMo-синь (750)	аскорбиновая кислота + Sb(III)	сорбция (Амберлит XAD-7, элюируют $CH_3CN$ )	–	2 мкг/л Р		[5]
PVMo-синь (720)	аскорбиновая кислота + Sb(III)	сорбция (пенотолуретан)	1–10 мкг Р	0,020 Р	минеральная, морская вода	[5]
PMo-синь	аскорбиновая кислота	–	0,01–20 $PO_4^{3-}$	–	речная, морская вода	[6]
PMo-синь (812), SiMo-синь (838)	1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота	–	0,42–4,9 $PO_4^{3-}$ 0,22–2,4 $SiO_3^{2-}$	–	природная, сточная вода, моющие средства	[7]
PMo-синь (665)	$SnCl_2$	–	–	–	лекарства с фосфатидилхолином	[8]
PMo-синь, SiMo-синь (410–820)	–	–	(0–20)· $10^{-6}$ М $PO_4^{3-}$ (0–40)· $10^{-6}$ М $SiO_3^{2-}$	–	солёная вода	[9]
PMo-синь	–	твёрдофазная экстракция (50 мл, активный уголь, импрегнированный $Zr(NO_3)_2$ , элюируют NaOH)	0,012–0,040 Р	0,001 Р	озерная, речная, морская вода	[10]
PMo, SiMo (420)	–	–	$7,5 \cdot 10^{-7}$ – $3,0 \cdot 10^{-5}$ М $PO_4^{3-}$ $5,0 \cdot 10^{-7}$ – $3,0 \cdot 10^{-5}$ М $SiO_3^{2-}$	–	подсолнечник	[11]
PMo-синь, AsMo-синь (410–820)	аскорбиновая кислота	–	(0–88)· $10^{-6}$ М $PO_4^{3-}$ (0–27)· $10^{-6}$ М $AsO_4^{3-}$	–	–	[12]

Продолжение табл. 1

PSbMo-синь, PBiMo синь (670)	аскорбиновая кислота + Sb(III) [Bi(III)]	экстракция (бутилацетат)	-	0,0003 P	-	[13]
PVMo	-	-	0-10 P	-	фосфат цинка	[14]
PBiMo-синь (водный раствор: 720, экстракт: 670)	аскорбиновая кислота	экстракция (метилизобутил-кетон)	водный раствор: 0-0,6 P; экстракт: 0-1,2 P	(водный раствор: 0,0078 P; экстракт: 0,0066 P)	уголь, зола	[15]
PSbMo-синь	аскорбиновая кислота	фильтрация (силикагель, бромид бензилцетилдиметиламмония, объем пробы 1,8 мл)	3-18	-	сточные воды	[16]
PSbMo-синь	аскорбиновая кислота	капиллярное проникновение (поливинилхлорид, бромид бензилцетилдиметиламмония)	1-18	-	сточные воды	[16]
PSbMo-синь	аскорбиновая кислота	-	-	-	-	[17]
PVMo	-	-	-	-	раствор для выщелачивания урана из руд	[18]
PSbMo-синь	аскорбиновая кислота	-	0,05-0,5 P	-	-	[19]
PMo + бриллиантовый зеленый	-	экстракция (расплавленный нафталин, растворение в ацетоне)	0,02-1,25 мкг P в пробе	-	вода	[20]
Mo(VI) + 3,3',5,5'-тетраметилбензидин (458)	-	флотация (вода -бензол) + экстракция (ДМСО - муравьиная кислота)	-	-	вода	[21]
Mo(VI) + родамин 6Ж (515 и 535)	-	-	0,00-0,24 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,0015	морская, речная, питьевая вода, порошковое молоко	[22]

Окончание табл. 1

РВiMo + полиметиновые красители	–	экстракция (бутилацетат)	–	10 <sup>-7</sup> М	[23]
РMo-синь + кристаллический фиолетовый	–	экстракция (толуол)	–	10 <sup>-7</sup> М	[23]
РГiMo + карбоциани-новые красители	–	–	2·10 <sup>-8</sup> –6·10 <sup>-7</sup>	(2,0·10 <sup>-6</sup> % Р)	[24]
РMo + малахитовый зеленый (600)	–	Tween 20	0–10 Р	(0,01 Р)	[25]
РMo + малахитовый зеленый (625)	–	–	–	–	[26]
РMo + малахитовый зеленый (625)	–	–	2·10 <sup>-7</sup> –2·10 <sup>-6</sup> М Р	–	[27]
Mo(VI) + сульфонитразо Э	–	экстракция (амилацетат)	0,02–0,28 Р	–	[28]
Mo(VI) + ализарин S (490)	–	–	(1–10)·10 <sup>-6</sup> М	–	[29]
РMo-синь (827), SiMo-синь (810)	аскорбиновая кислота	–	0,01–3,00 Р 0,01–5,00 Si	0,001 Р 0,004 Si	[30]
РMo-синь, SiMo-синь	метол, аскорбиновая кислота	–	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 0,12–1,7 (метол), 0,07–1,2 (аскорбиновая кислота); SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 0,12–1,5 (метол), 0,08–1,3 (аскорбиновая кислота)	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : 0,07 (метол), 0,02 (аскорбиновая кислота); SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> : 0,06 (метол), 0,02 (аскорбиновая кислота)	[31]
РMo-синь (820)	аскорбиновая кислота + Sb(III)	–	0,50–30 Р <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	–	[32]

Таблица 2

Определение фосфора(V) методом проточно-инжекционного анализа со спектрофотометрическим детектированием

Соединение ( $\lambda$ , нм)	Восстановитель	Линейный диапазон, мг/л (условия, объем пробы, мкл)	$C_{мин}$ , мг/л	Объект анализа	Производительность, ч <sup>-1</sup>	Литература
PMo-синь (710)	SnCl <sub>2</sub>	1·10 <sup>-8</sup> –1·10 <sup>-6</sup> МР (чистые растворы, капиллярная ячейка, $l = 1$ м)	1·10 <sup>-8</sup> МР	пресные природные воды	18	[33]
		3·10 <sup>-8</sup> –1·10 <sup>-6</sup> МР (с устранением мешающего влияния Si, капиллярная ячейка, $l = 1$ м)	1·10 <sup>-8</sup> МР			
		(2–3)·10 <sup>-5</sup> МР (обычная прочная ячейка, $l = 1$ см)	1·10 <sup>-6</sup> МР			
PMo-синь	–	–	–	почвенные вытяжки	–	[34]
PMo-синь	электрохимическое восстановление	0–20 Р	–	напитки, сточные воды, моча	–	[35]
PMo-синь (690)	–	–	–	лекарство фозиноприл	16	[36]
PMo-синь (690)	–	0,01–0,05 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (концентрирование на анионите)	–	слабоминерализованные воды	7 мин на одно определение	[37]
PMo, SiMo (405)	–	0,1–24 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 0,05–22 SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (500)	–	вода парового котла электростанции	60–120	[38]
PMo-синь	SnCl <sub>2</sub>	8,1·10 <sup>-7</sup> –3,23·10 <sup>-6</sup> М	1,5·10 <sup>-7</sup> М PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	морская вода	225	[39]
PMo, SiMo (690)	аскорбиновая кислота	до 2 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> и 2,5 SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (экстракционно-хроматографическое концентрирование, триоктиламин в хлороформе, продолжительность 1000 с, объем образца 33 мл)	0,005 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ; 0,02 SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	поверхностная вода	14 мин на одно определение	[40]
PMo-синь (700)	–	0,05–2,5 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (с концентрированием и без концентрирования на анионите AG1-X8)	0,03 PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	речная вода	50	[41]
PMo-синь (700)	–	(концентрирование на сополимере стирола)	–	–	–	[42]

