



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК  
*G01N 27/48* (2006.01)  
*C02F 1/26* (2006.01)  
*G01N 1/28* (2006.01)  
*G01N 33/18* (2006.01)  
*B01D 11/04* (2006.01)  
*C02F 101/20* (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

*G01N 27/48* (2018.08); *C02F 1/26* (2018.08); *G01N 1/28* (2018.08); *G01N 33/1813* (2018.08); *B01D 11/04* (2018.08); *C02F 2101/20* (2018.08); *C02F 2103/007* (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018112723, 09.04.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
09.04.2018Дата регистрации:  
14.02.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.04.2018

(45) Опубликовано: 14.02.2019 Бюл. № 5

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)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2476853 C1, 27.02.2013. RU  
2383014 C1, 27.02.2010. RU 2308719 C1,  
20.10.2007. RU 2523469 C1, 20.07.2014. US  
20110186449 A1, 04.08.2011.

(54) Экстракционно-вольтамперометрический способ определения ионов цинка, кадмия, свинца и меди в поверхностных водах

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии компонентов ионных форм неорганических веществ, определяемых в атмосферных осадках и поверхностных водах. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения ионов цинка, кадмия, свинца и меди в поверхностных водах включает экстракцию ионных форм указанных металлов из фильтрата поверхностной воды с  $pH \leq 2$  в органическую фазу расслаивающейся системы расплава салицилата тиопириния и воды. При этом используют мольное соотношение 1:1 тиопириния и салициловой кислоты. Расплав массой 1 г помещают в центрифужную пробирку объемом 10 мл из полиэтилентерефталата. Затем добавляют 1 мл этилового спирта в качестве

модификатора, 4 мл фильтрата природной воды и интенсивно встряхивают. После этого происходит расслаивание системы на фазы - верхнюю водную и нижнюю органическую. Органическую фазу отбирают в количестве 5 мкл, наносят на поверхность графитового электрода, помещают в 4,00 мл 0,1 М раствор хлороводородной кислоты. Регистрируют аналитические сигналы относительно хлоридсеребряного электрода методом инверсионной вольтамперометрии. Изобретение позволяет снизить температуру плавления расплава тиопириния и салициловой кислоты до 145°C при определении ионов цинка, кадмия, свинца и меди в поверхностных водах. 5 табл., 5 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*G01N 27/48* (2006.01)  
*C02F 1/26* (2006.01)  
*G01N 1/28* (2006.01)  
*G01N 33/18* (2006.01)  
*B01D 11/04* (2006.01)  
*C02F 101/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*G01N 27/48* (2018.08); *C02F 1/26* (2018.08); *G01N 1/28* (2018.08); *G01N 33/1813* (2018.08); *B01D 11/04* (2018.08); *C02F 2101/20* (2018.08); *C02F 2103/007* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018112723, 09.04.2018**(24) Effective date for property rights:  
**09.04.2018**Registration date:  
**14.02.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **09.04.2018**(45) Date of publication: **14.02.2019** Bull. № 5

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasilevich (RU),  
Petukhov Viktor Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **EXTRACTION-VOLTAMMETRIC METHOD OF DETERMINING ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER IONS IN SURFACE WATERS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the analytical chemistry of the components of the ionic forms of inorganic substances, determined in atmospheric precipitation and surface waters. Extraction-voltammetric method for the determination of zinc, cadmium, lead and copper ions in surface waters involves the extraction of the ionic forms of these metals from the filtrate of surface water with a pH ≤ 2 into the organic phase of the thiopurine salicylate and water splitting molten system. In this case, the molar ratio of 1:1 of thiopurine and salicylic acid is used. Molten mass weighing 1 g is placed in a centrifuge tube with a volume of 10 ml of polyethylene terephthalate. Then

add 1 ml of ethanol as a modifier, 4 ml of filtrate of natural water and shake vigorously. After this, the system is stratified into phases – upper aqueous and lower organic. Organic phase is taken in an amount of 5 mcl, applied to the surface of a graphite electrode, placed in 4.00 ml of a 0.1 M solution of hydrochloric acid. Analytical signals are recorded with respect to the silver chloride electrode by stripping voltammetry.

EFFECT: invention makes it possible to reduce the melting point of the molten mass of thiopurine and salicylic acid to 145 °C in determining zinc, cadmium, lead and copper ions in surface waters.

