



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012133979/15, 07.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.08.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 07.08.2012

(45) Опубликовано: 27.01.2014 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 335592 A1, 11.04.1972. SU 1702281 A1, 30.12.1991. ГОСТ 16.2-77. Сплавы медно-цинковые. Методы определения свинца. 01.07.1978. Скачкова Н.В., Кулешова Н.В. Изготовление и исследование жидкостных ионоселективных электродов для определения свинца / V конференция молодых ученых-химиков Нижнего Новгорода: Тез. докл. - Н. Новгород, 2002, с.38. Ляпунов (см. прод.)

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр-кт 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 СВИНЦА

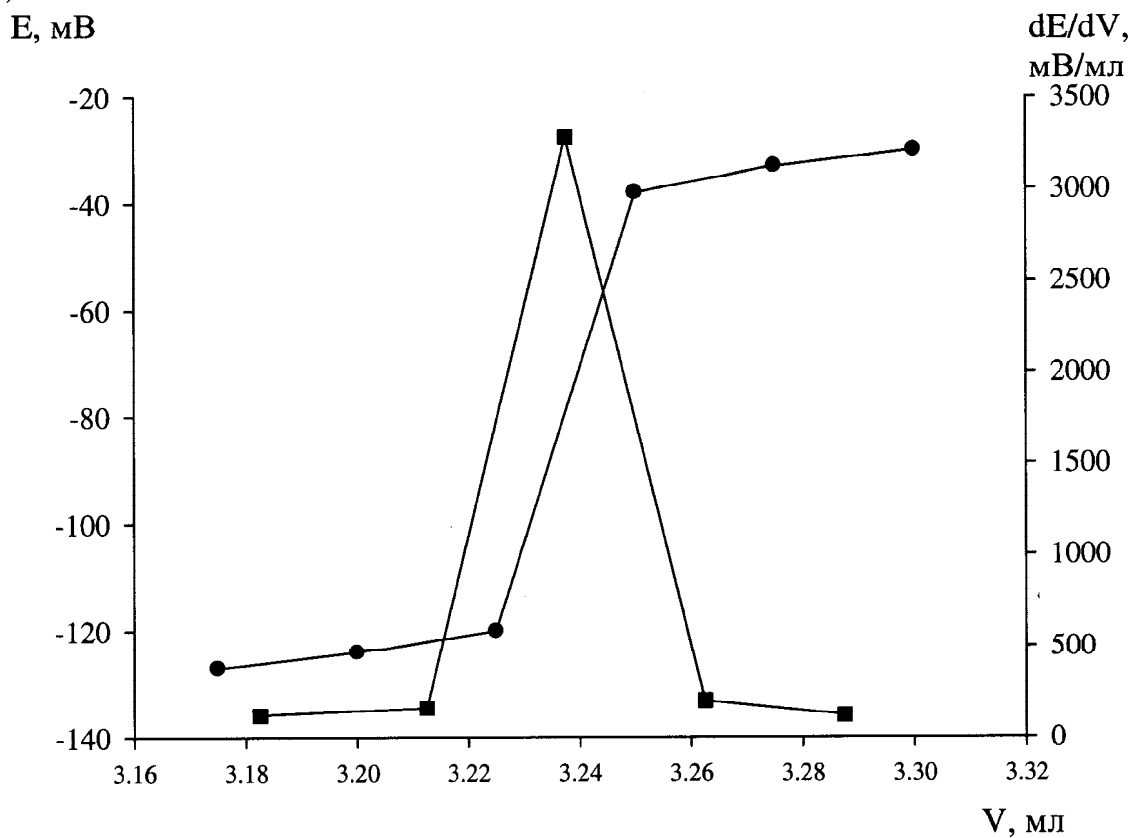
(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к аналитической химии и может быть использовано для определения свинца(II) в технических объектах. Способ определения свинца заключается в потенциометрическом титровании пробы комплексоном(III) с индикаторным электродом из металлического

висмута с буферным раствором при pH 3,5-9,0. Изобретение позволяет определять свинец (II) при содержании 0,14-2,3 мг/мл раствора в электрохимической ячейке с ошибкой единичных определений не более 1%. Результатом является упрощение анализа при использовании нетоксичных материалов. 2 табл., 1 ил.

Вид интегральной и дифференциальной кривой
потенциометрического титрования свинца (II) комплексом(III) при рН 7,2

(II)



Фиг. 1

(56) (продолжение):

С.М., Серегина И.Ф. и др. Аналитический комплекс для определения свинца в объектах окружающей среды и биологических объектах. - Проблемы окружающей среды и природных ресурсов: Обзор информ. / ВИНТИ, 1998, № 11, с.112-126.

