



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 27/48 (2019.02)

(21)(22) Заявка: 2018128540, 02.08.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.08.2018

Дата регистрации:
03.07.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.08.2018

(45) Опубликовано: 03.07.2019 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Щербакова Людмила Владимировна (RU),
Темерев Сергей Васильевич (RU),
Свердлова Екатерина Сергеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: ГОСТ 31866-2012 "Вода питьевая.
Определение содержания элементов
методом инверсионной
вольтамперометрии". 2014-01-01. RU2478944
C1, 10.04.2013. RU 2419786 C1, 27.05.2011. US
9880124 B1, 30.01.2018.

(54) Безопасный вольтамперометрический способ определения висмута (III)

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии элементов, а именно к методам определения висмута (III) и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля питьевых вод, водных объектов, а также аналитическом контроле висмута в сточных водах различных химических производств и вод хозяйственно-бытового назначения. Сущность изобретения заключается в том, что к подкисленному анализируемому раствору добавляли щелочной раствор натрия, закрывали пробкой, встряхивали и оставляли на 5 минут для восстановления всех форм висмута до гидрида висмута BiH_3 . Методом адсорбции гидрид

висмута накапливали на рабочем электроде из анализируемого раствора (фоновый электролит и подготовленная проба) при заданных программно величинах потенциала. После электролиза разворачивали потенциал в анодном направлении в режиме ступенчатой развертки. Сигнал электрохимического окисления регистрировали в виде вольтамперограмм и методом градуировочного графика проводили расчет содержания висмута в пробе. Изобретение обеспечивает безопасный способ, в котором предел обнаружения висмута $0,02 \text{ мкг/см}^3$, а интервал определяемых содержаний находится в пределах $0,02\text{-}0,5 \text{ мкг/см}^3$. 2 ил., 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC
G01N 27/48 (2019.02)

(21)(22) Application: **2018128540, 02.08.2018**

(24) Effective date for property rights:
02.08.2018

Registration date:
03.07.2019

Priority:

(22) Date of filing: **02.08.2018**

(45) Date of publication: **03.07.2019** Bull. № 19

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",
TSRTPPTUIS**

(72) Inventor(s):

**Shcherbakova Lyudmila Vladimirovna (RU),
Temerev Sergej Vasilevich (RU),
Sverdlova Ekaterina Sergeevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **SAFE VOLTAMMETRIC METHOD OF DETERMINING BISMUTH (III)**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to analytical chemistry of elements, specifically methods of determining bismuth (III) and can be used for sanitary-epidemiological monitoring of drinking water, water bodies, as well as analytical control of bismuth in waste water of various chemical industries and household water. Substance of the invention consists in the fact that an acidified analyzed solution is added with an alkaline solution of sodium, covered with a plug, shake and left for 5 minutes to restore all forms of bismuth to BiH₃ bismuth hydride. Adsorption method of bismuth hydride is accumulated on working electrode from

analyzed solution (background electrolyte and prepared sample) at programmed values of potential. Electrolysis is followed by turning potential in anode direction in stepwise scanning mode. Signal of electrochemical oxidation is recorded in the form of voltamperograms and bismuth content in the sample is calculated using a calibration curve.

EFFECT: invention provides a safe method in which the limit of detection of bismuth 0_02 mcg/cm³, and the range of determined contents is within range of 0,02–0,5 mcg/cm³.

1 cl, 2 dwg, 1 tbl

RU 2 693 515 C1

RU 2 693 515 C1

Изобретение относится к аналитической химии элементов, а именно к методам определения висмута (III) и может быть использован для санитарно-эпидемиологического контроля питьевых вод, водных объектов, а также аналитического контроля висмута в сточных водах различных химических производств и вод хозяйственно-бытового назначения.