Окончание табл. 2

РМо-синь, SiMo-синь (660)	аскорбиновая кислота	0,2–7 $\text{PO}_4^{3-}$ ; 5–50 $\text{SiO}_3^{2-}$	0,1 $\text{PO}_4^{3-}$ ; 1 $\text{SiO}_3^{2-}$		водоросль <i>Tetraselmis gracilis</i>	75 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ); 40 ( $\text{SiO}_3^{2-}$ )	[43]
$\text{Fe}^{3+} - \text{PO}_4^{3-}$	–	0,1–20 г/л $\text{H}_3\text{PO}_4$ (пробу для анализа разбавляют в 100 раз)	–		$\text{H}_3\text{PO}_4$	30	[44]
PSbMo			–		–		[45]
РМо-синь (710)	соль Мора	$2 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{PO}_4^{3-}$ (30)	–		–	66	[46]
РМо-синь	аскорбиновая кислота	1–10 $\text{PO}_4^{3-}$ (электроосмотический ввод реагентов, 0.1)	–		–	60	[47]
РМо-синь (830)	–	0–0,1 Р	0,001 Р		речная, сточная вода	20	[48]
RVMo	–	0–18 Р	0,15 Р		сточные и природные воды	30	[49]
РМо-синь	аскорбиновая кислота + Sb(III)	0–4	0,01 Р		сточные и природные воды	30	[49]
РМо + малахитовый зеленый	–	0–0,4	0,01 Р		сточные и природные воды	30	[49]
РМо + этиловый фиолетовый (555)	–	0–400 Р	0,7 Р		природная, водопроводная вода	120	[50]
РМо-синь (660)	аскорбиновая кислота	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$ М $\text{PO}_4^{3-}$	–		среды для ферментации	25	[51]

мягкий восстановитель, что предотвращает восстановление молибдена из избытка молибдата аммония. Достоинством хлорида олова(II) как восстановителя является более быстрая кинетика восстановления. Разработаны методики определения кремния(IV) и фосфора(V) с использованием метола и аскорбиновой кислоты [31]. С последним восстановителем достигнуты более низкие пределы обнаружения для обоих элементов (табл. 1).

Состав образующихся гетерополисиней авторы обычно не выясняют. Некоторые авторы пишут, что определяют фосфор(V) в виде молибдофосфорной сини, хотя в раствор вводили и соль сурьмы(III) [3, 32], некоторые считают, что образуются и восстанавливаются смешанные ГПК с участием сурьмы(III) [16, 17, 19] или висмута(III) [15]. Утверждают, что сурьма(III) играет роль катализатора и ускоряет образование окрашенного соединения [52]. Показано [45], что использование сурьмы(III) в составе молибдатного реагента повышает чувствительность определения и снижает зависимость светопоглощения от температуры. Таким образом, однозначного представления о роли сурьмы(III) в реакции восстановления молибдофосфорной ГПК нет.

#### **Способы повышения чувствительности определения фосфора(V)**

Разработанные методики использовали для анализа различных образцов, в большинстве случаев это природные и сточные воды. В образцах природных вод содержание фосфора(V) низкое (0,03–0,5 мг/л). Фосфаты опасны по органолептическому признаку и отнесены к третьему классу опасности (по: СанПиН 2.1.4.1047-01). Избыток соединений фосфора в водных объектах окружающей среды вызывает процессы эвтрофирования и ухудшает качество воды. Предельно допустимая концентрация (ПДК) фосфатов в питьевой воде составляет 3,5 мг/дм<sup>3</sup>, что соответствует санитарной норме, ПДК для вод рыбохозяйственного назначения составляет 0,2 мг/дм<sup>3</sup>. Можно выделить несколько методических приемов, приводящих к снижению пределов обнаружения фосфата.

Во-первых, использование традиционных способов концентрирования: экстракции кислородсодержащими растворителями [13, 14, 22] и твердофазной экстракции [2, 5, 10]. При этом методом твердофазной экстракции можно концентрировать и образовавшуюся ГПК [2, 5]. и исходный ортофосфат-ион [10]. Так, растворимую в воде молибдофосфорную синь концентрировали в виде гидрофобного ионного ассо-

циата с бромидом цетилтриметиламмония на колонке с C18-фазой [2]. Достигнуты высокие коэффициенты концентрирования (например,  $5 \cdot 10^3$  [5]).

Во-вторых, образование ионных ассоциатов с основными красителями [20, 22–26], которые либо экстрагируют органическими растворителями [22, 23], расплавленным нафталином [20], либо концентрируют флотацией [21]. Например, ортофосфат, молибдат и 3,3',5,5'-тетраметилбензидин в кислой среде образуют комплекс, который в виде ионного ассоциата с отрицательно заряженными ионами флотируют на поверхности раздела вода–бензол, а затем экстрагируют смесью диметилсульфоксида и муравьиной кислоты [21]. Ионные ассоциаты имеют высокие молярные коэффициенты поглощения. Например, для ионного ассоциата РМо с бриллиантовым зеленым  $\epsilon_{625} = 1,04 \cdot 10^5$  [26], что приводит к десятикратному увеличению чувствительности определения фосфора(V). Дополнительным преимуществом использования реакций образования ионных ассоциатов с основными красителями является их устойчивость во времени и высокая воспроизводимость результатов.

Формулу тройного комплекса между ортофосфатом, молибдатом и родамином 6Ж авторы не приводят [22]. Однако полученные соотношения ( $\text{PO}_4^{3-}:\text{родамин 6Ж} = 1:4$  и  $\text{PO}_4^{3-}:\text{молибдат} = 1:15$ ) позволяют предположить, что в тройной комплекс входит РМо.

