



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009145671/28, 09.12.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.12.2009

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.12.2009

(45) Опубликовано: 10.02.2011 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Хустенко Л.А. и др. «Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии». Заводская лаборатория, 1991, №8, с.817. Захарова Э.А. Применение фотохимических реакций в вольтамперометрическом анализе. Сборник материалов симпозиума «Теория электроаналитической химии и метод (см. прод.)

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Шипунов Борис Павлович (RU),
Стась Ирина Евгеньевна (RU),
Пельганчук Татьяна Александровна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(54) СПОСОБ ИНВЕРСИОННОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии и может быть использовано для количественного определения тяжелых металлов в объектах технического и природного происхождения. Инверсионно вольтамперометрические измерения проводят, направив на поверхность рабочего электрода, помещенного в фоновый

раствор, луч лазера видимого диапазона, с длиной волны, 0,63-0,5 мкм, мощностью 3-5 мВт не менее 55 минут до начала измерений и непрерывно в течение вольтамперометрических измерений.

Изобретение обеспечивает повышение чувствительности, увеличение эффективности электрохимических процессов накопления определяемого металла. 2 табл., 1 ил.

(56) (продолжение):

инверсионной вольтамперометрии». Томск 2000, с.85-99. RU 2237888 C1, 27.08.1999. SU 1408345 A1, 07.07.1988. CN 201285384 Y, 05.08.2009. EP 1044367 A1, 18.10.2000.

RU 2 4 1 1 5 1 4 C 1

RU 2 4 1 1 5 1 4 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
G01N 27/48 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2009145671/28, 09.12.2009**

(24) Effective date for property rights:
09.12.2009

Priority:

(22) Date of filing: **09.12.2009**

(45) Date of publication: **10.02.2011 Bull. 4**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

**Shipunov Boris Pavlovich (RU),
Stas' Irina Evgen'evna (RU),
Pel'ganchuk Tat'jana Aleksandrovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) STRIPPING VOLTAMMETRY METHOD

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: stripping voltammetry measurements are made directing a visible light laser with wavelength 0.63-0.65 mcm, power 3-5 mW onto the surface of a working electrode which is immersed in a background solution for not less than 55 minutes

before taking measurements and continuously during voltammetry measurements.

EFFECT: high sensitivity, high efficiency of electrochemical processes for accumulation of a defined metal.

1 ex, 2 tbl, 1 dwg

R U 2 4 1 1 5 1 4 C 1

R U 2 4 1 1 5 1 4 C 1

Способ относится к электрохимическим методам анализа, конкретно - инверсионной вольтамперометрии, и может быть использован при количественном определении некоторых тяжелых металлов в объектах технического и природного происхождения.

Способ инверсионной вольтамперометрии используется при количественном определении тяжелых металлов на финишном этапе анализа и от его чувствительности в значительной степени зависит результат всей аналитической работы.

К факторам, осложняющим определение вещества и снижающим чувствительность метода, относятся: наличие посторонних электроактивных примесей, солевой состав фонового раствора и присутствие поверхностно-активных веществ (ПАВ) и комплексообразователей, геометрические особенности электрода и условия непосредственного проведения измерений.

Известен способ повышения чувствительности /Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. с.96/, заключающийся в наложении на рабочий электрод переменного электрического потенциала малой (5-30 мВ) амплитуды и частотой 50-1000 Гц. Недостатками данного способа являются наличие специального блока наложения переменной составляющей, усложнение схемотехнического решения измерительного блока и необходимость подбора амплитуды и формы переменного сигнала, отвечающего оптимальной характеристике индикаторной системы, недейственность способа в отношении мешающего влияния ПАВ, блокирующих поверхность.

