



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007135705/28, 26.09.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.09.2007

(45) Опубликовано: 20.07.2009 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Ускова Н.Н., Шипунов Б.П. Применение вольтамперометрии емкостного тока для исследования изменений структуры водных электролитов под действием магнитного поля. Вестник ТГУ. - Бюллетень оперативной научной информации. Современные методы экспериментальных исследований, 2006, №64, с.57-63. R 2297626 C2, 20.04.2007. RU 2155955 C1, 10.09.2000. SU (см. прод.)

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Шипунов Борис Павлович (RU),
Ускова Наталья Николаевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

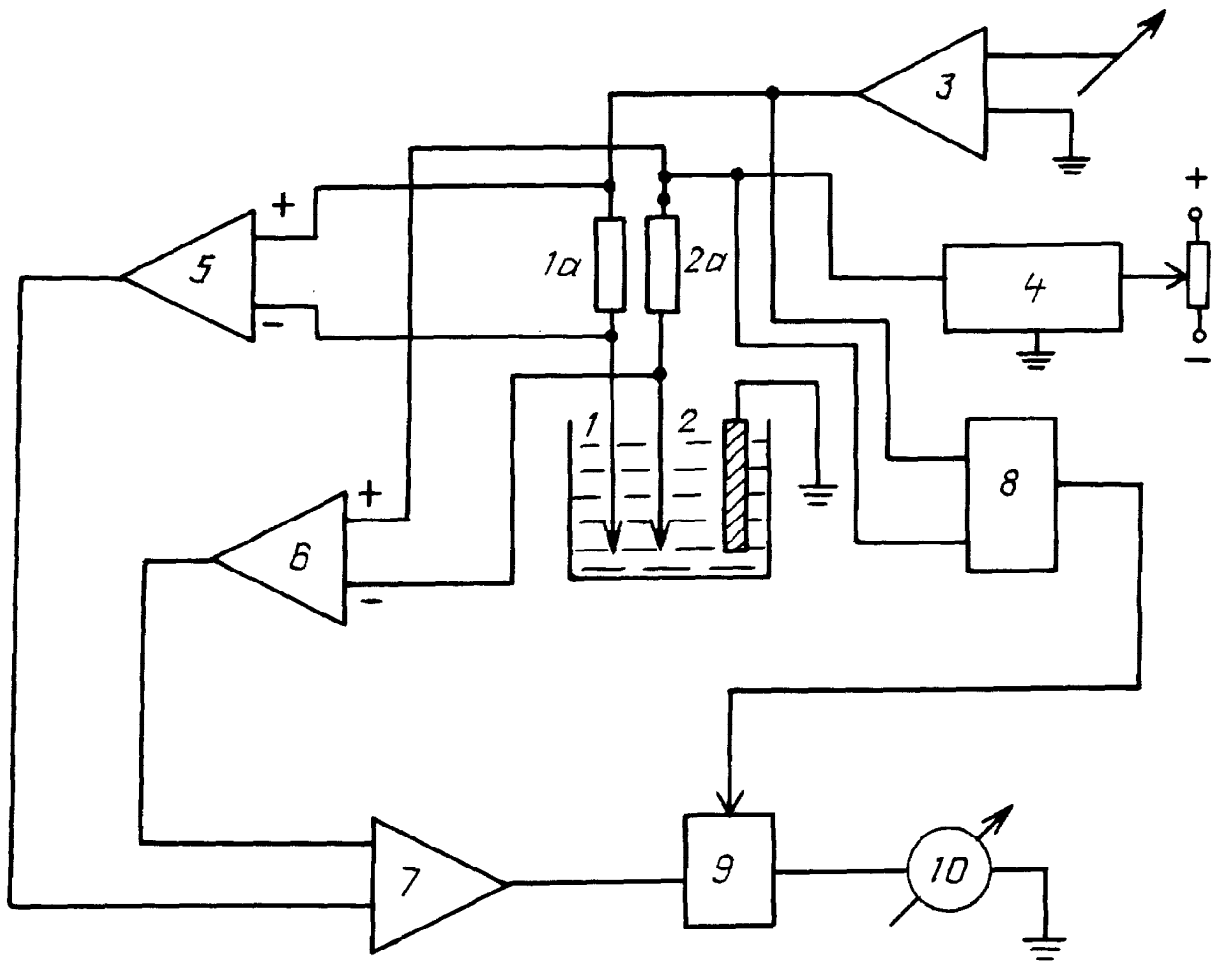
Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(54) СПОСОБ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И УСТРОЙСТВО, ЕГО РЕАЛИЗУЮЩЕЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области физической химии, а именно к области научных исследований свойств воды и водных растворов и их структурных изменений при воздействии внешних полей. Для повышения чувствительности, надежности, воспроизводимости и оперативности измерения способа дифференциальной вольтамперометрии водных растворов в