Третий подход основан на использовании аналитических реакций молибдена(VI). Снижение пределов обнаружения фосфора(V) достигается за счет использования «умножительной реакции» [28, 29]. Соотношение Р:Мо в ГПК составляет 1:12 (или 1:11 в смешанных формах). Поэтому количественное выделение ГПК, разложение на компоненты и спектрофотометрическое определение молибдата с органическими реагентами дает коэффициент умножения 11–12. В работе [28] образовавшуюся РМо отделяли от избытка молибдата экстракцией амилацетатом, рекстрагировали слабощелочным раствором, разрушали и определяли молибден(VI) реагентом сульфонитразо Э. Разработана методика [29] косвенного определения ортофосфата, основанная на уменьшении светопоглощения комплекса молибдена(VI) с ализарином S ( $\epsilon = 3,5 \cdot 10^4$ ) в присутствии фосфата за счет образования ГПК.

$\alpha$ -Формы ГПК медленно переходят в  $\beta$ -формы [53]. Стабилизация  $\beta$ -форм молибденовых ГПК достигается в водно-органических средах, при этом по чувствительности определения методики с использо-

ванием смешанных сред несколько превосходят методики определения в водных средах [53]. Изучено влияние природы и концентрации органического растворителя в смешанных растворах на образование восстановленной РМо [6]. Оптимальной средой является смесь вода–ацетонитрил.

#### *Разработка тест-методов*

Часто необходимо оценить наличие и определить содержание соединений непосредственно на месте (в полевых условиях). Такие задачи решают с помощью тест-методов. Разработаны две методики, в которых используют комплекты разного типа [16, 32]. Предложено определять концентрацию ортофосфата по длине окрашенной полосы, образующейся в индикаторной трубке, аналогичной трубке для определения газов [16]. Сорбент, которым заполняют трубки, предварительно покрывают бромидом бензилцетилдиметиламмония.

В варианте колоночной фильтрации в качестве носителя используют силикагель. Раствор с восстановленной молибдосурьмянофосфорной кислотой (PSbMo-синь) загружают в верхнюю часть колонки. Окрашенная полоса образуется при улавливании PSbMo-сини катионом четвертичного аммониевого основания за счет образования гидрофобной ионной пары. При колоночной фильтрации длина окрашенной полосы прямо пропорциональна концентрации фосфора, оптимальный объем раствора 1,8 мл.

При реализации варианта капиллярного проникновения в качестве адсорбента используют поливинилхлорид, колонку ставят в сосуд с раствором PSbMo-сини аналогично тому, как это делается в восходящей тонкослойной хроматографии. В случае варианта капиллярного проникновения интенсивность окраски слабее, длина окрашенной полосы короче, зависимость длины полосы от концентрации экспоненциальная. Поскольку поливинилхлорид – непористый сорбент, объем проникающего раствора и, следовательно, длина окрашенной полосы контролируются объемом слоя и плотностью упаковки, которая зависит от однородности частиц сорбента.

Применяют также другой формат тест-метода – блистерный [32]. В блистере содержится смесь сухих реагентов ( $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 0,5H_2O$ ,  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ ,  $KHSO_4$ ,  $NaHSO_4$ , винная кислота), адсорбированных на поверхности силикагеля. Раздельное нанесение реагентов на поверхность силикагеля позволяет изолировать каждый

из реагентов до момента протекания химической реакции. Химическая реакция начинается после прибавления к вскрытой блистерной ячейке трех капель анализируемого раствора. Концентрацию ортофосфат-ионов оценивают через 3–5 мин сравнением окраски раствора с предварительно полученной колориметрической шкалой.

#### *Изучение мешающего влияния*

Кремний(IV) и мышьяк(V) образуют аналогичные ГПК. Поэтому в большинстве методик оптимальные условия образования и восстановления РМо выбирают таким образом, чтобы молибдокремниевая (SiMo) и молибдомышьяковая (AsMo) кислоты не образовывались. Изучено влияние ионов  $CrO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ ,  $VO_3^-$ ,  $MnO_4^-$  и  $Ge(OH)_4$  на спектрофотометрическое определение ортофосфат-ионов в виде PSbMo-сини [17].

Германат- и вольфрамат-ионы также могут образовывать синие комплексы, однако реакции протекают довольно медленно, а образующиеся соединения имеют более низкие молярные коэффициенты поглощения. Это приводит к завышенным результатам определения фосфора(V) при больших избытках  $Ge(OH)_4$  ( $\geq 20$ ) и  $WO_4^{2-}$  ( $\geq 200$ ). Большие количества хромат-, ванадат- и перманганат-ионов, наоборот, снижают интенсивность синей окраски PSbMo-сини, приводя к заниженным результатам определения ортофосфата. Следовательно, использование перманганата для устранения мешающего влияния сероводорода и сульфид-ионов при определении фосфора(V) в водах, как рекомендуют в руководящем документе 2005 г. [54], проблематично.

Показано, что арсенат-, силикат- и ортофосфат-ионы по-разному влияют на образование PSbMo-сини [19]. Арсенат-ион образует AsMo-синь, но реагирует медленнее фосфата, поэтому устранить мешающее влияние арсената при низких концентрациях (до 10 мкг/л) можно просто выбором меньшей продолжительности образования PSbMo-сини (5 мин), что также рекомендуют в работе [54]. Высокие концентрации фторид-ионов ( $>20$  мкг/мл) замедляют развитие окраски PSbMo-сини. Силикат-ионы увеличивают оптическую плотность растворов при длительном стоянии за счет образования синего гетерополикомплекса. Высокие концентрации фторид-ионов противодействуют образованию синего комплекса между силикат- и молибдат-ионами. Мешающее влияние кремния(IV) на об-



разование комплекса между ортофосфатом, молибдатом и 3,3',5,5'-тетраметилбензидином устраняют винной кислотой [21]. Изучено мешающее влияние мышьяка(V) на определение фосфора в виде ионного ассоциата гетерополикислоты с малахитовым зеленым [26].

### **Одновременное определение фосфора(V) и кремния(IV)**

Имеется несколько публикаций, посвященных одновременному определению фосфора(V) и кремния(IV) [7, 9, 11, 30, 31], а также фосфора и мышьяка [12]. Существует несколько методических подходов. Для одновременного определения двух ГПК использовали методы многомерной градуировки: метод дробных наименьших квадратов [9, 12] и метод главных компонент и искусственных нейронных сетей [30]. Если в работе [9] спектры поглощения восстановленных РМо и SiMo регистрировали в условиях, обеспечивающих одинаковую скорость образования комплексов (через 30 мин после смешения реагентов), то в работе [12] модель дробных наименьших квадратов была основана на комбинировании двух эффектов – различных спектральных характеристик и различий в кинетике образования восстановленных РМо и AsMo. Модель в методе дробных наименьших квадратов, основанная на комбинировании этих двух эффектов, оказалась лучше моделей, основанных только на одном эффекте. Градуировочные графики строили, используя 31 спектр поглощения в диапазоне 410–820 нм, снятые с интервалом 2 нм (всего 205 точек). По мнению авторов, ортофосфат-ион катализирует реакцию между арсенат-ионом и реагентами за счет образования одного и более смешанных комплексов.

