



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК
G01N 27/42 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021100320, 11.01.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.01.2021

Дата регистрации:
25.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.01.2021

(45) Опубликовано: 25.11.2021 Бюл. № 33

Адрес для переписки:
656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),
Петухов Виктор Анатольевич (RU),
Зюськина Варвара Александровна (RU),
Лейтес Елена Анатольевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2383014 C1, 27.02.2010. RU
2645003 C2, 15.02.2018. RU 2419786 C1,
27.05.2011. SU 1693520 A1, 23.11.1991. RU
2223482 C2, 10.02.2004. US 4804443 A, 14.02.1989.

(54) Безопасный вольтамперометрический способ определения ионов сурьмы с помощью графитового электрода

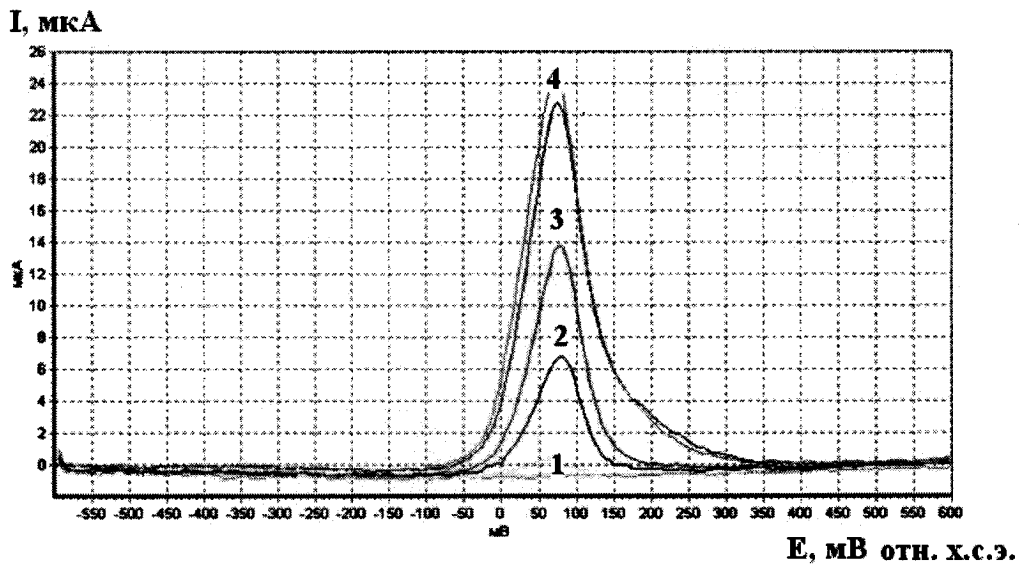
(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии ионов сурьмы и направлено на разработку вольтамперометрического способа определения ионов сурьмы в водных растворах. Технический результат заключается в повышении безопасности за счёт использования электрода без ртутной плёнки. В заявленном способе для определения ионов сурьмы задают отрицательный потенциал накопления стибнина -900 мВ в течение 60-180 с и развертку потенциала в анодном

направлении от -600 мВ до +600 мВ со скоростью 60-120 мВ/с и регистрируют в режиме переменноточковой вольтамперометрии с помощью вольтамперометрического анализатора аналитический сигнал в виде пика с максимум предельного диффузионного тока окисления элементной сурьмы до ее оксида при потенциалах +50...+200 мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода. 4 ил.

RU
2 760 479
C1

RU
2 760 479
C1



Типичная вольтамперограмма аналитического сигнала окисления $Sb(0)$ до Sb_2O_3 (время накопления 30 сек при $E = -900$ мВ, скорость развертки 80 мВ/с, амплитуда от -600 мВ, до +600 мВ, диапазон токов 200 мкА/20 мкА).