RU 2505809 C1

RU 2505809 C1



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: 2012133979/15, 07.08.2012

(24) Effective date for property rights:
07.08.2012

Priority:

(22) Date of filing: 07.08.2012

(45) Date of publication: 27.01.2014 Bull. 3

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr-kt Lenina, 61, Altajskij
gosudarstvennyj universitet, otdel
innovatsionnogo razvitija i okhrany
intellektual'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 LEAD

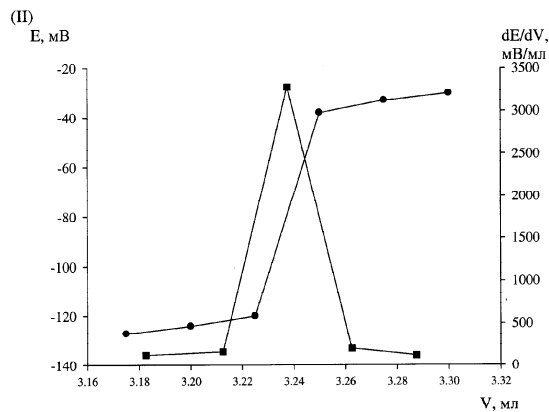
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of determining lead involves potentiometric titration of a complexon (III) sample with an indicator electrode of bismuth metal with a buffer solution at pH 3.5-9.0. The invention enables to determine lead (III) with content of 0.14-2.3 mg/ml of a solution in an electrochemical cell with unit determination error of not more than 1%.

EFFECT: easy analysis using nontoxic materials.
2 tbl, 1 dwg

Вид интегральной и дифференциальной кривой
потенциметрического титрования свинца (II) комплексом(III) при pH 7,2



Фиг. 1

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

Известен способ (аналог) комплексонометрического определения свинца в растворе путем его титрования комплексоном(III) с использованием металлоиндикаторов, представленный рядом методик, использующих в качестве органического индикатора различные вещества и смеси, такие как эриохром черный Т, метилтимоловый синий, смесь CuY-ПАН и прочее. [Flaschka H. Über mikrotitrationen mit äthyldiamintetraessigsäure. I // Mikrochem, 1952. - Vol.39. - P.38-50; Cheng K.L. Analysis of lead telluride with an accuracy to better than 0.1% // Anal. Chem., 1961 - Vol.33 - P.761-764; Flashka H., Abdine H. Mikrotitrationen mit äthyldiamintetraessigsäure. XV 1-(2 Pyridyl-azo)-2-naphthol als komplexometrischer indikator // Microchimica Acta, 1956. - Vol.44. - P.770-777]. Данные способы позволяют определять до 6 мг свинца(II) в пробе.

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

Из известных технических решений наиболее близким (прототипом) по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является потенциометрический способ определения свинца на ртутном микроэлектроде [Reilley, C.N.; Schmid, R.W.; Lamson, D.W. Chelometric titrations of metal ions with potentiometric end point detection // Anal. Chem., 1958. Vol.30, p.953-957.]. 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

Сущность изобретения:

Способ определения свинца заключается в прямом потенциометрическом титровании при рН от 3,5 до 9,0, в котором в качестве индикаторного используется электрод из металлического висмута. Точка эквивалентности всегда находится на пике дифференциальной кривой титрования.

Предлагаемый способ устраняет недостатки прототипа

- прямое титрование свинца в ацетатном буферном растворе,
- электрод из металлического висмута, не требующий введения ртути и ее соединений,
- точка эквивалентности находится на пике дифференциальной кривой титрования.

Осуществление способа.

Определению свинца по заявляемому способу не мешает наличие в растворе таллия(I), щелочных и щелочноземельных металлов, содержание которых может превышать содержание свинца в растворе на порядок и более. Присутствие галлия(III) в количествах, меньших количества свинца, определению не мешает. Ионы меди(II), цинка(II), олова(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II), висмута(III), хрома(III) и алюминия(III) титруются совместно со свинцом и должны быть удалены любым из

известных способов. Наличие в растворах железа(III) и серебра в небольших количествах делают анализ невозможным вследствие окисления поверхности индикаторного электрода. Галогениды в анализируемом растворе могут привести к образованию нежелательных соединений с материалом электрода и должны быть удалены.

Собирают гальваническую цепь, состоящую из высокоомного потенциометра, хлоридсеребряного электрода сравнения, 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. Зачистка абразивами или синтетическими материалами не рекомендуется.