Одновременно определить фосфор(V) и кремний(IV) можно и с использованием спектрофотометрии по первой производной [7, 31]. В работе [11] одновременное определение ортофосфат- и силикат-ионов основано на различной скорости образования ГПК. Реакцию проводили в условиях непрерывного добавления раствора молибдата натрия со скоростью 2 мл/мин при постоянном перемешивании. Оптическую плотность регистрировали через каждые 3 с. На зависимости оптической плотности от времени наблюдаются два последовательных линейных сегмента с различным тангенсом угла наклона, из которых определяли скорости реакций более быстро (ортофосфат) и более медленно (силикат) реагирующих аналитов. Скорость реакции пропорциональна концентрации.

Методика позволяет анализировать смеси с соотношением ортофосфат:силикатот 10:1 до 1:20.

### **Проточно-инжекционный анализ**

Проточно-инжекционный анализ (ПИА) – универсальный метод анализа растворов. Любую спектрофотометрическую методику можно осуществить в варианте ПИА. ПИА является методом микроанализа, объем пробы составляет от 1 до 200 мкл, на одно определение расходуется около 0,5 мл растворов реагента. Разработана система микро-ПИА для определения ортофосфат-ионов в виде РМо-сини с использованием электроосмотического введения реагентов (аскорбиновой кислоты и молибдата аммония) и раствора пробы, в которой объем вводимой пробы составил всего 0,1 мкл [47]. Основным достоинством ПИА является высокая производительность, что особенно необходимо при анализе большого числа проб. Производительность обычно составляет 20–60 образцов в 1 ч (табл. 2). Сконструирована и апробирована компактная портативная проточно-инжекционная система для определения ортофосфатов в морской воде, позволяющая анализировать 225 образцов в 1 ч [34]. В работах [34, 35, 43, 49, 51] использовали вариант последовательного инъекционного анализа в автоматизированном режиме на специальном приборе (всеми операциями управляет компьютер).

Как видно из табл. 2, методом ПИА фосфор(V) определяют в основном в виде восстановленной РМо, можно использовать и реакцию образования ионных ассоциатов ГПК с красителями. Интересен подход электрохимического восстановления РМо с применением трубчатого рабочего электрода из нержавеющей стали [35]. Особняком стоит работа [44], в которой определение фосфора(V) основано на уменьшении оптической плотности раствора  $FeCl_3$  при введении в его струю пробы за счет образования комплекса железа(III) с ортофосфат-ионами.

Пределы обнаружения находятся на том же уровне, что и для обычных спектрофотометрических методик. Для снижения пределов обнаружения в жидкостную линию проточной системы вводят микроколону, заполненную подходящим сорбентом [23, 41, 42]. Изучено концентрирование РМо-сини на полимерных сорбентах – сополимере стирола и дивинилбензола, полиметакрилате, декстране [42]. Аналит элюировали щелочным раствором, не содержащим органических растворителей. Показано, что РМо-синь удерживается на полимерных сорбентах преимущественно за счет быстрой адсорбции и частично

за счет медленной диффузии, причем относительный вклад в удерживание каждого из процессов зависит от химической природы полимера. При продолжительности концентрирования 120 с на концентрирующей колонке, расположенной вблизи детектора для минимизации транспортной дисперсии и заполненной сополимером стирола и дивинилбензола, аналитический сигнал увеличивается в 30–50 раз.

Чувствительность определения фосфора(V) по реакции образования РМо-сини лимитируется длиной оптического пути обычной проточной ячейки (1 см). Описана проточноинжекционная система, содержащая жидкостную волноводную капиллярную ячейку длиной 1 м и миниатюрный волоконно-оптический спектрометр, позволяющая снизить предел обнаружения фосфора в 100 раз по сравнению с обычной ячейкой [33].

Если концентрация фосфора(V) в образце, наоборот, велика, то в систему вводят камеру разбавления, в результате можно анализировать растворы с содержанием фосфора 0,3–800 мг/л, тогда как градуировочный график линеен до концентрации 20 мг/л [35]. Автоматическое разбавление пробы предусмотрено и в работе [51].

Методом ПИА также можно одновременно определять ортофосфат- и силикат-ионы в образце [38, 43], однако применяемые подходы отличны от подходов в методе спектрофотометрии. Одновременное определение ортофосфата и силиката с использованием последовательного инъекционного анализа основано на использовании раствора реагента с добавками различных маскирующих веществ [43]. Мешающее влияние силикат-ионов при определении ортофосфат-ионов устраняли, вводя в реагент ( $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор молибдата аммония в 0,2 М  $\text{HNO}_3$ ) 0,25 мас.% щавелевой кислоты, а мешающее влияние ортофосфат-иона на определение силикат-иона устраняли, добавляя 10%-ю щавелевую кислоту в реакционную зону, где уже образовались РМо и SiMo, для разрушения РМо. Использовали [38] проточную систему с двумя ячейками: при прохождении зоны образца через первую проточную ячейку определяли суммарную концентрацию ортофосфат- и силикат-ионов, во второй проточной ячейке определяли концентрацию силиката, маскируя зону желтой РМо щавелевой кислотой. Концентрацию ортофосфат-ионов в пробе определяли по разности найденных концентраций.

Мешающее влияние силиката при определении ортофосфата устраняли добавлением 0,1%-го раствора винной кислоты [33]. Причем маскирующий реагент добавляли и в раствор носителя, и в раствор

пробы для исключения влияния коэффициента преломления на аналитический сигнал. Для снижения мешающего влияния силикат-ионов на непрерывное проточное определение ортофосфат-ионов рекомендуют поддерживать pH раствора равным 1,0, комнатную температуру, соотношение  $[\text{H}^+]/[\text{Mo(VI)}] = 70$  и добавлять сурьму(III) [45].

ГПК образуют именно  $\text{PO}_4^{3-}$ -ионы. В речных и сточных водах фосфор может присутствовать в трех формах [54]: ортофосфат, конденсированные фосфаты (полифосфаты, к которым также относят и пирофосфаты) и фосфорорганические соединения. Общее (валовое) содержание фосфора в пробе определяют после перевода всех фосфорсодержащих соединений в ортофосфат. В работе [48] стадию пробоподготовки включили в жидкостную линию в режиме реального времени. Соединения фосфора окисляли  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  в сернокислой среде при облучении светом ртутной лампы для фотоокислительного разложения. Фосфорсодержащий препарат для лечения гипертонии (фозиноприл) минерализовали с помощью  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  при облучении УФ-светом [36]. Градуировочный график линеен в диапазоне  $1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-4}$  М фозиноприла, предел обнаружения  $5 \cdot 10^{-7}$  М.