раствор погружают два индикаторных электрода, на которые одновременно подаются потенциалы: на один подается линейно изменяющийся потенциал, на другой - неизменный, выбираемый в интервале от -0,7 до -0,4 В, при совпадении потенциалов производится сравнение токов и определяется разностная величина тока. Также предложено устройство для осуществления данного способа. 2 н.п. ф-лы, 4 ил.



ФЛ2.1

(56) (продолжение):

1518767 A1, 30.10.1989. SU 1545152 A1, 23.02.1990. SU 1187063 A, 23.10.1985. SU 399775 A, 21.01.1974. JP 8292173 A, 05.11.1996.

RU 2362156 C2

RU 2362156 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
G01N 27/48 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2007135705/28, 26.09.2007

(24) Effective date for property rights:
26.09.2007

(45) Date of publication: 20.07.2009 Bull. 20

Mail address:
656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj

(72) Inventor(s):
Shipunov Boris Pavlovich (RU),
Uskova Natal'ja Nikolaevna (RU)

(73) Proprietor(s):
Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) **METHOD OF DIFFERENTIAL VOLTAMMETRY OF AQUEOUS SOLUTIONS AND DEVICE TO THIS END**

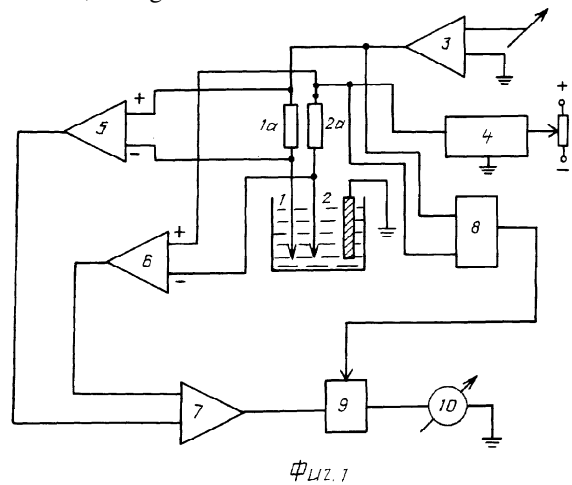
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to physical chemistry, more specifically to scientific research of properties of water and aqueous solutions and their structural variations under the effect of external fields. Two indicator electrodes, across which potential is applied, are put into a solution: linearly varying potential is applied on one of the electrodes, and constant potential is applied on the other, varied from -0.7 to -0.4 V. Current comparison is done when potential across the electrodes coincide and difference between current values is determined. Proposed also is a device for realising the given method.

EFFECT: increased sensitivity, reliability and measurement efficiency of the method of differential voltammetry of aqueous solutions.

2 cl, 4 dwg



$\Phi_{L12.1}$

RU 2 362 156 C2

RU 2 362 156 C2

Изобретение относится к области физической химии, а именно к области научных исследований свойств воды и водных растворов и их структурных изменений при воздействии внешних полей.