Метод-аналог

В основу метода инверсионной вольтамперометрии определения массовой концентрации висмута в питьевой воде (Анализатор вольтамперометрический ТА-Lab) положен Межгосударственный стандарт ГОСТ 31866-2012 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии». Дата введения 2014-01-01.-24 с. В качестве средства измерений фирмой ООО «НПП «Томьаналит» (г. Томск) рекомендован «Анализатор вольтамперометрический ТА-Lab», во всех представленных экспериментах применяют данный анализатор.

Прототип основан на свойстве висмута (III) электрохимически или путем адсорбции накапливаться на рабочем электроде из анализируемого раствора (фоновый электролит и подготовленная проба), а затем электрохимически окисляться с электрода при потенциале +0,05 В. Процесс накопления элементов на индикаторном электроде проводят при заданных значениях потенциала (-1,0 В) и времени электролиза. Электроокисление определяемых элементов с поверхности электрода проводят в постоянно-токовом режиме развертки заданных параметрах. В работе используют амальгамный индикаторный электрод (аналог ртутно-пленочного электрода) в паре с хлорид-серебряным электродом сравнения.

Предел обнаружения висмута с доверительной вероятностью $P=0,95$ составляет 0,0001 мг/дм³ при объеме пробы 10,0 см³, диапазон измерений без разбавления пробы составляет 0,0001 - 0,2 мг/дм³.

При проведении анализа согласно ГОСТ 31866-2012 «Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии» (раздел 7) в кварцевый стаканчик, проверенный на чистоту, мерной пипеткой вносят 10,0 см³ пробы анализируемой воды. Помещают стаканчик на электроплитку и упаривают до влажного осадка, постепенно повышая температуру от 180°С до 200°С, не допуская разбрызгивания.

Добавляют 0,1-0,3 см³ концентрированной серной кислоты и упаривают на плитке при температуре 280°С до прекращения выделения белых паров. Затем помещают стаканчик с осадком в муфельную печь при 450°С - 500°С. Прокаливают пробу в течение 10-15 мин. Охлаждают до комнатной температуры. Осадок растворяют в 10,0 см³ фонового электролита.

Недостатки прототипа - использование концентрированной серной кислоты, упаривание и прокаливание при высоких температурах.

В заявленном способе

- не используется концентрированная серная кислота;
- не требуется нагревание анализируемой пробы;
- исключаются стадии выпаривания и прокаливания, что приводит к повышению экспрессности способа и обеспечению безопасности подготовки образца к анализу;
- в несколько раз уменьшается время пробоподготовки;
- эффективность извлечения элемента обеспечивается предварительным восстановлением всех форм висмута (III) в подкисленном анализируемом растворе, 3%-ным щелочным раствором (1% NaOH) в гидрид висмута (III);

- используется экологически безопасный графитовый электрод с большим, чем у аналога диапазоном рабочих потенциалов.

Сущность изобретения:

Безопасный вольтамперометрический способ определения висмута (III),

5 заключающийся в том, что к анализируемому раствору объемом 5-7 см³, подкисленному 2 см³ HCl (C(HCl)=0,1 моль/л) добавляли 0,2 см³ 3%-ный щелочной раствор (1% NaOH) боргидрида натрия, закрывали пробкой, встряхивали и оставляли на 5 минут для восстановления всех форм висмута до гидрида висмута (III) (BiH₃). Общий объем
10 анализируемого раствора не превышал 10,0 см³. В процессе пробоподготовки избыток атомарного водорода улетучивался. Затем переносили полученную пробу в кварцевый стаканчик анализатора ТА-2 (г. Томск), заранее проверенный на чистоту, и погружали рабочий (графитовый) углерод, хлоридсеребряный электрод сравнения и
15 вспомогательный проволочный электрод из платины. Методом адсорбции гидрид висмута накапливали на рабочем электроде из анализируемого раствора (фоновый электролит и подготовленная проба) при заданных программно величинах потенциала (-0,6 В) и времени накопления 30 сек. После электролиза разворачивали потенциал в анодном направлении от -0,6 до +0,6 В в режиме ступенчатой развертки со скоростью
20 40-60 мВ/сек (фиг. 1). Сигнал электрохимического окисления BiH₃ до Bi⁰, в области потенциала -0,4 В, регистрировали в виде вольтамперограмм. Затем методом градуировочного графика проводили расчет содержания висмута в пробе. Для получения воспроизводимых результатов необходимо, чтобы площадь активной поверхности электрода была постоянна и воспроизводимо обновлялась в каждой серии опытов.
25 Для подготовки поверхности рабочего электрода использовали механическое полирование фильтровальной бумагой до появления черного следа с последующей обработкой атомарным водородом (погружали в смесь 0,01 моль/л раствора хлороводородной кислоты и 0,1 см³ раствора боргидрида натрия) и промывали нагретой до 80-90°C дистиллированной водой в течении 2-3 минут, с целью удаления избытка
30 атомарного водорода с поверхности графитового электрода.