Известен способ /Хустенко Л.А., Захарова Э.А., Фоминцева Е.Е., Иванов Е.А. «Фотохимическая деструкция ПАВ при определении тяжелых металлов в водах методом инверсионной вольтамперометрии». Заводская лаборатория, 1991, №8, с.817, / Захарова Э.А. «Применение фотохимических реакций в вольтамперометрическом анализе». Сборник материалов симпозиума «Теория электроаналитической химии и метод инверсионной вольтамперометрии». Томск 2000, с.85-99/ повышения чувствительности вольтамперометрического определения за счет устранения мешающего влияния поверхностно-активных веществ путем разрушения присутствующих в растворе ПАВ действием мощного ультрафиолетового излучения на раствор, в который дополнительно вводится специальный реагент.

Недостатками способа являются применение источника опасного ультрафиолета, генерация в процессе его работы повышенной концентрации озона, что также является небезопасным при длительной работе, изменение излучательной способности источника ультрафиолетового излучения (газоразрядная лампа на парах ртути) в процессе эксплуатации и его высокая стоимость, необходимость в фотоактивных добавках, вносящих дополнительные загрязнения, появление в процессе фотолиза электроактивных продуктов, осложняющих достоверную индикацию аналитического сигнала.

Наиболее близким техническим решением - прототипом можно считать способ повышения чувствительности вольтамперометрических и/или инверсионно вольтамперометрических измерений, заключающийся в наложении на электрохимическую систему (ячейку) электромагнитного поля частотой 30-200 МГц с помощью внешних электродов, не контактирующих с раствором, и специального генератора, подбор частоты, соответствующей определяемому элементу, и выдержке системы в ВЧ поле, до начала определения в течение 30...50 минут, и в процессе измерения /Ивонина Т.С. Исследование влияния высокочастотного

электромагнитного поля на электрохимическое поведение ионов тяжелых металлов в присутствии поверхностно-активных органических веществ. // Дис. на соиск. уч. степени кандидат хим. наук. 2004 г. Барнаул, АлтГУ/.

5 Недостатками данного способа являются необходимость использования специального громоздкого, сложного и дефицитного оборудования - ВЧ генератора указанного диапазона, который мог бы обеспечить ВЧ напряжение на ячейке порядка 20 В, наличие специальной ВЧ ячейки и необходимость подбора частоты под каждый из определяемых элементов.

10 Целью настоящего изобретения является увеличение чувствительности при определении методом инверсионной вольтамперометрии тяжелых металлов путем устранении мешающего влияния поверхностно-активных веществ, удаляемых с поверхности электрода.

15 Сущность изобретения заключается в том, что проводят инверсионно вольтамперометрические измерения, направив на поверхность электрода (в данном случае - ртутно-пленочного на серебряной подложке), помещенного в фоновый раствор, луч лазера видимого диапазона, красного, с длиной волны 0.63-0.65 мкм. Облучение, в зависимости от конструкции электрода, производят либо через боковую
20 прозрачную стенку кюветы - ячейки, либо - через прозрачное дно. Электрод используют «торцевой», с плоской поверхностью, диаметр которого совпадает с диаметром лазерного пучка. В том случае, если диаметр электрода больше диаметра лазерного пучка, для его расширения используют линзу.

25 Мощность лазера выбирают в диапазоне от 3 мВт до 5 мВт. Верхний предел мощности обусловлен требованиями безопасности, не вызывает теплового эффекта, поскольку повышение температуры снижает «время жизни» ртутной пленки и вносит нестабильность в результаты измерений. Нижний предел обусловлен существенным снижением эффективности лазерного воздействия.

30 Эффективность воздействия зависит от времени облучения электрода и состава фонового раствора. В большинстве случаев время предварительного воздействия, необходимое для достижения положительного эффекта составляет не менее 55 минут. После этого времени начинают аналитические измерения, непрерывно освещая электрод лазером.

35 Пример. Количественное определение ионов тяжелых металлов - свинца, цинка и кадмия в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ).

40 Определение эффективности лазерного излучения проводят на примере типичных ПАВ различной физико-химической природы: молекулярной - н-бутанол, катионной - хлорид тетраэтиламмония (ТЭА) и анионной - натриевой соли бензолсульфокислоты (БСNa).

Эксперимент проводят следующим образом.

45 В ячейку наливают фоновый раствор, помещают электроды и газоподводную трубку. Через раствор продувают азот в течение 10-15 минут, затем ячейку подключают к полярографу, накладывают в течение определенного времени катодный потенциал для электронакопления металлов в амальгаме в течение 60 с, а затем в режиме развертки потенциала в анодную область, регистрируют последовательно, с интервалом 5-7 минут, вольтамперограммы растворения металлов
50 из амальгамы и проводят измерение высоты анодных пиков. На основе анализа изменения высоты пика, делают заключение о наступлении стационарного состояния электрохимической системы, которое соответствует воспроизводимому значению тока пика. Затем в ячейку вводят заданное количество растворов: цинка, кадмия или свинца

и регистрируют вольтамперограммы. Для каждого элемента определяют высоту пика анодного растворения. После этого в раствор добавляют ПАВ, таким образом, что высота анодного пика уменьшается примерно вдвое. Уменьшение пика - является основным «мешающим» действием ПАВ в условиях вольтамперометрии. На электрод направляют луч He-Ne лазера видимого диапазона, красного, с длиной волны излучения 0,632 мкм, мощностью 3 мВт, или твердотельного лазера KLE корейского производства мощностью 5 мВт, с длиной волны 0.65 мкм, затем через каждые 5 минут, как описано выше, регистрируют вольтамперограммы до наступления нового стационарного состояния, которому соответствуют повторяющееся значение высот, существенных отличий в результате воздействия нет.

Поскольку абсолютные значения анодных сигналов для указанных металлов существенно отличаются, то для сравнения приведены относительные величины их изменения. Исходный сигнал принимается за 1,00, после добавления ПАВ он становится менее 1,00, затем под действием излучения возрастает. Данные приведены в таблице 1.

Пример 2.

Для определения зависимости от времени проявления наибольшей эффективности действия лазерного излучения на величину аналитического сигнала свинца в присутствии различных ПАВ проводят следующие измерения. Предварительно получают аналитический сигнал свинца, как описано выше, без добавления ПАВ. Затем добавляют ПАВ до уменьшения сигнала примерно в 2 раза. После этого включают лазер и начинают облучение электрода, регистрируя вольтамперограммы через каждые 5 минут. На фиг. 1 показана зависимость относительной величины пика растворения Pb от времени облучения лазером для разных поверхностно-активных веществ:

- 1 - ТЭА⁺ на фоне КСlO₄;
 - 2 - н-бутанол на фоне КСl;
 - 3 - ТЭА⁺ на фоне КСl;
 - 4 - БСNa на фоне КСl;
 - 5 - БСNa на фоне КСlO₄;
- $C_{\text{Me}}=1 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C(\text{фона})=0,1$ моль/л).

Отчетливо видно, что оптимальное время воздействия лазерного излучения, позволяющее устранить мешающее влияние различных ПАВ в различных растворах, заметным образом составляет не менее 55 минут.

Аналогичным образом проводят эксперимент, однако, облучение проводят до добавления в раствор ПАВ. В таблице 2. приведены данные, показывающие, что предварительное облучение электрода в течение 55 минут позволяет практически полностью предотвратить сорбцию ПАВ на поверхности электрода.

Таким образом, эффект лазерного воздействия заключается в увеличении эффективности электрохимических процессов накопления-растворения ионов определяемого металла, так и в десорбции ПАВ, что увеличивает эффективную площадь рабочего электрода.

| Таблица 1. | | |
|---|--|---|
| Относительное изменение аналитического сигнала под действием ПАВ и при лазерном воздействии | | |
| Раствор | Относительная величина пика после добавления ПАВ | Относительная величина пика в присутствии ПАВ под действием излучения |
| КСl+Pb ²⁺ +БСNa | 0,622±0,023 | 0.85 |
| КСlO ₄ +Pb ²⁺ +БСNa | 0,642±0,007 | 0.8 |

| | | | |
|---|---|-------------|------|
| | KCl+Zn ²⁺ +BCNa | 0,500±0,014 | 0.9 |
| | KClO ₄ +Zn ²⁺ +BCNa | 0,56±0,04 | 1.0 |
| | KCl+Cd ²⁺ +BCNa | 0,589±0,014 | 0.92 |
| | KClO ₄ +Cd ²⁺ +BCNa | 0,592±0,007 | 0.88 |
| 5 | KCl+Pb ²⁺ +н-бутанол | 0,67±0,12 | 0.95 |
| | KCl+Pb ²⁺ +ТЭА ⁺ | 0,635±0,022 | 0.92 |
| | KClO ₄ +Pb ²⁺ +ТЭА | 0,628±0,007 | 1.1 |

10

| | | | | | |
|---|---|------|------|------|------|
| Таблица 2. | | | | | |
| Зависимость величины аналитического сигнала свинца на фоне KCl от времени предварительного облучения электрода до добавления ПАВ. | | | | | |
| Относительная величина аналитического сигнала на фоне | Время предварительного облучения электрода, мин | | | | |
| | 5 | 15 | 40 | 60 | |
| 15 | KCl | 0.6 | 0.72 | 0.85 | 0.92 |
| | KClO ₄ | 0.58 | 0.68 | 0.82 | 0.88 |

Формула изобретения

20

Способ инверсионной вольтамперометрии, включающий электрохимическое концентрирование тяжелых металлов на поверхности ртутно-пленочного электрода и последующую регистрацию анодных пиков, отличающийся тем, что на поверхность рабочего электрода воздействуют светом лазера мощностью от 3 до 5 мВт видимого диапазона, с длиной волны 0,63-0,65 мкм, не менее 55 мин до начала измерений и непрерывно в течение вольтамперометрических измерений.

25

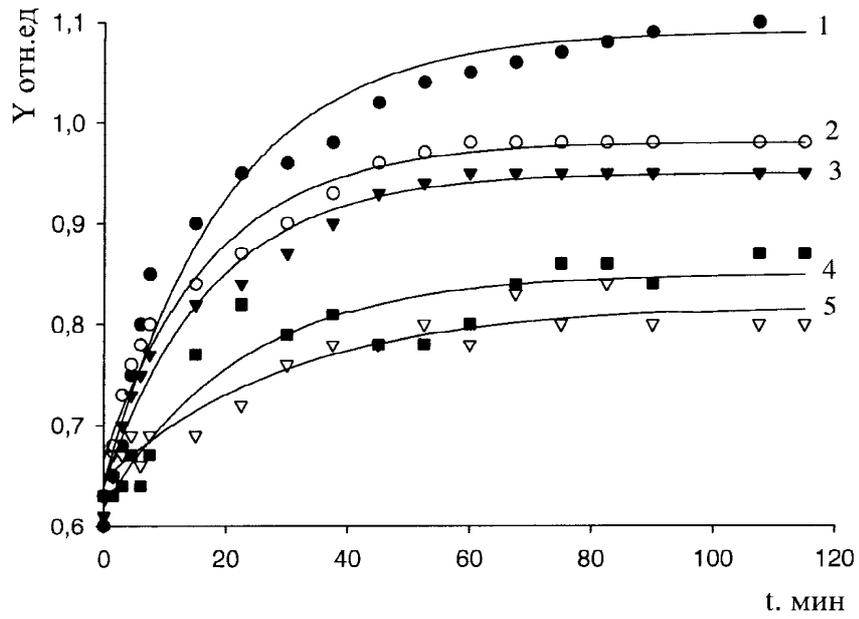
30

35

40

45

50



Зависимость относительной величины пика растворения Рб от времени облучения лазером для разных поверхностно-активных веществ