5 Известно, что вода является жидкостью с ярко выраженной склонностью к структурированию, причем процесс формирования надструктур связан, как правило, с низкоэнергетическими полевыми воздействиями и слабо отражается на макросвойствах: электропроводности, вязкости, показателе преломления, сдвиге или изменении интенсивности полос поглощения в ИК-спектре [Семихина Л.П. Изменение показателя преломления воды после магнитной обработки // Коллоидный журнал. 10 1981. Т.43. С.401, Классен В.И. Омагничивание водных систем. - 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1982. - 296 с.].

Для определения воздействия соответствующих полей малой интенсивности: магнитного, электромагнитного, теплового на водные растворы, рассмотрим следующие способы:

15 1. Известен способ измерения электропроводности с помощью устройства - кондуктометра. Работа кондуктометра представляет собой наложение на раствор переменного электрического поля небольшой амплитуды 25-30 мВ с помощью погруженных в раствор индифферентных электродов [Н.Г.Алексеев, В.А.Прохоров и др. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. 20 М., Химия, 1971, с.205-215], а затем измерение протекающего переменного тока. Малая амплитуда сигнала применяется для исключения процессов электролиза на погруженных электродах, и вследствие этого искажаются результаты измерения.

2. Известен компенсационный метод, который заключается в наложении двух 25 напряжений с целью их взаимной компенсации и измерения компенсирующего напряжения (или ЭДС) при отсутствии тока в растворе [Н.Г.Алексеев, В.А.Прохоров, К.В.Чмутов. Современные электронные приборы и схемы в физико-химическом исследовании. М., Химия, 1971, с.217-279].

Недостатком данного способа является то, что при малых приложенных 30 напряжениях ионы совершают колебательные движения возле положения равновесия на расстояние, примерно равное их диаметру. Учитывая современные представления о кластерной структуре воды, данный способ не позволяет ионам взаимодействовать со значительной частью кластера, минимальный размер которого даже в газовой фазе составляет агрегат из 6-8 молекул воды и существенно больше амплитуды колебаний иона.

35 Недостатком способа является большая невоспроизводимость измерений и существенная зависимость от способа получения воды, зависимость от способа измерения.

3. Известен способ измерения тока, протекающего через границу 40 электрод-электролит при потенциале, меняющемся по линейному закону (вольтамперометрия), с использованием различных электродов, в том числе ртутных и ртутно-пленочных [Выдра Ф., Штулик К., Юлакова Э. Инверсионная вольтамперометрия. М.: Мир, 1980. - 278 с.]. При этом потенциал может изменяться в пределах от 0 до 1.5 В как в положительную сторону, так и в отрицательную, с различной скоростью. В присутствии в растворе электроактивных ионов, таких как, 45 например, свинец, медь, кадмий, и применении метода предварительного накопления этих веществ в виде металлов в ртутной пленке при развертке потенциала в анодную область наблюдается пик тока, соответствующий окислению и растворению этих элементов.

4. Известен способ, заключающийся в изучении высоты тока пика сигнала 50 вольтаперометрии при наложении на систему высокочастотного электромагнитного поля различной частоты, при этом наблюдается увеличение пика в различной степени в зависимости от частоты налагаемого поля и времени воздействия [Стась И.Е., Ивонина Т.С., Шипунов Б.П. Электродные процессы в высокочастотном

электромагнитном поле. Известия ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 2003, Т.45. Вып.5, С.125-129].

Недостатком данного способа является его высокая чувствительность к составу раствора и материалу ячейки, низкая воспроизводимость, поскольку в процессе измерения регистрируются параллельно текущие токи заряжения за счет перераспределения ионов в приэлектродной области и фарадеевские токи, отвечающие электрохимическим процессам на электроде.