1 cl, 5 tbl, 5 dwg

Известен способ (аналог) 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].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (региональный инициативный проект р\_а 18-43-220004).

Способ основан на инверсионно-вольтамперометрических измерениях величин предельных диффузионных токов цинка, кадмия, свинца и меди после предварительного накопления анализируемых металлов в амальгаме ртутной пленки на поверхности серебра (ртутно-пленочного электрода) или графита (ртутно-графитового электрода) при заданном потенциале электролиза - 1,40 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения методом инверсионной вольтамперометрии.

Аналог основан на регистрации анодных пиков вольтамперограмм путем ступенчатой развертки потенциала со скоростью 100 мВ/с в анодном направлении от -1,20 В до +0,15 В относительно электрода сравнения. Потенциалы максимумов пиков тока Zn, Cd, Pb, Cu (аналитических сигналов) на фоне муравьиной кислоты соответственно равны (-0,90±0,10) В, (-0,60±0,10) В, (-0,40±0,10) В, (-0,05±0,10) В. Растворенный в фоновом растворе и анализируемой воде кислород удаляют инертным газом. Перед аналитической процедурой аналог предполагает стадию формирования ртутной пленки на поверхности рабочего (серебряного, графитового) электрода и стадию разложения растворенного в воде органического вещества с помощью ультрафиолетового облучения с фотокатализатором (TiO<sub>2</sub>). Наличие в водах избытка растворенного органического вещества (РОВ) в миллиграммовых количествах в литре анализируемой воды отрицательно влияет на аналитические сигналы элементов вследствие сорбции (РОВ) на поверхности ртутной пленки рабочего электрода.

Недостатки аналога:

- в качестве коллектора ионных неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди используется элементная ртуть (0) для покрытия серебряной подложки рабочего ртутно-пленочного электрода;

- в случае приготовления ртутно-графитового рабочего электрода применяется раствор ртути(II). Ртуть по санитарно-гигиеническим нормативам относят к веществам первого класса опасности.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту прототипом служит «Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди» [Патент РФ №2476853 от 27.02.2013// Темерев С.В., Логинова О.Б. Б.И. №6.], заключающийся в экстрагировании металлов из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающейся системы и определении концентрата металлов на электроде, отличающийся тем, что для приготовления экстракционного реагента смешивают тиопирин и салициловую кислоту в мольном соотношении 2:1, сплавляют при температуре 166-170°C, добавляют 10 мл модельного раствора с соответствующими добавками металлов, с последующим определением цинка, кадмия, свинца и меди инструментальными методами.

Недостатки прототипа:

- апробированы только модельные системы;
- при комнатной температуре расплав тиопирин с салициловой кислотой при мольном соотношении 2:1 требует более высоких температур 166-170°C. Температура

плавления расплава определяется температурой плавления тиопирина 167°C [А.с. №515747//А.В. Долгарев. 1976 год]. При комнатной температуре весьма сложно взять точную аликвоту концентрата, т.к. необходимо растворять вязкий концентрат в этиловом спирте, что нетехнологично и ведет к погрешностям взятия точного количества концентрата;

- соотношение молей в экстрагенте тиопирина к салициловой кислоте 2:1.

Сущность изобретения заключается в том, что для понижения температуры плавления расплава тиопирина и салициловой кислоты до 145°C используют мольное соотношение реагентов 1:1, помещают расплав массой 1,000 г в центрифужную пробирку объемом 10 мл из полиэтилентерефталата, добавляют 1 мл модификатора (этилового спирта), а затем 4 мл фильтрата природной воды и интенсивно встряхивают; после расслаивания на фазы -верхнюю водную и нижнюю органическую (как концентрат цинка, кадмия, свинца и меди), последнюю отбирают в количестве 5 мкл, наносят на поверхность графитового электрода, помещают в 4,00 мл 0,1 М раствор хлороводородной кислоты и регистрируют аналитические сигналы относительно хлоридсеребряного электрода методом инверсионной вольтамперометрии.

Заявляемое изобретение не применяет ртуть и формы ртути. В качестве аналитического образца предлагаемый способ использует органический по составу концентрат ионов цинка, кадмия, свинца и меди, который получают расслаиванием *in situ* образца фильтрата речной воды с добавлением расплава салицилата тиопириния с модификатором - этиловым спиртом. Расслаивание на водную (верхнюю) и органическую (нижнюю) фазы является результатом взаимодействия кислого хлоридного раствора фильтрата природной воды (4,00 мл) с расплавом салицилата тиопириния (1,000 г) и модификатора (1 мл этилового спирта).