- 1 – фоновый раствор 0,1 М НСl;
- 2 – добавка 1,0 мкгSb
- 3 – добавка 2,0 мкгSb
- 4 – добавка 3,0 мкгSb

Фиг. 1

1 С 6 7 9 2 7 6 0 4 7 9 С 1 R U

R U 2 7 6 0 4 7 9 С 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11)**2 760 479** (13) **C1**(51) Int. Cl.
G01N 27/42 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(52) CPC
G01N 27/42 (2021.08)(21)(22) Application: **2021100320, 11.01.2021**(24) Effective date for property rights:
11.01.2021Registration date:
25.11.2021

Priority:

(22) Date of filing: **11.01.2021**(45) Date of publication: **25.11.2021 Bull. № 33**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasilevich (RU),
Petukhov Viktor Anatolevich (RU),
Zyuskina Varvara Aleksandrovna (RU),
Lejtes Elena Anatolevna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **SAFE VOLTAMMETRIC METHOD FOR DETERMINING ANTIMONY IONS USING A GRAPHITE ELECTRODE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

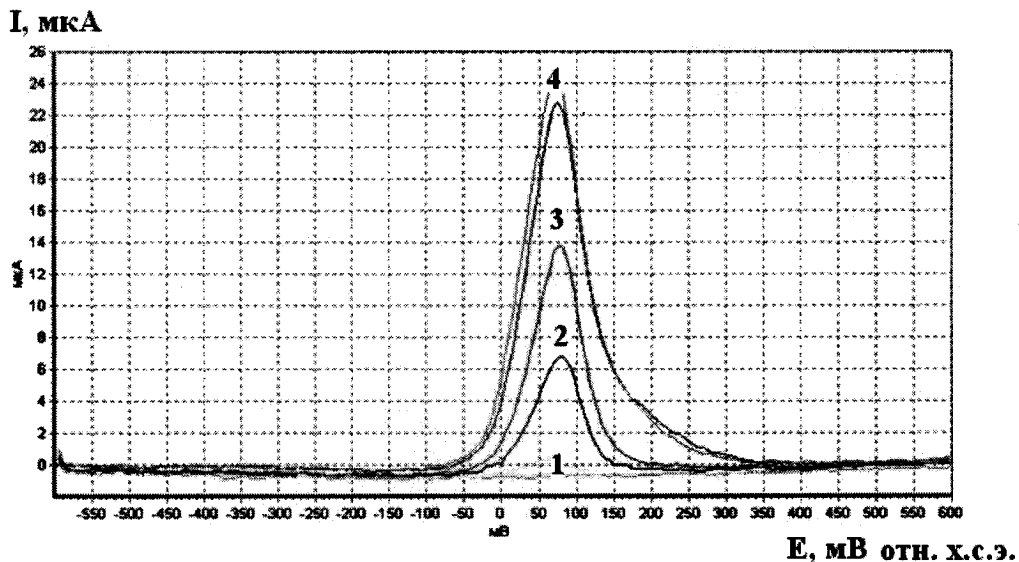
SUBSTANCE: invention relates to the field of analytical chemistry of antimony ions and is aimed at developing a voltammetric method for determining antimony ions in aqueous solutions. In the claimed method for determining antimony ions, a negative potential of stibnine accumulation at -900 mV for 60 to 180 s and a potential sweep in the anodic direction from -600 mV to +600 mV at a rate of 60 to 120 mV/s are set, and an analytical signal is recorded in the

alternating current voltammetry mode using a voltammetric analyser, in the form of a peak with a maximum of limiting diffusion current of oxidation of elemental antimony to an oxide thereof at potentials of +50...+200 mV relative to a silver chloride comparison electrode and a platinum auxiliary electrode.

EFFECT: increase in the safety due to the use of an electrode without a mercury film.

1 cl, 4 dwg

C 1
6 7 9
2 7 6 0 4 7 9
R UR U
2 7 6 0 4 7 9
C 1



Типичная вольтамперограмма аналитического сигнала окисления $Sb(0)$ до Sb_2O_3 (время накопления 30 сек при $E = -900$ мВ, скорость развертки 80 мВ/с, амплитуда от -600 мВ, до +600 мВ, диапазон токов 200 мкА/20 мкА).

- 1 – фоновый раствор 0,1 М НСl;
- 2 – добавка 1,0 мкгSb
- 3 – добавка 2,0 мкгSb
- 4 – добавка 3,0 мкгSb

Фиг. 1

1 С 6 7 4 0 9 2 2 7 6 0 4 7 9 R U

R U 2 7 6 0 4 7 9 С 1

Изобретение относится к области аналитической химии ионов сурьмы и направлено на разработку вольтамперометрического способа определения ионов сурьмы в водных растворах.

Изобретение предназначено для практического химического анализа ионов сурьмы в жидких образцах (природных поверхностных и сточных вод, технологических растворов и т.д.) и применения в экологических, медицинских и других лабораториях, выполняющих химико-аналитические определения ионов сурьмы.

Наиболее близким по технической сущности (аналогом) служит гидридный метод восстановления ионных форм сурьмы щелочным раствором борогидрида натрия в хлороводородной кислоте с последующей атомизацией гидроксида сурьмы до элементной сурьмы(0) и водорода по реакции

$2\text{SbH}_3 \rightarrow 2\text{Sb}^0 + 3\text{H}_2 \uparrow (900^\circ\text{C})$. Температура атомизации гидроксида сурьмы определяется прочностью связи элемента с водородом и необходимым условием атомизации и стибнина выступает температура до 1000°C . Образующийся на стадии атомизации атомный пар $\text{Sb}(0)$ поглощает излучение от монохроматического источника с длиной волны $217,6$ нм. Как правило в атомно-абсорбционной спектрометрии в качестве источника монохроматического излучения с аналитической линией элемента служат лампы с полым катодом. Свет от источника направляется в аналитическую зону атомно-абсорбционного спектрометра, представляющую собой Г - образную оптическую кювету из кварца, индукционно или иным способом нагретую до температуры около 1000°C .

[Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. В трех томах. Ч. II. - Спб.: «Профессионал». 2004, 2007. - С. 845-847. Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. В трех томах. Ч. II. - Спб.: «Профессионал». 2004, 2007. - С. 845-847]

Основным фактором опасности служит высокая температура и выделяющийся газообразный водород, который удаляется из индукционной кварцевой печи потоком инертного газа - аргона, который в серийных спектрометрах выступает в качестве рабочего тела:

- дозировка восстановителя,
- управление механизмами открывания и закрывания реактора и других исполнительных механизмов.

Если в качестве атомизатора гидроксида сурьмы применяется графитовая кювета, то температура атомизации выше 1000°C .

Предлагаемый способ не основан на высоких температурах, использует комнатную температуру и электролиз с накоплением гидроксида сурьмы из кислого водного раствора (фигура 1). В качестве рабочего электрода используется графитовый электрод (Экотест ВА, Москва).

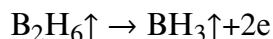
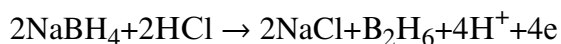
Наиболее близким по технической сущности (прототипом) выбран [Способ определения сурьмы в водах в диапазоне $0,00010-0,03$ мг/дм³. «МУ 08-48/021. Методика выполнения измерений массовой концентрации сурьмы в природных, питьевых и очищенных сточных водах методом инверсионной вольтамперометрии». Томск. ТПИ, 1998, 2001], отличающийся тем, что для определения сурьмы в анализируемых кислых хлоридных растворах методом инверсионной вольтамперометрии использовали ртутно-пленочный рабочий электрод и хлорид серебряный электрод сравнения, электронакопление при постоянном катодном потенциале - $0,5$ В в течение $60...300$ с, диапазон развертки от $-0,5$ до $+0,1$ В и регистрировали аналитический сигнал сурьмы

в виде тока пика при потенциалах 0,0...0,05 В.

Преимущество предлагаемого способа состоит в использовании графитового рабочего макроэлектрода КТЖГ 414324.005 №169, изготовленный в России и входящего в комплект программируемого анализатора Экотест ВА. Рабочий электрод не содержит токсичной ртутной пленки и безопасен в работе, может храниться в сухом виде, более удобен в эксплуатации, обеспечивает удовлетворительный коэффициент чувствительности 8,1 в уравнении (фигура 2)

$$I [\text{мкА}] = 2,7 + 8,1 C_{\text{As}} [\text{мкг/мл}]$$

При восстановлении ионов сурьмы до стибнина 3%-ным щелочным раствором борогидрида натрия образуется избыток водорода



$2\text{BH}_4^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{H} + \text{H}_2 \uparrow$, который в предлагаемом способе удаляется из при электродной области во время накопления (задают потенциал электролиза $E = -900$ мВ относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения). На рисунке (фигура 3) представлена зависимость величины аналитического сигнала от объема раствора восстановителя для рабочего раствора Sb(III) сконцентрацией 1 мкг/мл. Таким образом, оптимальный объем раствора восстановителя выбран 200 мкл.

Экспериментальные величины вводили в программу анализатора Экотест ВА: потенциал накопления - 900 мВ, время накопления 90 с, диапазон анодной развертки - 600 мВ до +600 мВ, скорость анодной развертки 80 мВ/с. Уменьшение скорости развертки потенциала менее 60 мВ/с приводит к значительным погрешностям при анализе малых концентраций ионов сурьмы, а увеличение скорости развертки свыше 120 мВ/с связано с нелинейным увеличением тока пика ионов сурьмы (аналитического сигнала). В качестве вспомогательного противоиэлектрода использовали проволочный платиновый электрод и трехэлектродная (классическая) схема измерения предельного диффузионного тока - аналитического сигнала.

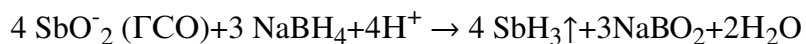
В случае химического анализа низких концентраций предлагаемый способ предусматривает увеличение времени накопления (Фигура 4) и скорости развертки от 60 до 120 мВ/с. Вольтамперограммы регистрировали с помощью ЭКОТЕСТ ВА (Москва).

Пример.

В качестве модельных систем выбраны кислые водные растворы. В качестве фоновых - растворы хлороводородной кислоты (ХЧ) с добавками сурьмы(III). Приготовление серий рабочих растворов Sb(III) выполняли методом последовательного разбавления ГСО сурьмы(III) с содержанием 1000 мкгSb/см³ (Эко-аналитика, Москва). При этом рабочие растворы готовили в мерных колбах, доводя до метки раствором децимолярной хлороводородной кислоты. В качестве восстановителя всех форм сурьмы использовали 3%-ный щелочной раствор борогидрида натрия.

Например 100 г раствора восстановителя готовили следующим образом: в 96 г бидистиллированной воды помещали в сосуд из полиэтилена, растворяли 1 г гидроксида натрия, затем добавляли 3 г борогидрида натрия. Серию модельных растворов готовили в пробирках объемом 15 мл с пробками. Серию модельных растворов равных объемов 10 мл и контрольный раствор объемом 10 мл помещали в пробирки и дозатором вносили по 200 мкл раствора восстановителя (Фигура 3), закрывали пробками и перемешивали. Все окисленные формы сурьмы в пробирках с добавками ГСО восстанавливали до

гидрида сурьмы (стибнина) по реакции:



Через 15-20 минут регистрировали вольтамперограммы (фигуры 1 - 4) в переменноточковом режиме с амплитудно-частотной модуляцией, рекомендуемой для твердых электродов фирмой - изготовителем анализатора Экотест ВА(Москва).

Далее ацидокомплекс стибнина восстанавливали на рабочем электроде из графита, накаливая при - 900 мВ в течение 60...180 секунд, затем в анодном направлении разворачивали потенциал со скоростью 60...120 мВ/с и регистрировали аналитический сигнал окисления элементной сурьмы до ее оксида в области +(50...200) мВ, пропорциональный концентрации Sb(III) в растворе.

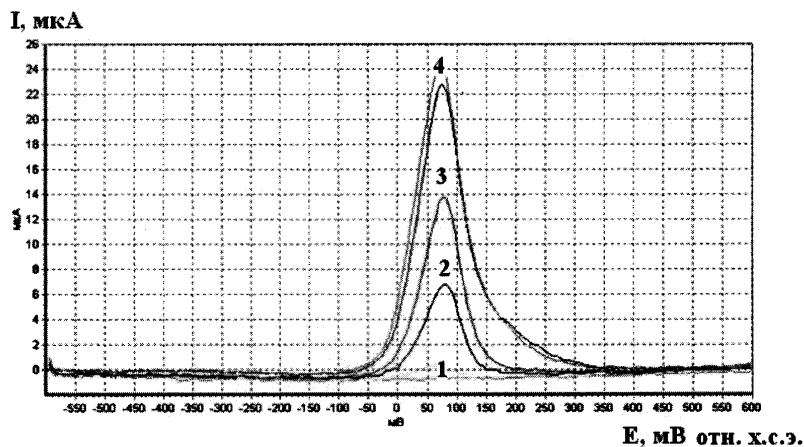
Типичные вольтамперограммы контрольного (1, фигура 1) и растворов с добавками Sb(III) (2, 3, 4, фигура 1) представлены на фигуре 1.

В случае концентраций ионов сурьмы менее 0,01 мкг/мл способ предусматривает увеличение времени накопления стибнина на рабочем графитовом электроде до 180 секунд (фигура 4) и увеличение скорости развертки анодного потенциала до 120 мВ/с.

(57) Формула изобретения

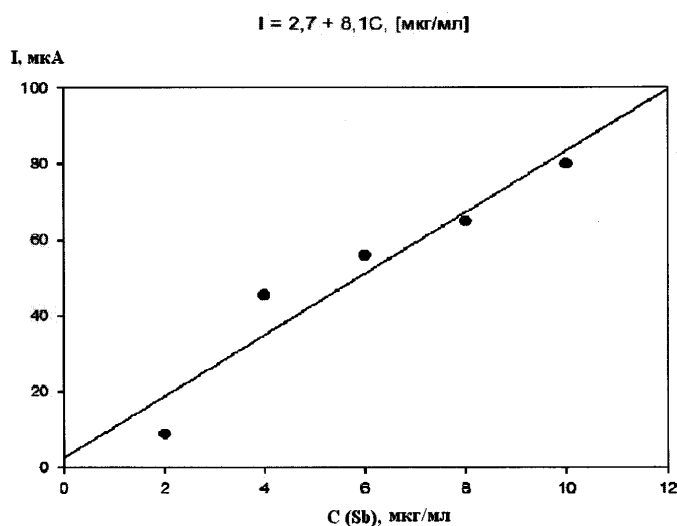
Вольтамперометрический способ определения ионов сурьмы с помощью графитового электрода, отличающийся тем, что в качестве рабочего электрода используют графит; задают отрицательный потенциал накопления стибнина -900 мВ в течение 60 - 180 с и развертку потенциала в анодном направлении от -600 мВ до +600 мВ со скоростью 60 - 120 мВ/с и регистрируют в режиме переменноточковой вольтамперометрии с помощью вольтамперометрического анализатора аналитический сигнал в виде пика с максимум предельного диффузионного тока окисления элементной сурьмы до ее оксида при потенциалах +50...+200 мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

1



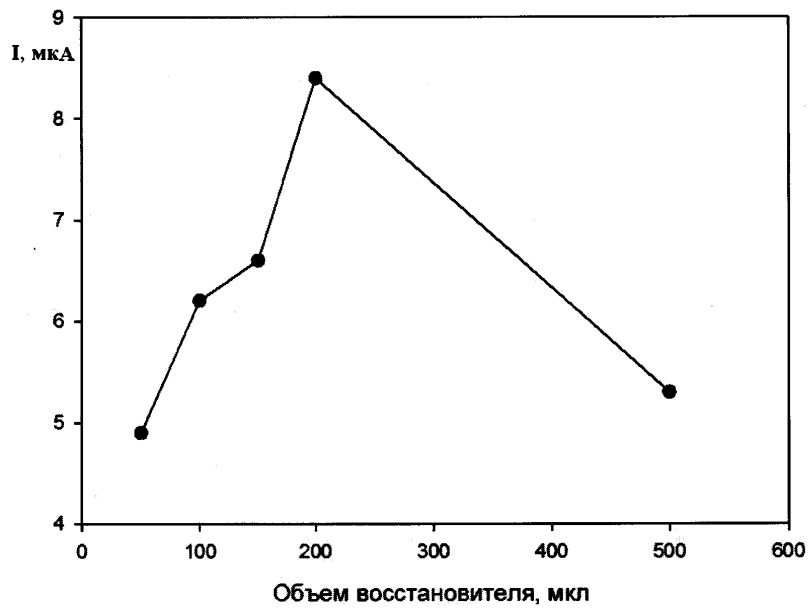
Фигура 1 – Типичная вольтамперограмма аналитического сигнала окисления Sb(0) до Sb_2O_3 (время накопления 30 сек при $E = -900\text{ мВ}$, скорость развертки 80 мВ/с, амплитуда от -600 мВ , до $+600\text{ мВ}$, диапазон токов $200\text{ мкА}/20\text{ мкА}$).

- 1 – фоновый раствор $0,1\text{ М НСl}$;
- 2 – добавка $1,0\text{ мкг Sb}$
- 3 – добавка $2,0\text{ мкг Sb}$
- 4 – добавка $3,0\text{ мкг Sb}$

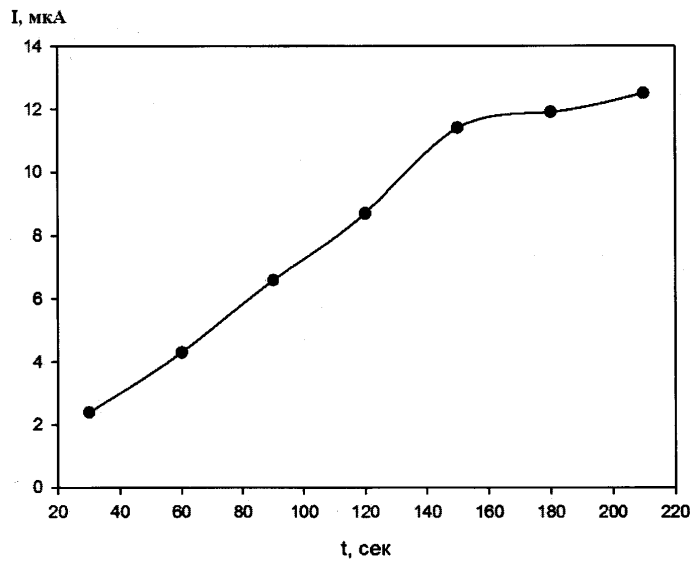


Фигура 2 – График зависимости предельного тока окисления Sb(0) до Sb_2O_3 на рабочем графитовом электроде с увеличением концентрации и сурьмы(III) в рабочем растворе

2



Фигура 3 – Зависимость величины предельного тока окисления $Sb(0)$ до Sb_2O_3 на графитовом рабочем электроде от объема восстановителя в модельном растворе с концентрацией $Sb(III)$ 1 мкг/мл



Фигура 4 – Зависимость величины предельного тока окисления $Sb(0)$ до Sb_2O_3 на графитовом рабочем электроде от времени накопления в модельном растворе с концентрацией $Sb(III)$ 1 мкг/мл