5. Наиболее близким (прототипом) является способ последовательного измерения тока с помощью двухэлектродной ячейки с использованием ртутно-пленочного и вспомогательного, например - насыщенного хлорсеребряного электрода, двух видов вольтамперных кривых: динамической, при линейно меняющемся потенциале от значения от -1,2 В до 0,0 В, с предварительной выдержкой при потенциале -1,2 В, и стационарной, измеренной при неизменных значениях потенциала, в том же диапазоне потенциалов, и определении разницы токов между этими кривыми при одинаковых значениях потенциала, выборе линейного участка зависимости разностного тока от потенциала и определении потенциала, который наиболее адекватно характеризует ток заряжения [Ускова Н.Н., Шипунов Б.П. Применение вольтамперометрии емкостного тока для исследования изменений структуры водных электролитов под действием магнитного поля. Вестник ТГУ. - Бюллетень оперативной научной информации. Современные методы экспериментальных исследований. №64. 2006. С.57-63].

Измерения проводятся с помощью полярографа ПУ-1, который реализует процесс программируемого изменения потенциала и непрерывного измерения тока, протекающего через ячейку.

Недостатком прототипа является длительность измерения двух поляризационных кривых в одном и том же растворе, последовательность этих измерений, построение разностной кривой зависимости емкостного тока от потенциала, выбор потенциала и вычисление тока при определенном потенциале как характеристики данного раствора. При этом в случае быстропротекающих изменений в растворе невозможно отследить кинетику структурных изменений, что также является недостатком способа. Недостатком можно считать и достаточно сложный и громоздкий прибор - полярограф, не исключающий большой объем ручной работы. Стандартный полярограф может проводить регистрацию тока только одного индикаторного электрода.

Предлагаемый способ дифференциальной вольтамперометрии водных растворов и устройство, его реализующее, также основан на измерении тока, протекающего через индикаторный электрод, но позволяет определить величину емкостного тока при выбранном произвольно потенциале и упростить конструкцию устройства для ускорения процесса измерения.

Рассмотрим сущность способа дифференциальной вольтамперометрии водных растворов и устройство, его реализующее.

Предлагаемый способ дифференциальной вольтамперометрии водных растворов и устройство, его реализующее (фиг.1), имеющее два идентичных индикаторных электрода /1, 2/ один из которых соединен с генератором развертки потенциала /3/ через резистор /1а/, другой - с источником постоянного потенциала /4/ также через резистор /2а/, два блока преобразователей «ток-напряжение» /5,6/, дифференциальный усилитель /7/, компаратор напряжения /8/, электронный ключ /9/, визуализатор /10/, позволяют количественно определять изменение способности растворов к полевому дрейфу ионов вследствие изменения структурных особенностей водных растворов, вызванных как природой растворенных солей, так и воздействием физических полей: тепловых, магнитных, электромагнитных.

Предлагаемый способ отличается тем, что в растворе одновременно находятся два индикаторных электрода, токи которых сравниваются специальным устройством, а

величина разностного тока является определяемым параметром.

Осуществление изобретения.

Способ дифференциальной вольтамперометрии водных растворов выполняют следующим образом. Изготавливают или приобретают два идентичных игольчатых серебряных электрода диаметром 0,5-1,0 мм, длиной стержня около 0,5-1,0 см и электрод сравнения: хлорсеребряный или каломельный. Поверхность индикаторных электродов предварительно амальгамируют погружением их в жидкую ртуть. Электроды помещают в сосуд, лучше всего - стеклянный, и наливают исследуемый раствор. Объем раствора не имеет принципиального значения, как и размер сосуда. Обычно объем раствора составляет 15-30 мл. Активная часть индикаторных электродов погружена полностью в раствор. Раствор барботируется азотом 5-7 минут для удаления растворенного кислорода и перемешивания. Затем на один индикаторный электрод подают программируемый потенциал, на другой - постоянный, значение которого выбирают в интервале от -0,7 до -0,4 В. Программируемый потенциал состоит из двух периодов: предварительный, включающий поддержание постоянного потенциала в течение 60-80 с, и активный. Значение потенциала в предварительный период может быть в линейной зависимости тока от потенциала, при увеличении потенциала возрастает паразитный ток, связанный с окислением ионов водорода. Перед окончанием предварительного периода, за 5 с прекращается барботирование азота. В активном периоде происходит линейное изменение потенциала от значения потенциала предварительного периода до 0,0 В. Дальнейшее увеличение потенциала в анодную область нежелательно, поскольку происходит растворение пленки ртути. По окончании развертки либо полностью повторяется цикл, либо электроды отключаются от источника напряжения.