Целевая фаза концентрата ионных форм металлов формируется в результате химического протолитического взаимодействия расплава (салицилата тиопириния) с природной водой (объект анализа,  $pH \leq 2,0$ ).

Аналитический сигнал ионных форм анализируемых металлов получают в виде вольт-амперограмм с максимумами предельного диффузионного тока графитового индикаторного электрода при соответствующих потенциалах.

Заявляемый способ апробирован на образцах фильтрата речных вод (Верхняя Обь, левый городской приток - река Барнаулка).

После отбора речной воды из водотока образцы фильтруют через мембранные фильтры, фильтрат подкисляют хлороводородной кислотой марки ХЧ до  $pH \leq 2,0$ .

Фильтраты и взвеси анализируют отдельно. В примерах, представленных ниже, экстракционное концентрирование выполняют с фильтрами образцов речной воды (пять параллельных образцов в таблице 1). Объемы фильтратов по 4 мл вносят в центрифужные пробирки объемом 10 мл из полиэтилентерефталата с заранее внесенными добавками по 1,000 г расплава салицилата тиопириния и 1 мл этилового спирта (модификатора). Взятые для анализа объемы образцов речной воды более, чем в 2 раза меньше, чем в прототипе и достаточны для воспроизводимого и представительного экстракционного концентрирования ионных форм цинка, кадмия, свинца и меди в органическую фазу расслаивающейся системы (таблицы 2-5).

По литературным данным [А.с. №515747//А.В. Долгарев. 1976 год] тиопирин имеет температуру плавления 167°C, а салициловая кислота 159°C. Температура плавления эквимольного расплава салицилата тиопириния определена нами ~ 145°C (фиг.1), что существенно ниже величины аддитивности 163°C и температуры плавления расплава в прототипе 166-170°C.

Депрессия температуры плавления (фиг. 1) свидетельствует о химическом протолитическом взаимодействии тиопирина и салициловой кислоты в расплаве салицилата тиопириния при мольном соотношении 1:1. Именно такой продукт в виде расплава  $t_{пл.} \approx 145^\circ\text{C}$  и  $\rho \approx 2,2 \text{ г/см}^3$  вносят в каждую пробирку по 1,000 г, добавляют 1 мл модификатора (этилового спирта) и затем вносят 4 мл фильтрата речной анализируемой воды ( $\text{pH} \leq 2,0$ ) и интенсивно встряхивают. Уменьшение вдвое мольной доли более тугоплавкого компонента (тиопирина) и повышение мольной доли менее растворимого в воде компонента (салициловой кислоты) позволяет создать условия расслаивания системы на две жидкие прозрачные фазы при комнатной температуре. После расслаивания на органическую фазу (ОФ) и водную фазу (ВФ) (таблица 1) ОФ и ВФ анализируют отдельно методом инверсионной вольтамперометрии (фиг. 2-5). В качестве контрольного образца фонового раствора вместо речной воды добавляли 4 мл 0,1 М раствора  $\text{HCl}$  в бидистилляте.

С помощью кондуктометра с пластинчатыми электродами из платины нами дополнительно определена электропроводность расплава  $\approx 90 \text{ мСм/м}$  салицилата тиопириния при температуре плавления. Величина электропроводности расплава лежит в пределах величин электропроводности ионных жидкостей с катионами имидазолия, то есть концентрат органической фазы представлял собой малорастворимый даже в 0,1 М  $\text{HCl}$  (растворимость определена нами 2,05 ммоль/10 мл) электропроводящий ионный ассоциат.

Системы после расслаивания ОФ и ВФ (таблица 1) анализируют вольтамперометрически отдельно с помощью анализатора «Экотест-ВА». В методике используют трехэлектродную систему: индикаторный - твердотельный углеродный макроэлектрод КТЖГ 414324.005 №169, электрод сравнения хлоридсеребряный лабораторный ЭВЛ-1М4 и вспомогательный - электрод платиновый лабораторный ЭПЛ-02.