При проведении индикаторных исследований на одной нагнетательной скважине контроль распределения индикатора ведут в нескольких (например, в четырех [1]) добывающих скважинах в течение длительного периода (например, 140 суток [1]). Таким образом, при проведении эксперимента приходится анализировать сотни проб. Следовательно, для таких анализов наиболее целесообразно использовать ПИА. Однако в химической лаборатории такого оборудования нет.

Цель настоящей работы состояла в разработке методики спектрофотометрического определения ортофосфат-ионов в пластовых водах.

## Экспериментальная часть

### Реагенты

Использовали  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  «х.ч.» («Реахим», СССР),  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  «ч.д.а.» (НПО «ЭКРОС», Россия), конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  «х.ч.» (НПО «ЭКРОС», Россия), аскорбиновую кислоту (ЗАО «Вектон», Россия),  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Все растворы готовили с использованием бидистиллированной воды и хранили в пластиковых бутылках.

Раствор  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,5 мг/л) готовили растворением 0,07165 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  в воде в колбе емкостью 100 мл.

Раствор с концентрацией  $\text{PO}_4^{3-}$  1 мкг/мл готовили разбавлением исходного в день использования. 5%-й раствор парамолибдата аммония готовили растворением навески 5 г  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  в колбе емкостью 100 мл в небольшом количестве воды при нагревании на плитке и после охлаждения разбавляли водой до метки. Для приготовления 2,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в стакан наливали 428,6 мл воды, приливали при перемешивании 71,4 мл конц.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , охлаждали и измеряли плотность полученного раствора ареометром. Плотность раствора 1,138 г/мл, что соответствует 2,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Для приготовления 0,24 М раствора аскорбиновой кислоты 1,056 г растворяли в воде в колбе емкостью 25 мл в день использования.

Для приготовления смешанного реагента  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в колбу емкостью 250 мл вносили 0,037 г тартрата калия-антимонила, растворяли в небольшом количестве воды, приливали 125 мл 2,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (135,9 мл 2,3 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , чтобы конечная концентрация составила 1,25 М), 40 мл 5%-го раствора парамолибдата аммония и разбавляли водой до метки. Смешанный реагент устойчив по крайней мере в течение 1 месяца.

### *Аппаратура*

Оптическую плотность растворов измеряли на фотометрах КФК-2МП или КФК-3 при 750 или 890 нм соответственно в кюветах с  $l = 5$  см.

### *Методика эксперимента*

В колбы емкостью 25 мл вводили до 20 мл раствора, содержащего ортофосфат-ионы; 4 мл смешанного реагента; 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты. Смесь разбавляли водой до метки и измеряли оптическую плотность относительно раствора контрольного (холостого) опыта.

### **Результаты и их обсуждение**

#### ***Выбор условий образования восстановленной молибдофосфорной гетерополикислоты***

В табл. 3 приведены оптимальные условия определения фосфора(V) в виде ГПК в водах с помощью разных аттестованных методик и для сравнения двух методик, приведенных в известных монографиях по спектрофотометрии. Видно, что все методики с использованием гетерополисини можно разделить на две группы в зависимости от кислотности среды. Концентрации остальных реагентов близки. Длина волны измерения поглощения растворов различается. Известно, что длина волны максимума поглощения за-

висит, главным образом, от природы восстановителя и типа  $\alpha$ - или  $\beta$ -изомера ГПК [52]. Светопоглощение гетерополисиней, находящихся в коллоидном состоянии, зависит от температуры и ионной силы раствора [52] (следует учитывать возможности используемого прибора). Различна продолжительность развития синей окраски (табл. 3).

В нашей работе в качестве оптимальных условий выбраны кислотность раствора (0,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), концентрация парамолибдата аммония (0,001035 М), концентрация молибдена(VI) (0,007245 М), концентрация сурьмы(III) (0,000071 М) и концентрация аскорбиновой кислоты (0,0048 М). По сравнению с данными табл. 3 мы увеличили концентрации сурьмы(III) в 1,1 раза и парамолибдата аммония в 1,5 раза. Известно, что для образования желтой молибдофосфорной кислоты оптимальна среда 0,12 М [52] (0,85 н. раствор минеральной кислоты [53]). В этих условиях не образуется молибдокремниевая кислота, которая существует в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -изомеров при pH 1,5–2,0 [53] (1,0–1,8 [52]) и 3,0–4,0 [58] (2,5–4,0 [52]). Выбор кислотности раствора 0,2 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  был обусловлен следующими соображениями. Условия образования восстановленной молибдокремниевой кислоты в разных методиках отличаются: например, для определения кремния в природных водах в методике [52] при pH 3,8–4,8 (ацетатный буферный раствор) восстанавливают  $\alpha$ -молибдокремниевую кислоту смесью Sn(IV) и аскорбиновой кислоты, а в методике [53] сначала восстанавливают  $\beta$ -молибдокремниевую кислоту эйконогеном в среде 0,045 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . В отличие от молибдофосфорной сини при образовании молибдокремниевой сини в обоих случаях восстановитель добавляют не сразу, а только после полного образования соответствующей желтой ГПК. Восстановление сразу и в условиях, неоптимальных для образования молибдокремниевой кислоты, должно способствовать уменьшению мешающего влияния кремния на определение фосфора.

Время развития окраски изучали с помощью трехпальцевого смесителя, зависимость оптической плотности от времени измеряли относительно воды. Показано, что в отсутствие тартрата калия-антимонила реакция протекает очень медленно и не достигает постоянного значения за приемлемое время при комнатной температуре (введено 10 мкг ортофосфат-ионов, КФК-3) (табл. 4). Однако в присутствии тартрата калия-антимонила постоянное значение оптической плотности устанавливается уже через 2 мин после смешения реагентов и сохраняется в течение по крайней мере 30 мин (табл. 5).