Азотнокислый анализируемый раствор, содержащий 1,4-23 мг свинца на каждые 10 мл, помещают в ячейку для титрования, нейтрализуют щелочью или ацетатом натрия, вносят 0,1 мл 1 М ацетатного буферного раствора с рН 3,5-7,2 или 0,1 мл 1 М раствора ацетата натрия. Для получения максимальных скачков потенциала в точке эквивалентности рН раствора имеет значение 4,7-9,0.

Определение проводят следующим образом. Титруют пробу из микробюретки 0,005-0,05 моль/л раствором комплексона(III), ожидая установления потенциала в каждой точке не менее 1 минуты. Точка эквивалентности соответствует потенциалу середины скачка на интегральной кривой потенциала или пику на дифференциальной кривой. Скачки потенциала составляют от 10 до 80 мВ, но прослеживаются очень четко, так как вблизи точки эквивалентности в процессе титрования потенциал практически не изменяется. Вид интегральной и дифференциальной кривой потенциометрического титрования свинца(II) комплексоном(III) при рН 7,2 показывает (Фиг.1).

Анализируют не менее трех различных аликвот, рассчитывают содержание свинца в образце и проводят статистическую обработку данных. Контрольные определения свинца проводят в различных ацетатных буферных смесях, исследования ведут при рН от 3,5 до 9,0. В табл.1 приведены экспериментальные результаты зависимости величины скачка потенциала от рН раствора. Как видно из табл.1, при значениях рН 3,5-9,0 ошибки определения свинца не превышают 1%. Наибольшие скачки потенциала в точке эквивалентности при определении свинца, наибольшая чувствительность и точность достигается при значениях рН от 4,7 до 9,0.

Контрольные определения проводят при различных концентрациях свинца(II) в пробе. Табл. 2 показывает, что способ позволяет определить содержание свинца(II) в исходном растворе 0,14-2,3 мг/мл с ошибкой до 1%.

| Таблица 1 | | | | |
|--|-------------|-------------|--------------------------------|-----------|
| Влияние рН на правильность определений свинца (II) | | | | |
| рН р-ра | Введено, мг | Найдено, мг | Величина скачка потенциала, мВ | Ошибка, % |
| 3,5 | 20,55 | 20,59 | 15 | 0,20 |
| 4,1 | 20,55 | 20,59 | 25 | 0,20 |
| 4,7 | 20,55 | 20,59 | 60 | 0,20 |
| 5,1 | 20,55 | 20,59 | 35 | 0,20 |
| 5,5 | 20,55 | 20,59 | 35 | 0,20 |
| 6,7 | 20,55 | 20,59 | 35 | 0,20 |
| 7,5 | 20,55 | 20,59 | 35 | 0,20 |
| 9,0 | 20,55 | 20,59 | 40 | 0,20 |

Объем раствора 25 мл, температура 25°C, время 2,5-5 мин, число параллельных определений 3, ацетатная буферная смесь

Таблица 2

5 Контрольные определения свинца (II) (объем раствора 25 мл, температура 25°C, время 2,5-5 мин, pH 7,2, число параллельных определений 3)

| Введено, мг | Найдено, мг | Опр. конц., моль/л | Опр. конц., мкг/мл | Скачок потенциала, мВ | Ошибка, % |
|-------------|-------------|------------------------|--------------------|-----------------------|-----------|
| 57,07 | 57,24 | $1,102 \times 10^{-2}$ | 2283 | 85 | 0,30 |
| 20,59 | 20,55 | $3,966 \times 10^{-3}$ | 823,6 | 50 | -0,19 |
| 10,27 | 10,30 | $1,983 \times 10^{-3}$ | 410,8 | 45 | 0,45 |
| 5,137 | 5,096 | $9,920 \times 10^{-4}$ | 205,5 | 30 | -0,80 |
| 4,566 | 4,574 | $8,810 \times 10^{-4}$ | 182,6 | 10 | 0,16 |
| 3,424 | 3,398551 | $6,610 \times 10^{-4}$ | 137,0 | 10 | -0,74 |
| 3,424 | - | $4,410 \times 10^{-4}$ | 19,26 | - | -* |

15 * - скачка потенциала не наблюдается

Формула изобретения

20 Способ определения свинца, включающий потенциометрическое титрование, отличающийся тем, что в процессе прямого титрования в ацетатном буферном растворе при pH от 3,5-9,0 используют индикаторный электрод из металлического висмута.

25

30

35

40

45

50