Перед началом серии определений рабочую поверхность электрода шлифуют фильтровальной бумагой, смоченной в этиловом спирте, затем активируют атомарным водородом и промывают в 0,1 М  $\text{HCl}$ . После этого на рабочую поверхность микрошприцем для газовой хроматографии (10 мкл) наносят 5 мкл образца ОФ и помещают в электрохимическую ячейку анализатора «Экотест ВА» с раствором 4 мл 0,1 М хлороводородной кислоты. Электронакопление ионных форм проводят (при -1400 мВ) в течение 60 с. Затем, регистрируют квадратноволновую вольтамперограмму при амплитуде развертки от -1200 мВ до 200 мВ. Диапазон силы тока 2 мкА - 200 мкА. Скорость развертки 50 мВ/с. На фиг. 2-5, представлены вольтамперограммы аликвот ОФ и ВФ. В таблицах 2-5 представлены расчеты эффективности извлечения ионных форм элементов. Номера в таблицах 2-5 соответствуют экстракционным пробиркам 1-5 в таблице 1.

Таблица 1 – Объемы фаз в пробирках с образцами фильтратов речной воды

№ п/п	Общий объем, мл	Объем ОФ(нижняя фаза концентрата), мл	Объем ВФ(верхняя отдающая фаза рафината), мл
1	6,00	1,80	4,20
2	6,00	1,80	4,20
3	6,00	1,70	4,30
4	6,00	1,80	4,20
5	6,00	1,70	4,30

Таблица 2 - Результаты определения цинка в речной воде методом ИВА

Номер пробы воды (табл. 1)	Содержание цинка в ОФ, мкг/л	Содержание цинка в ВФ, мкг/л	D	R,%
1	<b>146,0±0,3</b>	1,96±0,05	75	97
2	<b>145,9±0,3</b>	1,90±0,05	77	97
3	<b>146,5±0,3</b>	1,92±0,05	76	97
4	<b>145,8±0,3</b>	2,00±0,05	73	97
5	<b>146,2±0,3</b>	1,98±0,05	74	97
n=5	<b>&lt;146,1&gt;</b>	<1,95>	<D>74±2	<R>97±1

Как следует из результатов таблицы 2, концентрат ОФ представлен (полностью соответствует по химическому составу отдающей фазе рафината) по содержанию Zn (II) в параллельных образцах речной воды, а количество ионов Zn(II) в ВФ лежит в пределах случайных погрешностей параллельных определений.

Таблица 3 – Результаты определения свинца в речной воде методом ИВА

Номер анализа пробы воды	Содержание свинца в ОФ, мкг/л	Содержание свинца в ВФ, мкг/л	D	R, %
1	14,0±0,4	0,38±0,05	37	94
2	13,5±0,4	0,32±0,05	42	95
3	14,1±0,4	0,42±0,05	34	93
4	13,5±0,4	0,34±0,05	40	94
5	13,8±0,4	0,37±0,05	37	94
n=5	<13,8>	<0,37>	<D>38±4	<R> 94 ± 2

Как следует из результатов таблицы 3, концентрат ОФ представлен по содержанию Рb(II) в параллельных образцах речной воды, а количество ионов Рb(II) в ВФ лежит в пределах случайных погрешностей параллельных определений.

Таблица 4 – Результаты определения Cd(II) в фильтратах речной воды (таблица 1) методом ИВА(фиг.4)

№	Содержание Cd, мкг/л		D	R, %
	ОФ	ВФ		
1	2,24	0,086	26	92
2	1,90	0,079	24	91
3	1,79	0,094	19	88
4	2,15	0,090	24	91
5	1,66	0,11	15	86
	<b>C<sub>ср</sub> = 1,95 ± 0,3</b>	<b>C<sub>ср</sub> = 0,092 ± 0,01</b>	<b>&lt;D&gt; = 22 ± 5</b>	<b>&lt;R&gt;, % = 90 ± 3</b>

Как следует из результатов таблицы 4, концентрат ОФ представлен по содержанию ионов Cd(II) в параллельных образцах речной воды, а количество Cd(II) в ВФ лежит в пределах случайных погрешностей параллельных определений.

Таблица 5 – Результаты определения Cu(II) в фильтрах речной воды (таблица 1) методом ИВА(фиг.5)

№	Содержание Cu, мкг/л		D	R, %
	ОФ	ВФ		
1	4,78	0,19	25	91
2	5,73	0,20	28	92
3	4,83	0,16	30	89
4	6,21	0,21	29	93
5	5,64	0,19	30	92
	$C_{cp} = 5,44 \pm 0,8$	$C_{cp} = 0,19 \pm 0,02$	$\langle D \rangle = 28 \pm 3$	$\langle R \rangle = 92 \pm 2$

Как следует из результатов таблицы 5, концентрат ОФ представлен по содержанию ионов Cu(II) в параллельных образцах речной воды, а количество Cu(II) в ВФ лежит в пределах случайных погрешностей параллельных определений.