Таблица 3

## Условия определения фосфора(V) в виде молибдофосфорной сини в водах аттестованными методиками

Методика	$V_{\text{общ}}$ ( $V_{\text{проба}}$ ), мл	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	$c[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ , М	$c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ [ $c(\text{H}^+)$ ], М	$c[\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}]$ , М	Восстановитель (с, М)	$\lambda$ , нм	$t$ , мин
[54]	60,0 (50,0)	0,010–0,200 Р	$8 \cdot 10^{-4}$	0,208 [0,416]	$6,8 \cdot 10^{-5}$	аскорбиновая кислота (0,005)	882	10–15
[55]	55,5 (50,0)	0,05–1,0 $\text{PO}_4^{3-}$	$4,4 \cdot 10^{-4}$	0,113 [0,226]	$1,8 \cdot 10^{-5}$	аскорбиновая кислота (0,0033)	690	15
[56]	52,5 (50,0)	0,05–1,5 $\text{PO}_4^{3-}$	$3,85 \cdot 10^{-4}$	0,103 [0,206]	$4 \cdot 10^{-5}$	аскорбиновая кислота (0,0054)	810	15–20
[57]	51,1 (50,0)		$4 \cdot 10^{-4}$	0,128 [0,252]	–	$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ( $8,7 \cdot 10^{-5}$ )	690–720	10
[1]	18,0 (3,0)	6–60 $\text{P}_2\text{O}_5$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,3 НСl [0,3]	–	аскорбиновая кислота (0,016)	750	15 (80°C)
[58]*	100,0 (50,0)	2–50 $\text{P}_2\text{O}_5$	$3,4 \cdot 10^{-3}$	0,4 $\text{HNO}_3$ [0,4]	–	–	440	Сразу
[52]	50,0 (40,0)	10–70 мкг Р, 5–80 мкг $\text{P}_2\text{O}_5$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,2 [0,4]	$7,1 \cdot 10^{-5}$	аскорбиновая кислота (0,0048)	882	10
[53]	25,0	0–0,5 мкг Р	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,4 М НСl [0,4]	$6,5 \cdot 10^{-5}$	аскорбиновая кислота (0,0048)	830	3–5

Примечание. \* В виде молибдованадофосфорной кислоты.

Таблица 4

$t$ , мин	2	4	6	8	10	12	16	20	30	35
$A$ , 830 нм	0,090	0,096	0,103	0,110	0,117	0,123	0,138	0,152	0,185	0,202

Таблица 5

$t$ , мин	2	4	8	10	14	20	30
$A$ , 890 нм	0,330	0,331	0,331	0,330	0,329	0,329	0,328

Таким образом, измерять оптическую плотность можно сразу же после приготовления растворов. Полученный результат отличается от данных работы [52], в которой указано, что окраска раствора со временем увеличивается и поэтому измерение оптической плотности проводят ровно через 10 мин.

При введении в раствор тартрата калия-антимонилла наблюдается батохромный сдвиг максимума светопоглощения (введено 10 мкг фосфата, КФК-3) (табл. 6) по сравнению со спектром в отсутствие этой соли (табл. 7).

Далее оптическую плотность измеряли при 890 нм (фотометр КФК-3) или при 750 нм (КФК-2МП). Последний фотометр должен быть оснащен светофильтром с максимумом пропускания при 870 нм.

**Построение градуировочного графика**

В мерные колбы емкостью 25 мл каждая вводили раствор  $\text{KН}_2\text{PО}_4$ , содержащий от 2 до 20 мкг  $\text{PО}_4^-$ , 4 мл раствора смешанного реагента, 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты и разбавляли водой до метки. Измеряли оптическую плотность растворов при 890 нм (КФК-3) или 750 нм (КФК-2МП) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно раствора контрольного опыта, содержащего все реагенты, кроме фосфата. Градуировочные графики описываются уравнениями, приведенными в табл. 8. Для анализа можно брать 20 мл образца воды, поэтому диапазон определяемых концентраций ортофосфат-ионов в образце составляет 0,1–1,0 мг/л.

**Изучение мешающего влияния**

В литературе отмечается, что катионы и анионы в тех концентрациях, в которых они присутствуют в природных водах, не мешают определению фосфора(V). Большие количества железа(III) рекомендуют маскировать ЭДТА, а нитрит-ионы – сульфаминовой кислотой [54, 55]. Интересно отметить, что окисление синего молибдофосфорного комплекса при добавлении нитрит-ионов, что приводит к уменьшению оптической плотности раствора, положено в основу методики одновременного определения нитрита и нитрата в образцах воды и рыбы в варианте ПИА [59]. Кремний(IV) мешает при концентрациях выше 200 мг/л [54].

Результаты определения фосфата в присутствии мешающих ионов приведены в табл. 9. Видно, что наибольшее мешающее влияние оказывает кремний(IV), причем мешающий эффект проявляется максимально, если измерение проводить через некоторое время после приготовления растворов.

Кремний(IV) также образует гетерополисинь, однако скорость образования этого комплекса ниже, чем молибдофосфорной сини. Следовательно, достоинством модифицированной методики является измерение оптической плотности растворов сразу после приготовления, что, с одной стороны, повышает экспрессность определения и особенно важно при выполнении массовых анализов, а с другой, снижает мешающее влияние силикат-ионов.

Т а б л и ц а 6

$\lambda$ , нм	800	810	820	830	840	850	860	870	880	890	900	910
A	0,289	0,299	0,312	0,329	0,347	0,367	0,389	0,406	0,417	0,422	0,418	0,403

Т а б л и ц а 7

$\lambda$ , нм	770	780	790	800	810	820	830	840	850	860	870	880
A	0,121	0,127	0,133	0,137	0,141	0,144	0,156	0,154	0,151	0,142	0,134	0,123

Т а б л и ц а 8

Фотометр	Оптическая плотность	Концентрация (с, мкг)	r	r <sup>2</sup>
КФК-3, 890 нм	$A = 0,01 + 0,407c$ (n = 6)	2–20	r = 0,9990	r <sup>2</sup> = 0,9980
КФК-2МП, 750 нм	$A = 0,0318c$ (n = 6)	3–20	r = 0,9997	r <sup>2</sup> = 0,9993

Т а б л и ц а 9

Процентная мера правильности ( $R$ , %) определения ортофосфат-ионов в присутствии некоторых сопутствующих компонентов (введено 10 мкг ортофосфат-ионов,  $n = 2$ )

Мешающий компонент	Введено, мкг	Избыток	$R$ , %
$\text{NO}_2^-$	5,2	0,5	101,0
Si(IV)	500	50	100,6
	1000	100	105,7
	1500	150	109,1 (194,5*)
Fe(III)	200	20	96,1
	2000	200	109,5

\*Измерено через 30 мин после приготовления растворов.

