



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011133092/15, 05.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 05.08.2011

(45) Опубликовано: 10.03.2013 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: KHALIFA H. et. al. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1959, Vol.169, p.109-115. SU 771535 A1, 15.10.1980. RU 2367937 C1, 20.09.2009. SU 1503002 A1, 23.08.1989. RU 2419786 C1, 27.05.2011. SU 1735774 A1, 23.05.1992. US 6682647 B1, 27.01.2004.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский государственный университет, отдел инновационного развития и охраны интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

**Чеботарев Виктор Константинович (RU),
Терентьев Роман Александрович (RU),
Пасека Александра Евгеньевна (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Алтайский государственный университет" (RU)**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВИСМУТА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии и может быть использовано для определения висмута(III) в технических объектах. Способ определения заключается в

потенциометрическом титровании пробы комплексом(III) с индикаторным электродом из металлического висмута при pH 1,9-4,2. Достигается повышение точности и упрощение анализа. 2 табл., 1 ил.

RU 2 4 7 7 4 6 8 C 1

RU 2 4 7 7 4 6 8 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 31/16 (2006.01)
G01N 27/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2011133092/15, 05.08.2011

(24) Effective date for property rights:
05.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: 05.08.2011

(45) Date of publication: 10.03.2013 Bull. 7

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij
gosudarstvennyj universitet, otdel
innovatsionnogo razvitija i okhrany
intelektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Chebotarev Viktor Konstantinovich (RU),
Terent'ev Roman Aleksandrovich (RU),
Paseka Aleksandra Evgen'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) METHOD OF DETERMINING BISMUTH

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves vpotentiometric
titration of a sample with complexon (III) with an

indicator electrode made of bismuth metal at pH 1.9-
4.2.

EFFECT: high accuracy and simple analysis.
2 tbl, 1 dwg

RU 2 4 7 7 4 6 8 C 1

RU 2 4 7 7 4 6 8 C 1

Изобретение относится к аналитической химии, а именно для определения широкого диапазона концентраций висмута(III) в технических объектах, в частности сплавах и растворах для гальванического покрытия.

Известен способ (аналог) комплексонометрического определения висмута в растворе путем его титрования комплексоном(III) с использованием металлоиндикаторов, представленный рядом методик, использующих в качестве органического индикатора различные вещества и смеси, такие как пирокатехиновый фиолетовый, ксиленоловый оранжевый, смесь ЭДТАСu и ПАН, смесь дисульфенилфлуорона и цетилпиридиния и прочее [Kotrly S., Vrestal J. Complexometric titrations (chelatology). XLVII. Microdetermination of bismuth and lead by stepwise titration to Xylenol Orange. Investigation of color change of indicators by photometric titration // Coll. Czech. Chem. Comm., 1960. - Vol.25, p.1148. Suk V., Miketukova V. Complexometric titrations (chelatology). XL. Photometric titrations of bismuth and copper with Pyrocatechol Violet as indicator // Coll. Czech. Chem. Comm., 1959. - Vol.24, p.2818. Р.К.Чернова; Е.Г.Сумина. Авторское свидетельство 1096575, Способ комплексонометрического определения висмута (III) (СССР), 1984. - G01 31/16]. Данные способы позволяют определять висмут (III) в растворах при его содержании от 5 мкг/мл до 900 мг/мл.

К недостаткам представленных методик с визуальным контролем конечной точки титрования является сложность регистрации последней в мутных или окрашенных посторонними ионами растворах и побочные реакции самого металлоиндикатора.

Из известных технических решений наиболее близким (прототипом) по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является потенциометрический способ определения висмута на ртутном микроэлектроде или ртутно-пленочном электроде [Khalifa H., Soliman A. Back titration with mercuric nitrate in alkaline medium // Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 1959. - Vol.169, p.109-115]. Для применения рекомендуется обратное титрование нитратом ртути(II) при добавлении в ячейку соответствующего комплексоната ртути(II).

К недостаткам данного способа (прототипа) можно отнести:

- несоответствие требованиям «зеленой химии» в связи с использованием металлической ртути и ее солей;
- необходимость введения дополнительного реагента (комплексоната ртути(II));
- увеличение ошибки и времени анализа из-за применения обратного титрования;
- использование различных способов определения точки эквивалентности на потенциометрической кривой в зависимости от определяемого иона.

Недостатки прототипа устраняет предлагаемый способ прямого титрования без добавления дополнительных реагентов, в том числе ртути и ее соединений, при рН от 1,9 до 4,2, в котором в качестве индикаторного используется электрод из металлического висмута из анализа. При этом не требуется введение дополнительных компонентов с заранее известной концентрацией. Точка эквивалентности всегда находится на пике дифференциальной кривой титрования.

Анализы известных проб показывают корректную работу электрода: результаты, полученные методом «введено-найдено», имеют отклонение результатов от истинных значений не более 1% в диапазоне концентраций висмута 13-420 мкг/мл раствора в электрохимической ячейке, и не более 3% при содержании 4-13 мкг/мл раствора.

Определению висмута по заявляемому способу не мешает наличие в растворе олова(II), кобальта(II), кадмия(II), щелочных и щелочноземельных металлов, содержание которых может превышать содержание висмута в растворе на порядок и более. Мешает определению висмута в растворах наличие железа(III) и серебра в

любых количествах, а так же свинца(II), галлия(III) и индия(III) при массовых соотношениях в пробе $Bi:Pb=1:2$; $Bi:Ga=1:0,3$; $Bi:In=1:0,06$. Галогениды в анализируемом растворе могут привести к образованию нежелательных соединений и должны быть удалены.

5 Осуществление способа.

Собирают гальваническую цепь, состоящую из высокоомного потенциометра, хлоридсеребряного электрода сравнения, заполненного насыщенным раствором нитрата калия и погруженного в сосуд с насыщенным раствором нитрата калия, индикаторного электрода из металлического висмута в ячейке для титрования и соединительного электролитического мостика (ключа), заполненного насыщенным раствором нитрата калия. Нитрат калия в данном способе заменяет собой хлорид калия во избежание осаждения оксохлорида висмута(III). Индикаторный электрод должен иметь большую площадь поверхности для получения максимального отклика и быть тщательно зачищен от окислов фильтровальной бумагой. Очистка абразивами или синтетическими материалами не рекомендуется.

15 Азотнокислый анализируемый раствор, содержащий 0,1-4 мг висмута на каждые 10 мл, помещают в ячейку для титрования, доводят рН до значения 1,9-4,2, добавляют раствор гидрокарбоната натрия с концентрацией не более 1 моль/л. Рекомендуется значение рН 2,2-3,2 для получения максимальных скачков потенциала в точке эквивалентности.

20 Определение проводят следующим образом. Титруют пробу из микробюретки 0,001-0,05 моль/л раствором комплексона(III) большими порциями, ожидая установления потенциала в каждой точке не менее 1 минуты. Объем приливаемых порций должен соответствовать градиенту (инкременту) приливания титранта 5-10%.

25 Точное титрование проводят порциями, соответствующими градиенту (инкременту) приливания титранта 1%. Точка эквивалентности соответствует потенциалу середины скачка на интегральной кривой потенциала или пику на дифференциальной кривой (Фиг.1). Скачки потенциала составляют от 10 до 45 мВ, но прослеживаются очень четко, так как вблизи точки эквивалентности в процессе титрования потенциал практически не изменяется.

30 Анализируют не менее трех различных аликвот, рассчитывают содержание висмута в образце и проводят статистическую обработку данных. В табл.1 приведены экспериментальные результаты зависимости величины скачка потенциала от рН раствора. Как видно из табл.1, наибольшие скачки потенциала в точке эквивалентности, следовательно, наибольшая чувствительность и точность заявляемого способа достигается при значениях рН от 2,2 до 3,2.

35 В таблице 2 представлены результаты контрольных определений висмута(III) в растворе по предлагаемому способу. Результаты опытов, приведенные в табл.2, показывают, что заявляемый способ определяет содержания висмута(III) в исходном растворе 13-420 мкг/мл с ошибкой до 1%, а в исходном растворе 4-13 мкг/мл с ошибкой до 3%.

Таблица 1

Влияние рН при определении висмута(III) (объем раствора 25 мл, температура 25°C, время 5-7 мин, число параллельных определений 3)

рН р-ра	Введено, мг	Найдено, мг	Величина скачка потенциала, мВ	Ошибка, %
1,70	1,029	-	-	-*
1,92	1,029	1,024	15	-0,48
2,18	1,027	1,024	35	-0,29
2,90	1,027	1,029	35	0,19

3,22	1,027	1,024	20	-0,29
3,78	1,027	1,029	15	0,19
4,19	1,027	1,029	25	0,19
4,69	1,027	1,050	10	2,25
5,08	1,027	-	-	_*

_* - Скачка потенциала в точке эквивалентности не наблюдается. При рН ниже 1,9 электрод теряет свою функцию

Таблица 2

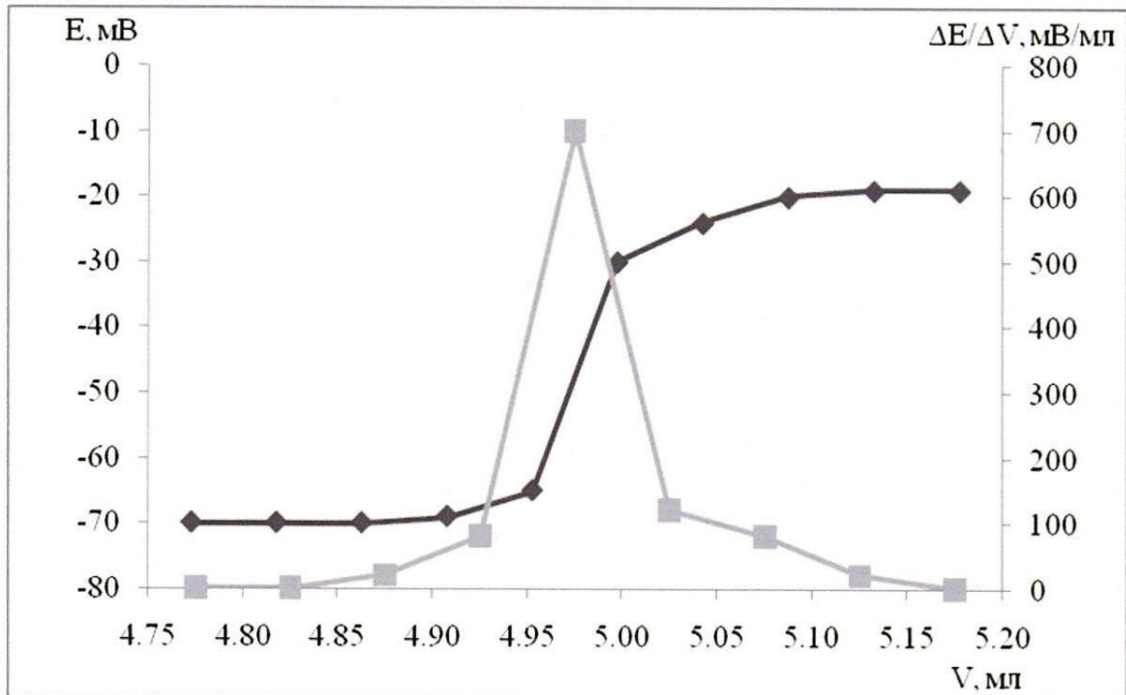
Контрольные определения висмута(III) (объем раствора 25 мл, температура 25°С, время 5-10 мин, рН=3,0, число параллельных определений 3)

Введено, мг	Найдено, мг	Опр. конц., моль/л	Опр. конц., мкг/мл	Скачок потенциала, мВ	Ошибка, %
15,43	-	$2,994 \times 10^{-3}$	625,8	-	_*
10,43	10,38	$1,996 \times 10^{-3}$	417,2	45	-0,44
1,043	1,045	$1,996 \times 10^{-4}$	41,72	35	0,18
0,5215	0,5198	$9,982 \times 10^{-5}$	20,86	15	0,33
0,4172	0,4180	$7,9856 \times 10^{-5}$	16,69	15	0,18
0,3107	0,3081	$5,9472 \times 10^{-5}$	12,43	20	-0,84
0,2071	0,2011	$3,9648 \times 10^{-5}$	8,286	30	-2,9
0,1036	0,1035	$1,9824 \times 10^{-5}$	4,143	10	0,02
0,0518	-	$0,9912 \times 10^{-5}$	2,072	-	_**

_* - Происходит осаждения висмута(III) из раствора.
 _ - Скачка потенциала в точке эквивалентности не наблюдается.

Формула изобретения

Способ определения висмута, включающий потенциометрическое титрование, отличающийся тем, что в процессе прямого титрования без дополнительных реагентов при рН от 1,9 до 4,2 используют индикаторный электрод из металлического висмута.



Вид интегральной и дифференциальной кривой
потенциометрического титрования висмута(III) комплексом(III).

Фиг. 1