Устройство (фиг.1), имеющее два идентичных индикаторных электрода /1, 2/, соединенных через резисторы 1а и 2а соответственно, один - с генератором развертки /3/, другой - с источником постоянного потенциала /4/, два блока преобразователей «ток-напряжение» /5.6/, дифференциальный усилитель /7/, компаратор напряжения /8/, электронный ключ /9/, работает следующим образом.

На один из индикаторных электродов /1/ подают линейно меняющийся потенциал от генератора развертки /3/, на другой электрод /2/ - от источника постоянного потенциала /4/. Измерение токов происходит путем изменения падения напряжения на резисторах /1а, 2а/, последовательно соединенных с каждым из идентичных индикаторных электродов /1, 2/. Сигналы преобразуются и усиливаются через блоки преобразователей «ток-напряжение» /5.6/ и подаются на дифференциальный разностный усилитель /7/, затем разностный сигнал направляют на визуализатор /10/ через электронный ключ /9/, управляемый компаратором напряжения /8/, сравнивающим потенциалы индикаторных электродов. При совпадении потенциалов компаратор напряжения /8/ открывает на короткое время электронный ключ /9/, и значение сигнала направляется далее - на визуализатор /10/, где и фиксируется. Величина разностного сигнала является количественной характеристикой, связанной с особенностями движения ионов, следовательно, и со структурой водной среды, в которой осуществляется движение.

Пример.

В экспериментах используется ячейка из стекла, имеющая форму стаканчика, объемом 35 мл. Ячейку к работе готовят следующим образом: тщательно отмывают, наливают определенный объем (15 мл) фоновый электролит и помещают индикаторные электроды и электрод сравнения. В течение 10 минут через раствор пропускают газообразный азот для удаления растворенного кислорода и перемешивания. На один из индикаторных электродов накладывают потенциал -1,2 В и продолжают продувание азотом. Опыт проводят при следующих условиях: $E = -1,2$ В, $t_3 = 60$ с, скорость развертки потенциала $W = 1-100$ мВ/с. В конце стадии электролиза необходима стадия успокоения (5 с).

Для иллюстрации чувствительности способа на фиг.2 приведена зависимость тока заряжения РПЭ в 0,1 М растворе КВг от температуры до и после обработки магнитным полем, которая показывает особенность в случае исходного раствора, и показана температурная зависимость тока заряжения после того, как раствор был выдержан в магнитном поле напряженностью 80 мТл в течение 40 минут.

На фиг.3 представлена кривая изменения тока заряжения от времени воздействия ВЧ поля напряженностью 20 В/см. Видно, что насыщение наблюдается после 80 минут воздействия.

На фиг.4 приведена зависимость тока заряжения от частоты ВЧ поля, которым был облучен раствор. Отчетливо видна разница в характере отклика как от частоты, так и от природы растворенного вещества.

Способ дифференциальной вольтамперометрии водных растворов и устройство, его реализующее, основанный на измерении токов заряжения, позволяет количественно индцировать изменения в структуре воды и водных растворов, вызванные воздействием магнитного, электромагнитного и теплового поля, и охарактеризовать структурные изменения.

Формула изобретения

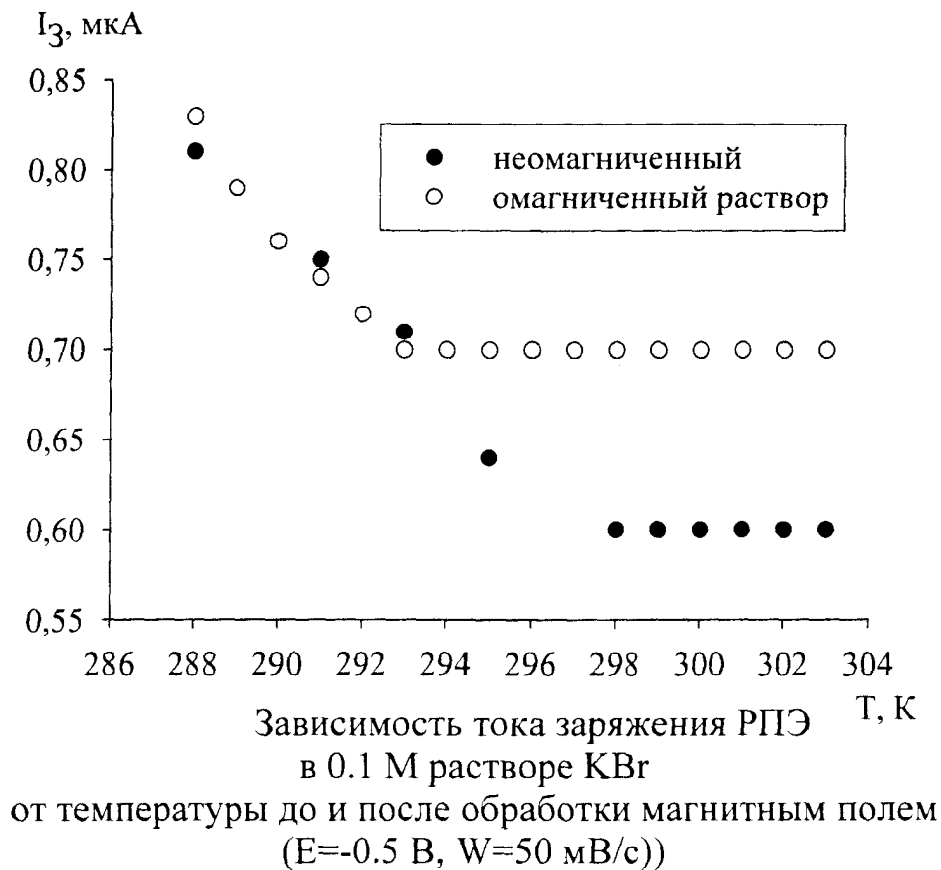
1. Способ дифференциальной вольтамперометрии водных растворов, основанный на измерении токов, протекающих через границу электрод-раствор, отличающийся тем, что в раствор погружают два индикаторных электрода, затем одновременно подают потенциалы: на один - линейно изменяющийся, на другой - неизменный в интервале от -0,7 до -0,4 В, при совпадении потенциалов производят сравнение токов и определяют разностную величину тока.

2. Устройство для дифференциальной вольтамперометрии водных растворов, имеющее два идентичных индикаторных электрода, соединенных через резисторы, соответственно один - с генератором развертки, другой - с источником постоянного потенциала, два блока преобразователей «ток-напряжение», дифференциальный усилитель, компаратор напряжения и электронный ключ, отличающееся тем, что после подачи линейно меняющегося потенциала от генератора развертки и неизменного потенциала от источника постоянного потенциала сигналы подаются на дифференциальный разностный усилитель, затем разностный сигнал направляют на визуализатор, через электронный ключ, управляемый компаратором напряжения, сравнивающим потенциалы индикаторных электродов, при совпадении которых компаратор открывает на короткое время электронный ключ, и значение сигнала направляется далее на визуализатор, где и фиксируется.

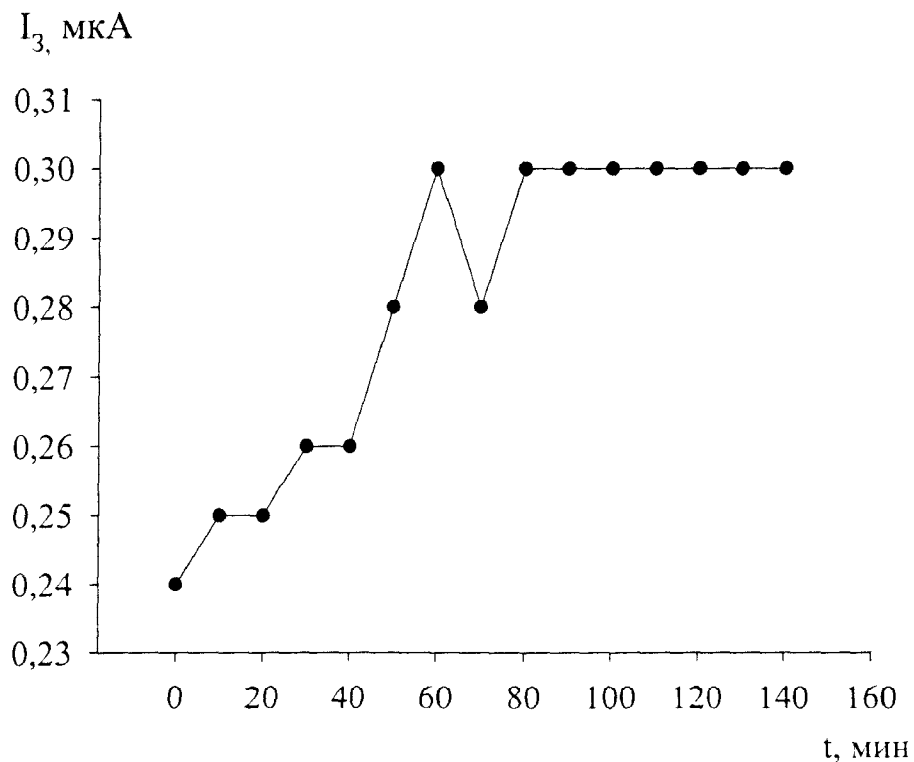
40

45

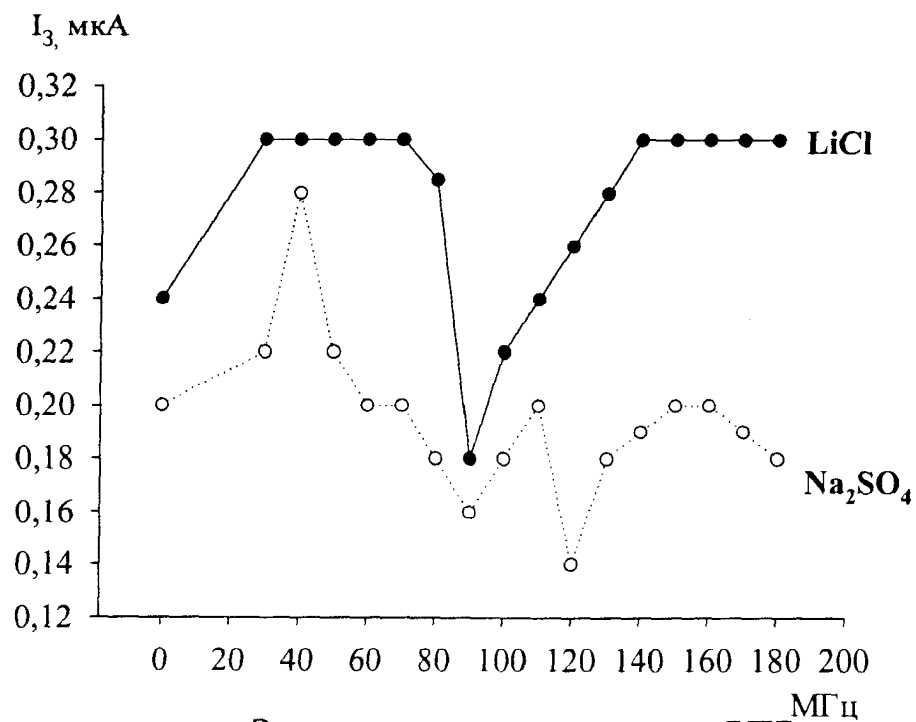
50



Фиг.2



Фиг. 3



Зависимость тока заряжения РПЭ
от частоты ВЧ-излучения
($E=-0.5$ В, $C=10^{-1}$ М, время облучения 1.5 часа)

Фиг. 4