Построение градуировочного графика.

Рабочий раствор висмута (III) готовили из аттестованных растворов ГСО 7477-98 висмута (III) 1,0 мг/см³ в колбе вместимостью 100 см³. Для последовательного
35 разбавления градуированной пипеткой вместимостью 10 см³ отбирали аликвоту (до C_{Bi}=45 мкг/ см³) и переносили в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляли до метки раствором HCl (C(HCl)=0,1 моль/л). Тщательно перемешивали полученный раствор. Таким образом, получали основной градуировочный раствор, который хранили в склянке с притертой пробкой. Из данного градуировочного раствора в день
40 выполнения исследования микродозатором F10 отбирали разные аликвоты раствора висмута в градуированные пробирки с крышками вместимостью 10 см³, добавляли 0,2 см³ 3%-ного щелочного раствора (1% NaOH) боргидрида натрия, закрывали пробкой, встряхивали и оставляли на 5 минут, затем регистрировали вольтамперограммы для
45 каждого раствора (фиг. 2) и строили график зависимости предельного диффузионного тока (I, нА) от концентрации висмута (III) в растворе (C, мкг/см³) (табл.1, фиг. 2).

Значения предельного диффузионного тока (I , нА) и концентрации висмута (III) в растворе (C , мкг/см³) для построения градуировочного графика

Концентрация висмута (III), мкг/см ³	Значение предельного диффузионного тока, нА
0,45	0,4
0,90	0,7
1,35	1,5
1,80	2,2
2,25	2,9

5

10

15

20

25

30

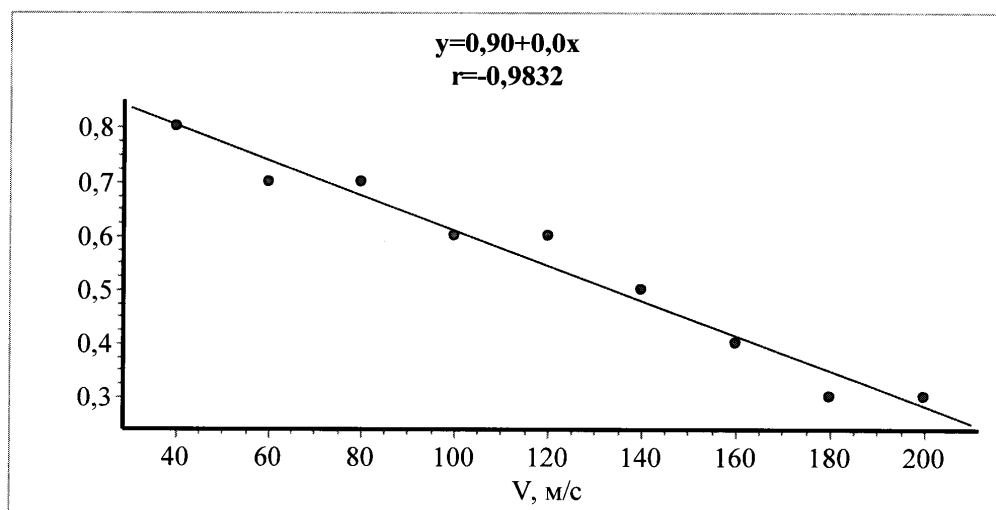
Для разработки методики проведен выбор скорости развертки от значения предельного диффузионного тока (фиг. 1). Полученные результаты свидетельствуют о прямопропорциональной зависимости тока от скорости развертки, что хорошо согласуется с теоретическими данными о обратимо поляризуемых электродах в условиях потенциодинамических перенапряжений. Такая зависимость свидетельствует о хорошей воспроизводимости и правильности заявленного способа «Безопасный вольтамперометрический способ определения висмута». Согласно результатов фиг. 1, максимальный аналитический сигнал (I , нА) можно получить в пределах скорости развертки от 40 до 60 мВ/с.

Выбор условий инверсионных определений предусматривает определение предела обнаружения висмута заявленным способом, значение которого равно 0,02 мкг/см³, а интервал определяемых содержаний находится в пределах 0,02-0,5 мкг/см³.

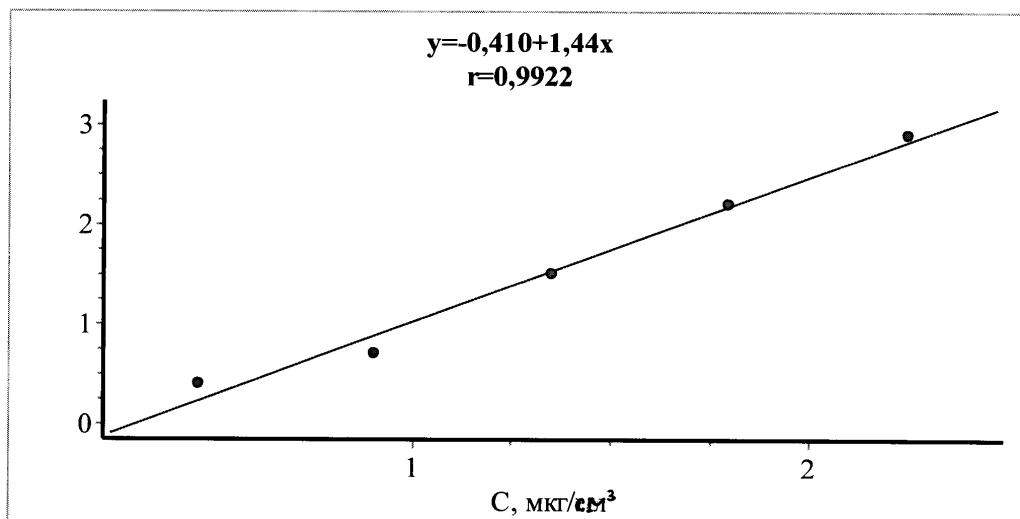
(57) Формула изобретения

Вольтамперометрический способ определения висмута (III) в растворе, отличающийся тем, что к анализируемому раствору, подкисленному 2 см³ раствором хлороводородной кислоты 0,1 моль/л, общим объемом 5-7 см³, добавляют 0,2 см³ 3%-ного щелочного раствора (1% NaOH) боргидрида натрия, закрывают пробкой, встряхивают и оставляют на 5 минут до образования гидрида висмута (III); полученную пробу переносят в кварцевый стаканчик анализатора, погружают электроды: рабочий (графитовый), хлоридсеребряный сравнения и вспомогательный проволочный из платины; методом адсорбции гидрид висмута (III) накапливают на рабочем (графитовом) электроде при программно заданных величинах потенциала (-0,6 В) и времени накопления 30 сек; затем разворачивают потенциал в анодном направлении от -0,6 до +0,6 В в режиме ступенчатой развертки со скоростью 40-60 мВ/сек, регистрируют вольтамперограмму в области потенциала -0,4 В и методом градуировочного графика проводят расчет содержания висмута (III) в пробе.

45



Фиг.1 Зависимость предельного диффузионного тока (I, нА) от скорости развертки.



Фиг.2 Зависимость предельного диффузионного тока (I, нА) от концентрации висмута (III) в растворе (C, мкг/см³)