#### Анализ модельного образца воды

Разработанную методику предполагается использовать на нефтяных месторождениях Западной Сибири. Подземные воды двух скважин на участке западнее пос. Аригольское проанализированы двумя лабораториями в 2001–2009 гг. Концентрации различных компонентов (мг/л) варьировались в диапазонах: 0,50–4,81 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ); 10,9–31,9 (Si(IV)); <0,003–0,092 ( $\text{NO}_2^-$ ); 2,0–3,0 (Fe(III)) (один раз концентрация

Fe(III) составила 20,1 мг/л, что вызывает подозрение), 4,0–40,1 (Ca(II)); 5,0–36,5 (Mg(II)); 4 (K); 146–171 ( $\text{Na}^+$ ); 128,2–177,3 ( $\text{Cl}^-$ ); 3,3–366 ( $\text{HCO}_3^-$ ). Видно, что разработанная методика позволяет определять такие величины концентрации ортофосфат-ионов.

Нами был приготовлен модельный образец воды следующего состава (мг/л):  $\text{PO}_4^{3-}$  (0,5);  $\text{SiO}_3^{2-}$  (3,2);  $\text{NO}_2^-$  (0,1);  $\text{Fe}^{3+}$  (2,8);  $\text{Ca}^{2+}$  (40,0);  $\text{Mg}^{2+}$  (24,0);  $\text{HCO}_3^-$  (359,9);  $\text{Cl}^-$  (140,8);  $\text{Na}^+$  (188,1);  $\text{K}^+$  (0,29).

Результаты анализа модельного образца приведены в табл. 10. Следует отметить, что на следующий день после приготовления в образце выпал осадок, а концентрация ортофосфат-ионов в растворе после фильтрования составляла всего 38% от приготовленной. Это свидетельствует об образовании ортофосфата кальция при стоянии. Процентная мера правильности при определении ортофосфат-ионов в образце сразу после его приготовления составила 97,3%. Следовательно, взаимодействие ортофосфата с компонентами пластовых вод и породами необходимо учитывать при выборе концентрации индикатора в закачиваемой в скважину воде в геофизических экспериментах. Однако анализ образца методом добавок показал, что разработанная методика является правильной: процентная мера правильности определения добавок составила 93,3–100%.

Достоинством разработанной методики по сравнению с аттестованными методиками также яв-

Т а б л и ц а 10

Результаты определения ортофосфат-ионов в модельном образце воды (объем пробы 15 мл, концентрация 0,5 мг/л или 7,5 мкг  $\text{PO}_4^{3-}$  в 15 мл,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Образец, мкг	Введено, мкг	Найдено		$s_r$	Найдена добавка, мкг	$R$ , %
		мкг	мг/л			
Через сутки после приготовления	0	2,8±0,7	0,19	0,10	0	–
	6,0	8,8±0,6	–	0,02	6,0	100
	12,0	14,0±0,8	–	0,02	11,2	93,3
Сразу после приготовления	0	7,3±0,4	0,49	0,02	0	–
Через 1 ч после приготовления	0	4,8±0,6	0,32	0,05	0	–
	6,0	10,8±0,5	–	0,02	6,0	100
	12,0	16,8±0,2	–	0,005	12,0	100

ляется меньший расход реактивов на одно определение и, следовательно, удешевление анализа. Это особенно важно при проведении серийных анализов, например, при индикаторных исследованиях для оценки нефтеотдачи и заводнения нефтяных залежей.

### Выполнение определения

В колбы емкостью 25 мл вводят от 2 до 20 мл (в зависимости от содержания ортофосфат-ионов) анализируемого образца воды, 4 мл раствора смешанно-

го реагента, 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность растворов при 890 нм (КФК-3) или 870 нм (КФК-2МП) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 5 см относительно раствора контрольного опыта, в который вместо анализируемого образца добавляют бидистиллированную воду и все реагенты. Содержание ортофосфат-ионов (мкг) находят по градуировочному графику, а концентрацию ортофосфат-ионов в образце (мг/л) как отношение содержания к объему пробы (мл).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. РД 39-0147-428-1988. Методическое руководство по технологии проведения индикаторных исследований и интерпретации их результатов для регулирования и контроля процесса заводнения нефтяных залежей. М., 1988.
2. Liang Y., Yuan D., Lin Q. // Fenxi huaxue = Chin. J. Anal. Chem. 2005. **33**. N 8. P. 1053.
3. Haberer J.L., Brandes J.A. // Mar. Chem. 2003. **82**. N 3–4. P. 185.
4. Qu X.-W. // Guangpu shiyanshi = Chin. J. Spectrosc. Lab. 2003. **20**. N 3. P. 433.
5. Медведцкий А.В., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2003. **58**. № 9. С. 944.
6. Ueda T., Hojo M., Shimizu K. // Anal. Sci. 2001. **17**. N 12. P. 1431.
7. El-Sayed A.Y., Hussein Y. Z., Mohammed M.A. // Anal. Sci. 2001. **17**. N 12. P. 1461.
8. Sun C., Wang R. // Fushun shiyou xueyuan xuebao=J. Fushun. Petrol. Inst. 1999. **19**. N 4. P. 38.
9. Petterson A.K., Karlberg B. // Anal. chim. acta. 1999. **378**. N 1–3. P. 183.
10. Okumura M., Fujinaga K., Seike Y., Hayashi K. // Anal. Sci. 1998. **14**. N 2. P. 417.
11. Jimenez-Prieto R., Silva M. // Analyst. 1998. **123**. № 11. P. 2389.
12. Petterson A.K., Karlberg B. // Anal. chim. acta // 1997. **354**. N 1–3. P. 241.
13. Vishnikina E.V., Svinarenko T.E., Vishnikin A. B., Chmilenko F.A. / International Conference «Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)» devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12–18, 2005: Book of Abstracts, Kyiv: Kyiv. Taras Shevchenko Nat. Univ. 2005. P. 156.
14. Yuan A., Tao P., Zhan F., Ma S., Deng G. // Wujiyan gongye= Inorg. Chem. Ind. 2005. **37**. N 5. P. 50.
15. Mihajlovic R.P., Ignjatovic N.R., Todorovic M.R., Hocljajter-Antunovic I., Kaljevic V.M. // J. Serb. Chem. Soc. 2003. **68**. № 1. P. 65.
16. Kiso Y., Kuzawa K., Saito Y., Yamada T., Nagai M., Jung Y.-J., Min K.-S. // Analyt. and Bioanalyt. Chem. 2002. **374**. N 7–8. P. 1212.
17. Blomquist S., Westin S. // Anal. chim. acta. 1998. **358**. № 3. P. 245.
18. Murty D.S.R., Thangaraj A., Radhamani R., Rangaswamy R. // Talanta. 1995. **42**. N 7. P. 495.
19. Blomquist S., Hjellstrom K., Sjosten A. // Anal. Chem. 1993. **54**. N 1. P. 31.
20. Трохименко О.М., Сотник Т.В., Набиванец Б.И. // Укр. хим. ж. 2002. **68**. № 5–6. С. 87.
21. Di J., Liu Q., Li W. // Talanta. 2000. **53**. N 3. P. 511.
22. Kartikeyan S., Rao T.P., Iyer C.S.P., Damodaran A.D. // Microchim. acta. 1994. **113**. N 1–2. P. 71.
23. Khlyntseva S.V., Vishnikin A. B. / International Conference «Analytical Chemistry and Chemical Analysis (AC&CA-05)» devoted to 100 Anniversary of Anatoly Babko, Kyiv, Sept. 12–18, 2005: Book of Abstracts, Kyiv: Kyiv. Taras Shevchenko Nat. Univ. 2005. P. 125.
24. Al-Shwaiyat M.E.A., Vishnikin A. B., Chmilenko F.A. // Вопросы химии и хим. технол. 2005. N 2. С. 9.
25. Singh K., Dwivedi V.K. // J. Indian Chem. Soc. 2003. **80**. N 9. P. 868.
26. Linge K.L., Oldman C.E. // Anal. chim. acta. 2001. **450**. N 1–2. P. 183.
27. Вишникина Е.В., Вишникин А.Б., Чмиленко Ф.А. // Вопросы химии и хим. технол. 2003. № 1. С. 14.
28. Дедков Ю.М., Кельина С.Ю., Коничев М.А. // Заводск. лаб.: Диагностика материалов. 2001. **67**. № 7. С. 8.
29. Аль-Швейят М.И.А., Вишникин А.Б., Чмиленко Ф.А. // Вопросы химии и хим. технол. 2004. № 2. С. 9.
30. Zarei K., Atabati M., Nekoei M. // Ann. chim. 2007. **97**. N 8. P. 723.
31. El-Sayed A.Y., Hussein Y.Z., Mohammed M.A. // Analyst. 2001. **126**. N 10. P. 1810.
32. Жевнеров А.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 2006.
33. Gimbert L.J., Haygarth P.M., Worsfold P.J. // Talanta. 2007. **71**. N 4. P. 1624.
34. Grassi V., Dias A.C.B., Zagatto E.A.G. // Talanta. 2004. **64**. N 5. P. 1114.
35. Mas-Torres F., Estela J. M., Miro M., Cladera A., Cerda V. // Anal. chim. acta. 2004. **510**. N 1. P. 61.
36. Tsanavares P.D., Themelis D.G. // Anal. chim. acta. 2003. **481**. N 2. P. 321.
37. Москвин А.Л., Мозжухин А.В., Мухина Е.А., Телегина Е.В. // Заводск. лаб.: Диагностика материалов. 2003. **69**. № 2. С. 7.