(57) Формула изобретения

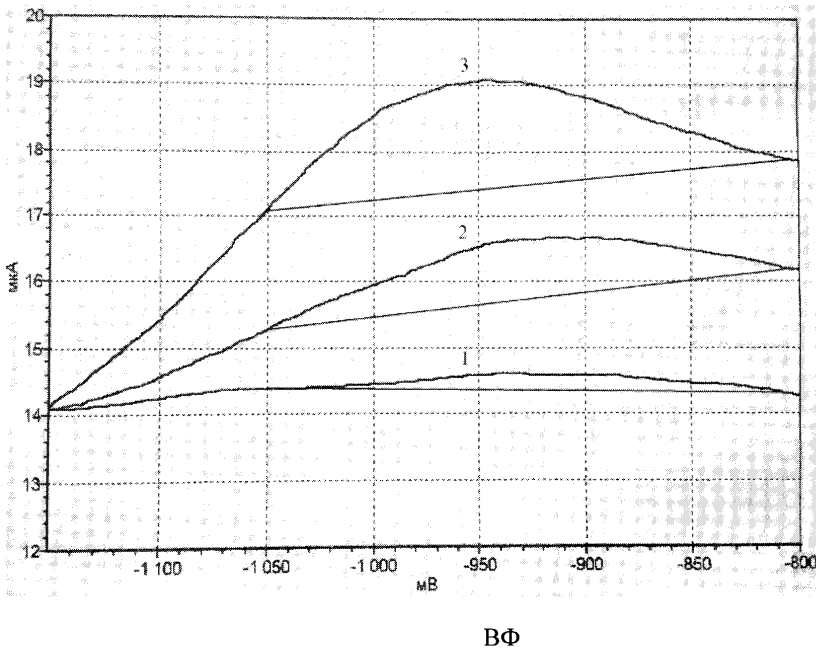
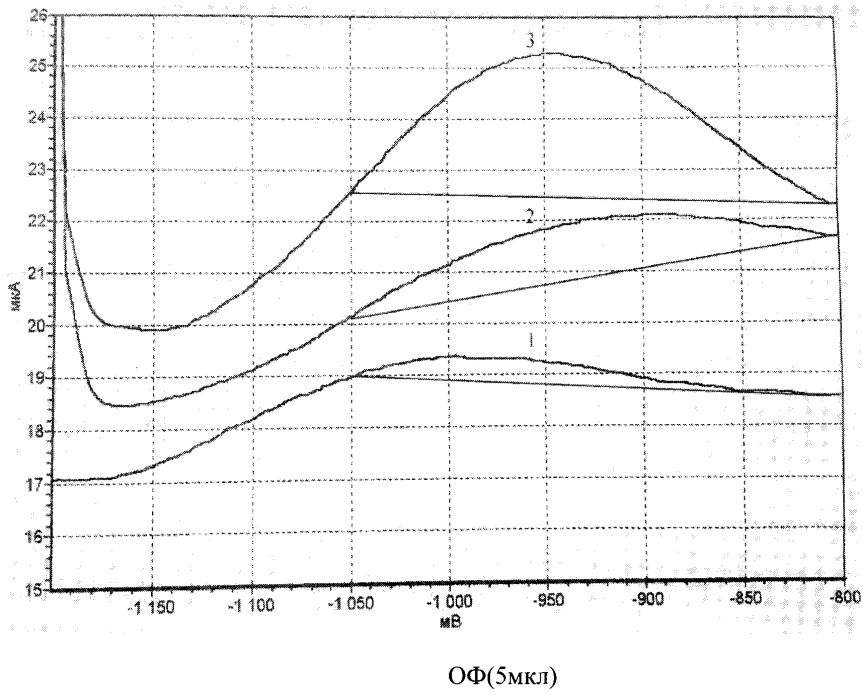
Экстракционно-вольтамперометрический способ определения ионов цинка, кадмия, свинца и меди в поверхностных водах, включающий экстракцию ионных форм металлов из фильтра поверхностной воды с  $pH \leq 2$  в органическую фазу расслаивающейся системы салицилата тиопириния и вольтамперометрию концентрата металлов на графитовом электроде, отличающийся тем, что используют мольное соотношение 1:1 тиопириния и салициловой кислоты, помещают расплав массой 1,000 г в центрифужную пробирку объемом 10 мл из полиэтилентерефталата, добавляют 1 мл модификатора (этилового спирта), а затем 4 мл фильтра природной воды и интенсивно встряхивают, после расслаивания на фазы - верхнюю водную и нижнюю органическую - последнюю отбирают в количестве 5 мкл, наносят на поверхность графитового электрода, помещают в 4,00 мл 0,1 М раствор хлороводородной кислоты и регистрируют аналитические сигналы относительно хлоридсеребряного электрода методом инверсионной вольтамперометрии.



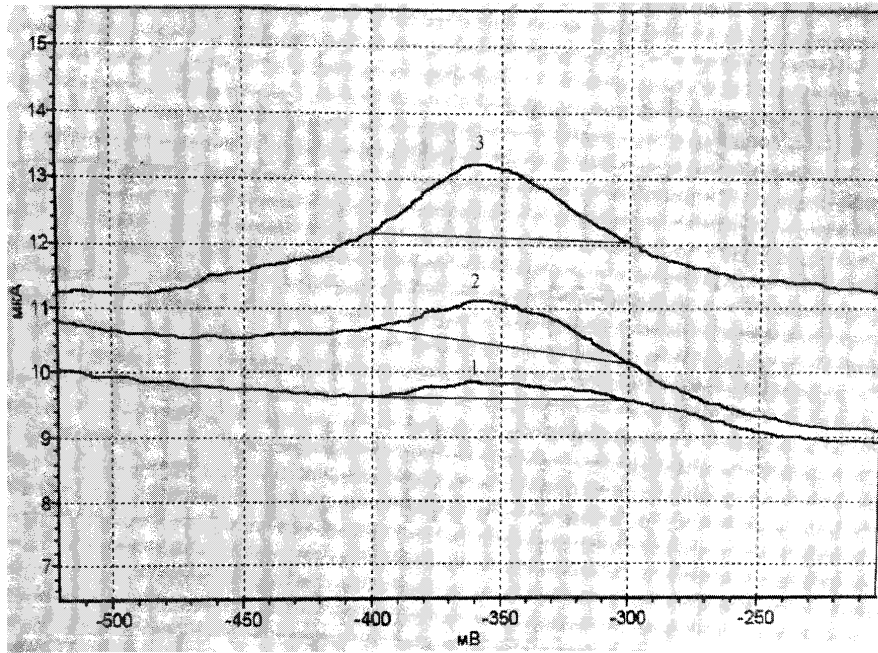
Экстракционно-вольтамперометрический способ определения ионов цинка, кадмия, свинца и меди в поверхностных водах



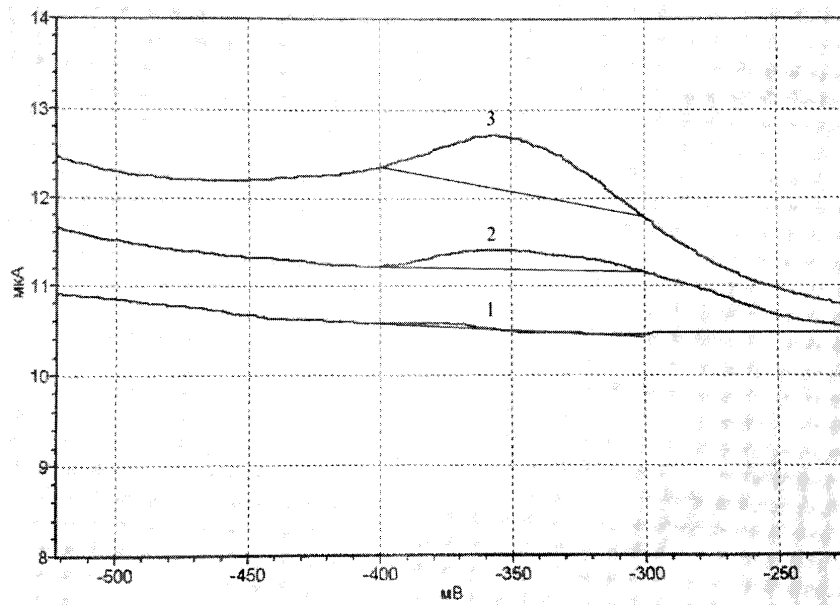
Фиг. 1 – Депрессия температуры плавления расплава салицилата тиопирина от аддитивной расчетной величины.



Фиг. 2 – Вольтамперограммы ионных форм цинка: 1 – фон (расплав + 4 мл 0,1 М НСl); 2 – расплав + 4 мл фильтрата речной воды; 3 – расплав + 4 мл фильтрата речной воды + 3 мкг Zn(II).

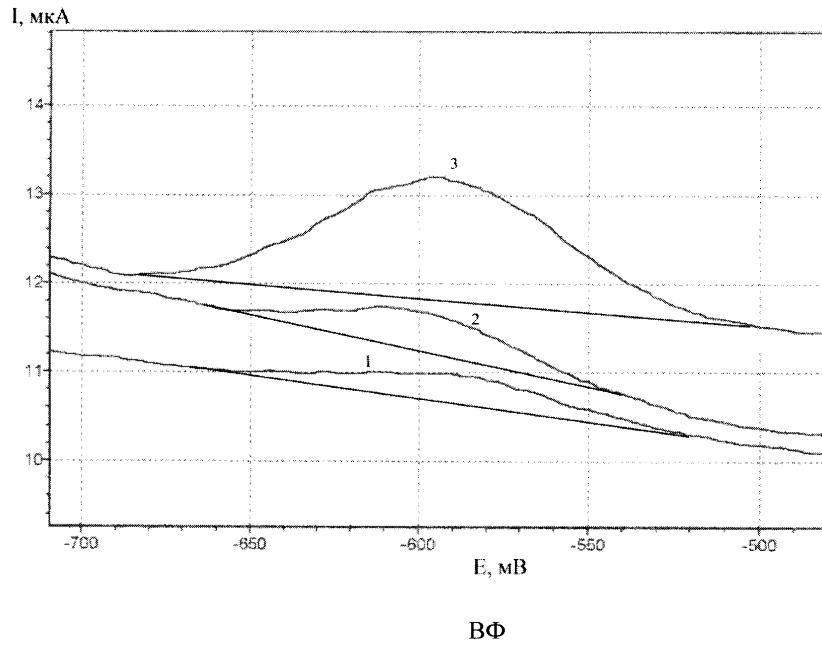
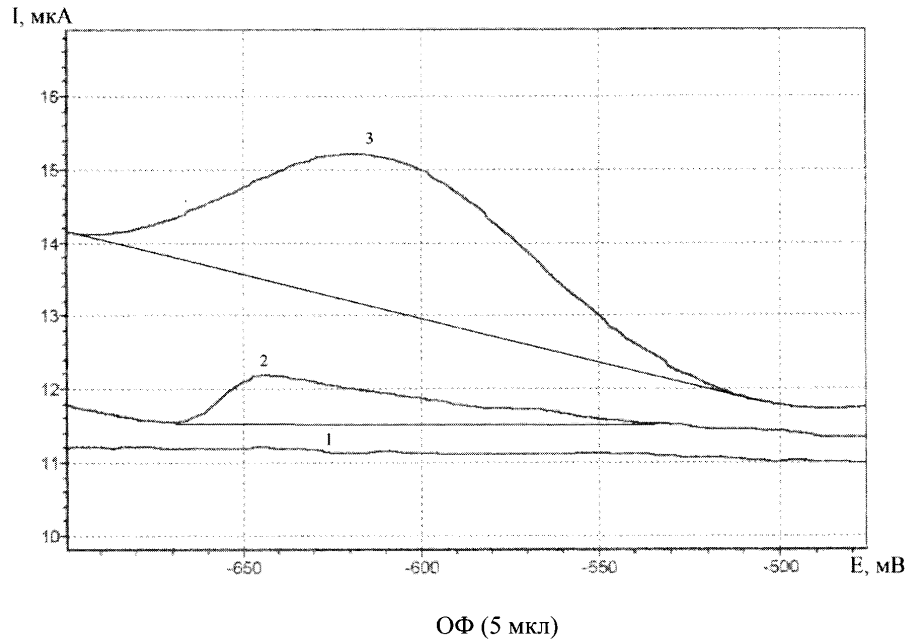


ОФ (5 мкл)

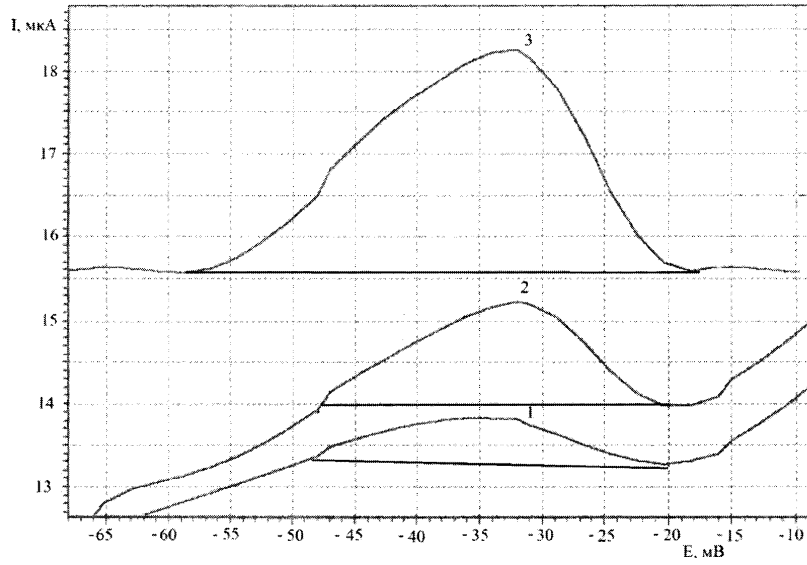


ВФ

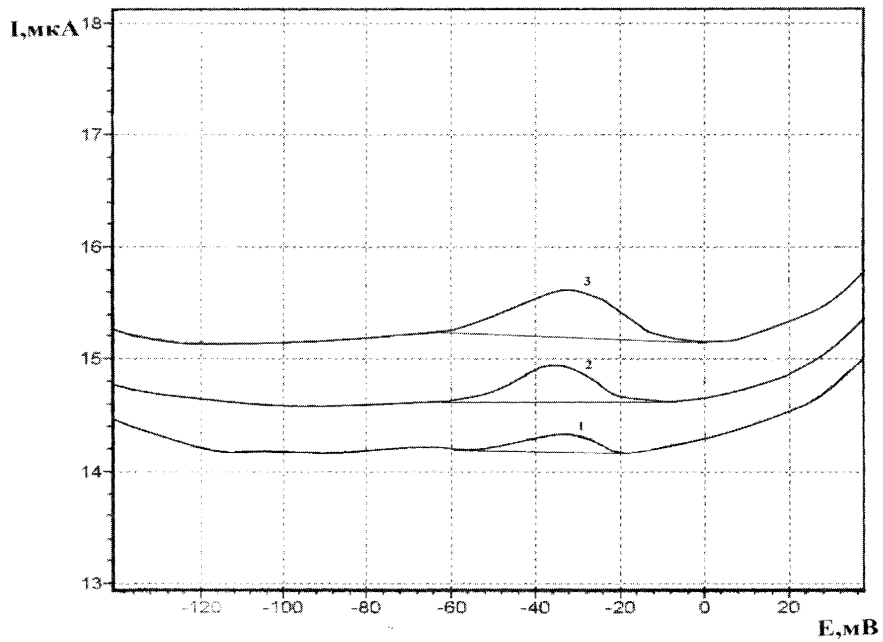
Фиг. 3 – Вольтамперограммы ионных форм свинца: 1 – фон (расплав + 4 мл 0,1 М НСl); 2 – расплав + (4 мл фильтрата речной воды); 3 – расплав + (5 мл фильтрата речной воды) + 0,1 мкг Рb(II).



Фиг.4 – Вольтамперограммы ионных форм кадмия: 1 – фон 5 мкл ОФ (расплав + 4 мл 0,1М НСl); 2 - расплав + (4 мл фильтрата речной воды), 3 - расплав + (4 мл фильтрата речной воды) + 0,1 мкг Сd(II).



ОФ (5 мкл)



ВФ

Фиг.5 – Вольтамперограммы ионных форм меди: 1 – фон 5 мкл ОФ (раслав + 4 мл 0,1МНСI); 2 - раслав + (5 мл фильтрата речной воды), 3 - раслав + (4 мл фильтрата речной воды) + 1 мкг Cu(II).