



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012133978/15, 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: RU 2291422 C1, 10.01.2007. Глуховцева Вера Борисовна. Потенциметрическое титрование меди (II) и серебра (I) с твердыми металлическими индикаторными электродами. Автореферат диссертации, найден из Интернет 24.09.2013, (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 МЕДИ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к аналитической химии и может быть использовано для определения меди (II) в технических объектах. Способ определения меди заключается в прямом потенциметрическом титровании комплексом (III) при рН от 4,1-9,0 с индикаторным электродом из металлического

висмута в ацетатном буферном растворе. Изобретение позволяет определять медь (II) при ее содержании 32-660 мкг/мл раствора в электрохимической ячейке с ошибкой единичных определений не более 1%. Результатом является упрощение анализа при использовании нетоксичных материалов. 2 табл., 1 ил., 1 пр.

(56) (продолжение):

<http://www.dissercat.com/content/potentsiometricheskoe-titrovanie-medi-ii-i-serebra-i-s-tverdymi-metallichesкими-indikatornym#ixzz2foVuAiLh>. RU 2419786 C1, 27.05.2011. Медь. Методы определения меди. ГОСТ 13938.1-78. 01.01.1979.



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: **2012133978/15, 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 COPPER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of determining copper involves direct potentiometric titration of complexon (III) at pH 4.1-9.0 with an indicator electrode of bismuth metal in an acetate buffer solution. The

invention enables to determine copper (II) when its content is 32-660 mcg/ml of the solution in an electrochemical cell with unit determination error of not more than 1%.

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

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

Известен способ (аналог) комплексонометрического определения меди(II) в растворе путем его титрования комплексоном(III) с использованием металлоиндикаторов, представленный рядом методик, использующих в качестве органического индикатора различные вещества и смеси, такие как пирокатехиновый фиолетовый, эриохромцианин, хромазуrol S, ксиленоловый оранжевый, ПАН, смесь ЭДТАСи и ПАН и прочее. [Schwarzenbach G. *Komplexon-Methoden*. - Zofingen, 1948; Suk V., Malat M., Jenickova A. // *Coll Czech. Chem. Comm.*, 1955 - Vol.20 - P.158; Manoliu C. // *Reviste Chim.*, 1957 - Vol.16 - P.716; Pande C.S., Srivastava T.S. *Complexometric titration of copper(II) using nitrosochromotropic acid as a new metal indicator* // *Z. Anal. Chem.*, 1961. - Vol.184. P.248-251; Theis M. *Die komplexometrische bestimmung des kupfers in saurer und ammoniakalischer Lösung unter verwenauung von chromazurol S als indicator* // *Z. Anal. Chem.*, 1955. - Vol.144. - P.275; Cheng K.L. Bray R.H. *1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol as possible analytical reagent* // *Anal. Chem.*, 1955. - Vol.27. - P.782-7851. Данные способы позволяют определять медь(II) в растворах при ее содержании до 200-300 мкг/мл.

К недостаткам представленных методик с визуальным контролем конечной точки титрования относятся сложность регистрации последней в мутных или окрашенных посторонними ионами растворах, побочные реакции самого металлоиндикатора, а также нередко размытость перехода окраски.

Из известных технических решений наиболее близким (прототипом) по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является титриметрический способ определения меди с мурексидом в аммиачном буферном растворе с pH 8 [Flaschka H. // *Mikrochem*, 1952 - Vol.39 - P.38]. К недостаткам данного способа (прототипа) можно отнести:

- использование визуального способа, который вносит ошибку от субъективного восприятия аналитиком момента перехода окраски;
- необходимость точно дозировать буферный раствор и постоянно контролировать значение pH вследствие его низкой концентрации и недостаточной буферной емкости;
- реакция мурексида является конкурирующей с реакцией образования комплекса с титрантом, что снижает чувствительность метода и скорость протекания аналитической реакции;

Недостатки прототипа устраняет:

Предлагаемый способ прямого титрования в ацетатном буферном растворе, при pH от 4,1 до 9,0, в котором используется потенциометрическая фиксация точки эквивалентности с индикаторным электродом из металлического висмута. При этом не требуется точного контроля pH. Точка эквивалентности всегда находится на пике дифференциальной кривой титрования, равновесие устанавливается за 1-2 мин в каждой точке, заявляемый способ определяет содержания меди(II) в исходном растворе 32-660 мкг/мл с ошибкой до 1%.

Осуществление способа.

Анализы известных проб показывают корректную работу электрода: результаты, полученные методом «введено-найдено», имеют отклонение результатов от истинных значений не более 1% в диапазоне концентраций меди 32-660 мкг/мл раствора в электрохимической ячейке, и не более 3% при содержании 19-32 мкг/мл раствора.

Определению меди по заявляемому способу не мешает наличие в растворе таллия (I), щелочных и щелочноземельных металлов, содержание которых может

превышать содержание меди в растворе на порядок и более. Ионы цинка (II), свинца (II), олова (II), кобальта (II), никеля (II), кадмия (II), галлия (III), хрома (III) и алюминия (III) титруются совместно с медью и должны быть удалены любым из известных способов.