38. Li Y.-S., Muo Y., Xie H.-M. // *Anal. chim. acta.* 2002. **455**. N 2. P. 315.
39. Lyddy-Meaney A.J., Ellis P.S., Worsfold P.J., Butler E.C.V., Mckelvin I.D. // *Talanta.* 2002. **58**. N 6. P. 1043.
40. Москвин Л.Н., Булатов А.В., Николаева Д.Н., Григорьев Г.Л. // *ЖАХ.* 2002. **57**. № 4. С. 709.
41. Roshia F.R.P., Martelli P.B., Ries B.F. // *Anal. chim. acta.* 2001. **438**. N 1–2. P. 11.
42. Heckemann H.-J. // *Anal. chim. acta.* 2000. **410**. N 1–2. P. 177.
43. Galhardo C.X., Masini J.C. // *Anal. chim. acta.* 2000. **417**. N 2. P. 191.
44. Abderrazak H., Dachraoni M., Lendl B. // *Analyst.* 2000. **125**. N 6. P. 1211.
45. Zhang J.-Z., Fisher C.J., Ortner P.B. // *Talanta.* 1999. **49**. N 2. P. 293.
46. Morita T. // *Kyorin igakkai zasshi = J. Kyorin Med. Soc.* 1999. N 2. P. 215.
47. Doku G.N., Haswell S.J. // *Anal. chim. acta.* 1999. **382**. N 1–2. P. 1.
48. Higuchi K., Tamanouchi H., Motomizu S. // *Anal. Sci.* 1998. **14**. № 5. P. 941.
49. Munoz A., Mas T.F., Estela J.M., Cerda V. // *Anal. chim. acta.* 1997. **350**. N 1–2. P. 21.
50. Zhu Y., Fu Q., Teng E., Liu T. // *Zhongguo kexue jishu daxue xuebao = J. China Univ. Sci. and Technol.* 1996. 26. N 4. P. 456.
51. Masini J.S., Baxter P.J., Detwiler K.R., Christian G.D. // *Analyst.* 1995. **120**. N 5. P. 1583.
52. Унор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. М., 1995.
53. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976. С. 138.
54. РД 52.24.382-2005. Массовая концентрация фосфатов и полифосфатов в водах. Методика выполнения измерений фотометрическим методом. Ростов-на-Дону, 2005.
55. ПНД Ф 14.1:2.112-97. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфатионов в пробах природных и очищенных сточных вод фотометрическим методом восстановлением аскорбиновой кислотой. М., 1997.
56. РД 204. 2.15.-96. Методика выполнения измерений массовой концентрации фосфатов и полифосфатов в городских сточных водах фотометрическим методом. М., 1976.
57. РД 52.24.367-2006. Массовая концентрация фосфора в воде. Методика выполнения измерений. М., 1988.
58. РД 118.02.9-85. Методика выполнения измерений содержания фосфатов в сточных водах. Харьков, 1990.
59. Monser L., Sadok S., Greenway G.M., Shah I., Uglov R.F. // *Talanta.* 2002. **57**. № 3. P. 511.

Поступила в редакцию 20.11.11.

## SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF ORTHOPHOSPHATE IONS IN STRATAL WATERS FOR INDICATOR OF RESEARCH

E.M. Basova, V.M. Ivanov

(Department of Analytical Chemistry)

**A brief review of methods for determination of orthophosphate ions in different sites by spectrophotometry and flow-injection analysis for the period 1995 to 2011. Modified method of spectrophotometric determination of orthophosphate in the form of molybdophosphoric heteropoly acid, reduced ascorbic acid in the presence of potassium tartrate-antimonyl. The method allows to determine the 0,1–1 mg / l orthophosphate ions in natural waters and tested in the analysis model solution similar in composition to groundwater Arigolskogo license area. The advantages of the developed method compared to certified are, the speed and lower consumption of chemical reagents. The method is suitable for tracer studies in geophysics.**

**Key words:** *orthophosphate ions, stratal waters, spectrophotometry, molybdophosphoric heteropoly acid*

**Сведения об авторах:** *Басова Елена Михайловна* – профессор Международного университета природы, общества и человека «Дубна», докт. хим. наук; *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru).