



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21), (22) Заявка: **2008138727/28, 29.09.2008**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
29.09.2008(45) Опубликовано: **27.02.2010** Бюл. № **6**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **RU 2324169 C1, 10.05.2008. SU 1377708 A1,**
29.02.1988. SU 264759 A, 12.06.1970. WO
9830738 A2, 16.07.1998.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**Темерев Сергей Васильевич (RU),
Логинова Ольга Борисовна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)****(54) ЭКСТРАКЦИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

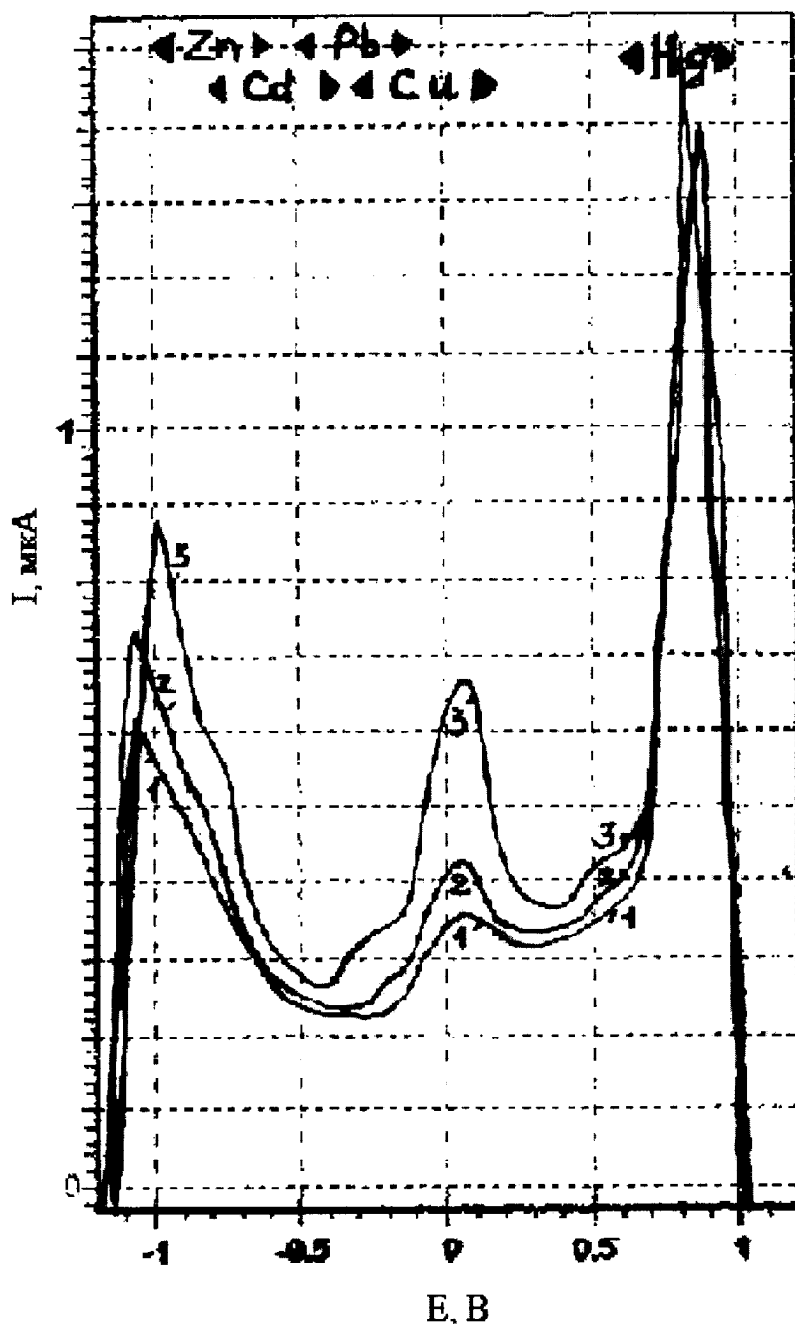
(57) Реферат:

Способ заключается в том, что металлы совместно с ртутью извлекают в расслаивающуюся систему вода-антипирин-сульфосалициловая кислота - тиоцианат калия, формируют нижнюю фазу ионной органической жидкости, аликвоту которой наносят на поверхность графитового электрода, который помещают в трехэлектродную ячейку с 0,1 моль/л KSCN,

без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 секунд и затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме в пределах -1,20 до +0,20 В в виде пиков анодного окисления цинка, кадмия, свинца, меди. Изобретение позволяет определять малые концентрации цинка, кадмия, свинца и меди, что позволяет проводить мониторинг в природных водах. 1 ил., 2 табл.

RU 2 383 014 C1

RU 2 383 014 C1



1 - /0,1 г KSCN + 50 мкг Hg/ на 10 мл H₂O; 2 - /0,1 г KSCN + 50 мкг Hg + 0,5 мкг Zn + 0,0001 мкг Cd + 0,05 мкг Pb + 0,4 мкг Cu/ на 10 мл H₂O; 3 - /0,1 г KSCN + 50 мкг Hg + 1 мкг Zn + 0,0002 мкг Cd + 0,1 мкг Pb + 0,8 мкг Cu/ на 10 мл анализируемой H₂O.

Вольтамперограмма 20 мкл экстракта без ТМ (1), пробы (2), пробы с добавками (3) стандартных растворов ГСО ТМ при квадратно-волновой развертке потенциала: скорость развертки $W = 80$ мВ/с; амплитуда импульса $E_p = 10$ мВ; частота импульса $\nu = 5$ Гц; накопление $T = 60$ с, $E = -1,4$ В; успокоение $T = 5$ с, $E = -1,2$ В; начало развертки $E_s = -1,200$ В; конец развертки $E_e = 1,200$ В.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008138727/28, 29.09.2008**(24) Effective date for property rights:
29.09.2008(45) Date of publication: **27.02.2010 Bull. 6**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasil'evich (RU),
Loginova Ol'ga Borisovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **EXTRACTION-VOLTAMPEROMETRIC METHOD FOR DETECTION OF ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER IN NATURAL WATERS**

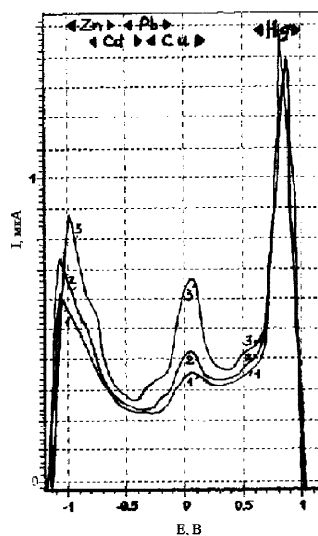
(57) Abstract:

FIELD: measurement equipment.

SUBSTANCE: method consists in the fact that metals together with mercury are extracted into laminating system water-antipyrine-salicyl-sulphonic acid-potassium thiocyanate, lower phase of ionic organic liquid is formed, aliquot of which is applied on surface of graphite electrode, which is placed into three-electrode cell with 0.1 mole/l KSCN, without delay mercury accumulation potential is supplied -1.4 V for 30 seconds, and then in mode of anode reaming voltamperogram is requistered in square-wave mode within the limits of -1.20 to +0.20 V in the form of peaks of anode oxidation of zinc, cadmium, lead, copper.

EFFECT: invention makes it possible to detect low concentrations of zinc, cadmium, lead and copper, which makes it possible to perform monitoring in natural waters.

1 dwg, 2 tbl



1 – /0,1 г KSCN + 50 мкг Hg/ на 10 мл H₂O; 2 – /0,1 г KSCN + 50 мкг Hg + 0,5 мкг Zn + 0,0001 мкг Cd + 0,05 мкг Pb + 0,4 мкг Cu/ на 10 мл H₂O; 3 – /0,1 г KSCN + 50 мкг Hg + 1 мкг Zn + 0,0002 мкг Cd + 0,1 мкг Pb + 0,8 мкг Cu/ на 10 мл анализируемой H₂O.

Вольтамперограмма 20 мл экстракта без ТМ (1), пробы (2), пробы с добавками (3) стандартных растворов ГСО ТМ при квадратно-волновой развертке потенциала: скорость развертки W = 80 мВ/с; амплитуда импульса E_с = 10 мВ; частота импульса ν = 5 Гц; накопление T = 60 с, E = -1,4 В; успокоение T = 5 с, E = -1,2 В; начало развертки E_н = -1,200 В; конец развертки E_к = 1,200 В.

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды и направлено на разработку средств аналитического контроля параметров экосистем и полиэлементного фоновый мониторинга природных вод и водных экосистем.

5 Известен способ электрохимического определения цинка, кадмия, свинца и меди в воде природной, питьевой, очищенной сточной [Э.А.Захарова, Г.Б.Слепченко. Методика количественного химического анализа вод на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии. МВИ 08-47/008. Томск. ТПУ. 1995].

10 Методика (аналог) основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений с накоплением цинка, кадмия, свинца и меди на индикаторном электроде (ртутно-пленочном, ртутно-графитовом) при заданном отрицательном потенциале электролиза - 1,4 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Процесс электрорастворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов (анодных пиков) на вольтамперограмме проводятся при ступенчатой развертке потенциала 100 мВ/с в анодном направлении от -1,2 В до +0,15 В относительно электрода. Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) цинка, кадмия, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты соответственно равны (-0,9±0,1) В; (-0,6±0,1) В; (-0,4±0,1) В; (-0,05±0,10) В.

Растворенный кислород удаляют инертным газом.

25 Подготовка индикаторного ртутно-пленочного или ртутно-графитового электрода перед аналитической процедурой включает стадию формирования ртутной пленки на поверхности соответствующего рабочего (серебряного, графитового) электрода. В случае природных вод и других жидких проб аналог требует длительной, около одного часа, трудоемкой подготовки аналитического образца, например ультрафиолетового облучения (УФО) с фотокатализатором - двуокисью титана. УФО может занимать до двух часов в зависимости от наличия в пробе органического вещества. Наличие в водах органического вещества в миллиграммовых количествах отрицательно влияет на аналитические сигналы элементов вследствие сорбции его на поверхности ртутной пленки или графите.

30 Сорбция органического вещества уменьшает величины предельных диффузионных токов элементов, с одной стороны, и смещает максимум токов пиков элементов из-за комплексообразующего действия растворенного органического вещества на определяемые элементы. Для разложения избыточного органического вещества в воде используют физическое воздействие: температуру, ультразвук и другие, либо химическое, например кислотную обработку сухого остатка воды после выпаривания. Подобного рода предварительная обработка водных образцов удлиняет аналитическую процедуру.

45 Решающим недостатком аналога является сложность определения цинка и низких концентраций менее 0,01 мкг/л свинца и кадмия, например, в фильтрате снеговой воды (таблица 1).

Недостаток аналога, заключающийся в сорбции органического вещества из природных вод на поверхность индикаторного электрода, заявляемый экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах превращает в преимущество.

50 Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому способу является:

электрохимический способ определения ртути модификацией графитового

электрода ионной жидкостью (Патент РФ №2324169) / С.В.Темерев, Б.И. Петров // 10.05.2008, БИ №13 (прототип), заключающий в извлечении ртути из водной расслаивающей системы, содержащей 1,5-2,0 ммоль антипирина и 0,7-1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой кислоты на 1,0 мл анализируемой воды. Водную
5 расслаивающую систему интенсивно встряхивают, отстаивают при комнатной температуре 25°C и центрифугируют для формирования нижней фазы ионной органической жидкости, которую наносят в количестве 1 мкл для модификации на поверхность графитового электрода, затем его помещают в трехэлектродную ячейку
10 с 0,1 моль/л HCl, без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 с и затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму с пиком анодного окисления ртути, наблюдаемым при потенциале в пределах 0,00-0,10 В и линейно зависящим от концентрации ртути в ионной жидкости, в постоянно-токовом режиме при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне от - 1,2 до 1,0 В.

15 К недостаткам прототипа следует отнести:

- недостаточную степень извлечения, цинка, кадмия, свинца и меди в нижнюю органическую фазу системы при расслаивании; степень извлечения составляет только 10-15%, причем для меди она наибольшая; способом, изложенным в
20 прототипе, можно регистрировать только сигнал меди в области -0,1...0,0 В;

- такая степень извлечения 10-15% металлов не позволяет регистрировать анодные сигналы цинка, кадмия, свинца и меди в анализируемой снеговой воде.

Предлагаемое изобретение

25 Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах заключается в извлечении металлов из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающей системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота - тиоцианат калия с помощью ртути, которую вводят в систему в микроколичествах. Добавка ртути вводится в систему вместе с анионами
30 тиоцианата калия и навесками реагентов. Концентрирование ртути происходит из жидкой пробы, например фильтрата снеговой воды, в режиме «in situ», то есть во время формирования нижней фазы расслаивающейся системы (таблица 2). Ртуть присутствует в воде в виде тиоцианатного комплекса и выступает в качестве коллектора, соосаждающего тиоцианаты цинка, кадмия, свинца и меди.

35 Отличие от прототипа состоит в дополнительном введении анионов тиоцианата в количестве 1-2 ммоль на 10 мл анализируемой воды. Увеличение концентрации более 200 моль/л ведет к выпадению прозрачных кристаллов переменного состава вследствие ограниченной растворимости роданидов в водной фазе.

40 Заявляемый способ отличается от прототипа:

- 1) введением в систему тиоцианата в виде соли калия;
- 2) введением аликвоты стандартного раствора ртути;
- 3) квадратно-волновой регистрацией вольтамперограммы;
- 4) объемом 20 мкл (0,02 мл) аликвоты концентрата нижней фазы, используемой для
45 модификации электрода из графита;
- 5) использование 0,1 моль/л раствора KSCN в качестве рабочего электролита.

Осуществление изобретения

50 Для предварительного формирования жидкой водной фазы (роданидных комплексов ртути и определяемых металлов) к фильтрату снеговой воды объемом 10 мл (объект анализа) добавляют 1,0-2,0 ммоль (0,1 г) тиоцианата калия KSCN марки ХЧ, 0,25 мкмоль (50 мкг) ртути Hg, порошкообразные химические реагенты: 16-20 ммоль (3 г) фармакопейного антипирина (брутто формула $C_{11}H_{12}N_2O$, температура

плавления 113°C, молекулярная масса 188,23 г/моль) и 6-10 ммоль (1,5 г) двухводной сульфосалициловой кислоты (ГОСТ 4478-78, брутто формула $C_7H_6O_6S \times 2H_2O$, молекулярная масса 254,21 г/моль). Затем стеклянную пробирку плотно закрывают пробкой, интенсивно встряхивают 5 мин, отстаивают 20-30 минут при 25°C, где и формируется плотная нижняя фаза органической компоненты. При растворении реагента - антипирина и органической кислоты (твердого вещества) в объекте анализа (водном растворе, содержащем микроколичества ртути и металлов) происходит кислотнo-основное взаимодействие между протонированным антипирином и анионами органической сульфокислоты. Образующаяся органическая компонента, состоящая из ионного ассоциата органической соли, сульфосалицилата антипириния и антипирина, имеет кислую среду, обладает большой буферной емкостью и извлекает из кислого тиоцианатного раствора ртуть и металлы вследствие образования сложного комплекса металла с ионной по природе и органической по составу жидкости. Органическую компоненту расслаивающейся системы, формирующуюся в нижней фазе при расслаивании в виде ионной жидкости желтого цвета, используют для модификации графитового рабочего электрода. Объем органической компоненты (нижняя фаза) составляет около 3 мл при 25°C. Далее «ex situ» отбирают микродозатором 20 мкл (0,02 мл) нижней органической фазы и помещают на подготовленную поверхность графитового электрода. Перед каждым определением поверхность графитового электрода обновляют, полируют фильтровальной бумагой, обезжиривают в 10 мл 0,1 моль/л HCl с добавкой 0,2 мл 3%-ного щелочного раствора борогидрида натрия и промывают в кипящей дистиллированной воде для удаления избытка кислорода с его поверхности. На сухую графитовую поверхность наносят 20 мкл (0,02 мл) органической фазы с помощью микродозатора, равномерно распределяя по торцевой поверхности электрода (геометрическая площадь 0,13 см²). Такой пленочный электрод помещают в трехэлектродную ячейку с 10 мл 0,1 моль/л KSCN в качестве фонового раствора. Фоновый электролит не должен содержать растворенного кислорода. Растворенный в электролите кислород удаляют путем барботирования аргона в течение 3-5 минут. Далее без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 сек. Затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме регистрации со скоростью анодной развертки потенциала 80 мВ/с (ТА-2, Томск, ТПУ) с 0,1 моль/л раствором KSCN, не содержащим растворенного кислорода, и накладывают перенапряжение - 1,4 В на 30 секунд относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и затем регистрируют анодную вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме в области потенциалов от - 1,2 В до +0,2 В. Типичные вольтамперограммы представлены на чертеже. Максимумы предельных диффузионных токов наблюдают примерно при тех же потенциалах, характерных для водных растворов (-0,800...-0,900 В) Zn, (-0,600...-0,700 В) Cd, (-0,400...-0,500 В) Pb, (-0,100...0,100 В) Cu. Величины потенциалов соответствуют водным растворам электролитов потому, что вода служит единственным гомогенизирующим растворителем, данные в таблице 2.

Заявляемый способ обладает рядом преимуществ:

- 1) предварительно формирует тиоцианатные комплексы катионов тяжелых металлов с анионами тиоцианата;
- 2) концентрирует тиоцианатные комплексы катионов металлов из анализируемой воды в нижнюю органическую фазу при ее формировании путем соосаждения с ртутью;

3) введение тиоцианата в расслаивающуюся систему увеличивает степени извлечения металлов до 75-85%.

Предлагаемый способ удешевляет процедуру анализа из-за применения значительно более простого и недорогого оборудования, не имеющего источников повышенной опасности для аналитика, исключает стадии высокотемпературного разложения аналита с целью его атомизации. Электрохимические анализаторы легче автоматизируются, значительно меньше по размерам и массе, а электрохимические методы позволяют дополнительно концентрировать аналит на поверхности рабочего электрода в вольтамперометрическом цикле. Вольтамперометрические анализаторы в полевом варианте позволяют контролировать элементы непосредственно на месте отбора проб воды. Сравнительный анализ таблиц 1 и 2 демонстрирует эффективность экстракционной вольтамперометрии в отношении металлов, особенно в отношении цинка. Цинк с применением аналога достоверно в снеговом фильтрате не определялся.

Увеличивая степень извлечения анализируемых металлов до 85%, заявляемое изобретение обеспечивает достижение технического результата в сравнении с прототипом, т.е. достоверно позволяет определять малые концентрации цинка, кадмия, свинца и меди в фильтрованной снеговой воде и тем самым позволяет проводить мониторинг в природных водах (таблица 2).

Таблица 1

Результаты определения ТМ в талой воде методом ИВА с помощью РГЭ (рекомендация МВИ 08-47/008. Томск. ТПУ. 1995)

№ п/п по табл.2	Концентрация ТМ, мкг/л		
	Cu	Pb	Cd
1	<1	19,0	<0,01
2	<1	14,6	0,04
3	42	<0,01	<0,01
4	43	<0,01	<0,01
5	<1	10,1	<0,01
6	36	<0,01	<0,01
7	<1	6,6	<0,01
8	<1	4,0	<0,01
9	<1	3,8	0,01
10	84	<0,01	<0,01
11	41	<0,01	<0,01
12	45	<0,01	<0,01
13	57	3,2	0,06
14	39	<0,01	<0,01
15	31	8,1	<0,01
16	<1	36,1	0,05
17	53	<0,01	<0,01
18	<1	4,9	<0,01
19	42	<0,01	<0,01
20	47	2,0	0,08
21	<1	16,4	0,08
22	39	<0,01	<0,01
23	49	<0,01	<0,01
24	76	76,2	<0,01

Таблица 2

Результаты определения ТМ в экстракте заявляемым экстракционно-вольтамперометрическим способом определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах

№ раст вора	№ пробы	Концентрация ТМ, мкг/л							
		Cu	<Cu> ±ε _{0,95}	Pb	<Pb> ±ε _{0,95}	Cd	<Cd> ±ε _{0,95}	Zn	<Zn> ±ε _{0,95}

1	1	32	33±4	3,9	3,4±0,3	<0,01	<0,01	<2,0	<2,3
	2	36		3,1		<0,01		<2,3	
	3	30		3,1		<0,01		<2,5	
	4	38		3,6		<0,01		<2,3	
2	5	30	36±5	3,4	3,6±0,2	<0,01	<0,01	2,7	2,6±0,2
	6	39		3,8		<0,01		2,6	
	7	32		3,7		<0,01		2,6	
	8	43		3,4		<0,01		2,4	
3	9	41	43±2	4,6	4,6±0,2	<0,01	<0,01	3,2	3,2±0,1
	10	45		4,9		<0,01		3,2	
	11	42		4,0		<0,01		3,1	
	12	46		4,7		<0,01		3,2	
4	13	58	53±4	6,6	6,4±0,3	0,02	0,02±0,005	4,4	4,3±0,2
	14	54		6,2		0,02		4,4	
	15	51		6,7		0,02		4,3	
	16	51		6,3		0,02		4,2	
5	17	60	63±3	5,5	5,5±0,4	0,02	0,02±0,005	4,5	4,4±0,1
	18	74		5,0		0,02		4,3	
	19	72		5,7		0,02		4,4	
	20	47		5,8		0,02		4,3	
6	21	46	52±6	5,1	5,3±0,2	0,01	0,01±0,005	3,8	3,9±0,3
	22	49		5,4		0,01		4,0	
	23	48		5,0		0,01		3,9	
	24	66		5,6		0,01		3,9	

Примечание: Экстракт объемом 20 мкл расслаивающей системы (H₂O-HAnt-HSSA) с комплексообразователем KSCN. HAnt - 2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он (антипирин); HSSA - дигидратсульфосалициловой кислоты.

Формула изобретения

Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах, заключающийся в извлечении металлов из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающей системы: антипирин - сульфосалициловая кислота и определении концентрата металлов на графитовом электроде, отличающийся тем, что для количественного определения цинка, кадмия, свинца и меди к 10 мл водного раствора анализируемой жидкости добавляют 16-20 ммоль антипирина, 6-10 ммоль сульфосалициловой кислоты, 1-2 ммоль тиоцианата калия KSCN и 0,25 мкмоль ртути, формируют нижнюю фазу ионной органической жидкости, затем отбирают аликвоту в количестве 20 мкл и наносят для модификации на поверхность графитового электрода, который помещают в трехэлектродную ячейку с 0,1 моль/л KSCN, и затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме в пределах -1,20 до +0,20 В с пиками анодного окисления цинка, кадмия, свинца, меди.