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

Пример

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) на поверхности индикаторного электрода. Индикаторный электрод должен иметь большую площадь поверхности для получения максимального отклика и быть тщательно зачищен от окислов фильтровальной бумагой. Зачистка абразивами или синтетическими материалами не рекомендуется.

Азотнокислый или серноокислый анализируемый раствор, содержащий 0,32-6,6 мг меди на каждые 10 мл, помещают в ячейку для титрования, нейтрализуют щелочью и вводят 0,1 мл 1 М ацетатного буферного раствора с рН 4,1-7,0 или 0,1 мл 1 М раствора ацетата натрия. Для получения максимальных скачков потенциала в точке эквивалентности рН раствора должно иметь значение 5,0-9,0.

Определение проводят следующим образом. Титруют пробу из микробюретки 0,001-0,05 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 (Фиг.1). Скачки потенциала составляют от 20 до 40 мВ, но прослеживаются очень четко, так как вблизи точки эквивалентности в процессе титрования потенциал практически не изменяется.

Анализируют не менее трех различных аликвот, рассчитывают содержание меди в образце и проводят статистическую обработку данных. В табл.1 приведены экспериментальные результаты зависимости величины скачка потенциала от рН раствора. Как видно из табл.1, наибольшие скачки потенциала в точке эквивалентности, следовательно, наибольшая чувствительность и точность заявляемого способа достигается при значениях рН от 4,7 до 9,0.

В таблице 2 представлены результаты контрольных определений меди (II) в растворе по предлагаемому способу. Результаты опытов, приведенные в табл.2 показывают, что заявляемый способ определяет содержания меди (II) в исходном растворе 32-660 мкг/мл с ошибкой до 1%, а в исходном растворе 19-32 мкг/мл с ошибкой до 3%.

Таблица 1				
Контрольные определения меди (II) в ацетатной буферной смеси				
рН р-ра	Введено, мг	Найдено, мг	Величина скачка потенциала, мВ	Ошибка, %
3,6	7,999	8,399	35	5,0
4,1	7,999	8,051	20	0,65
4,7	7,999	8,011	30	0,15
5,0	7,999	8,011	35	0,15
6,0	5,730	5,745	40	0,26

7,2	16,02	15,94	35	-0,50
9,0	16,02	15,94	40	-0,50

5 Влияние pH на правильность определений меди (II) (объем раствора 25 мл, температура 25°C, время 2,5-5 мин, число параллельных определений 3)

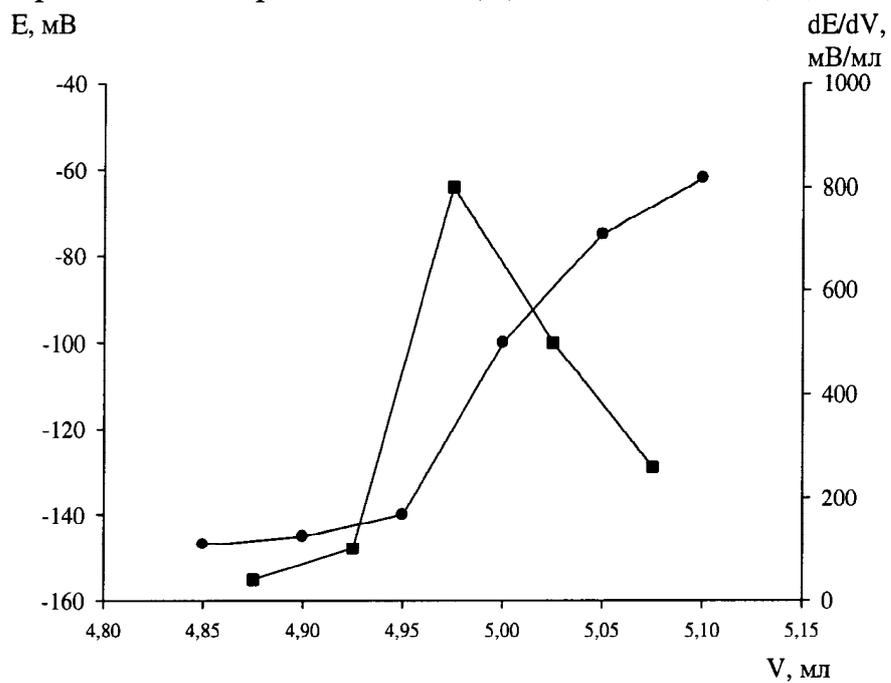
Таблица 2					
Контрольные определения меди (II)					
Введено, мг	Найдено, мг	Опр. конц., моль/л	Опр. конц., мкг/мл	Скачок потенциала, мВ	Ошибка, %
16,46	16,42	$1,036 \times 10^{-2}$	658,4	65	-0,24
9,863	9,875	$6,218 \times 10^{-3}$	394,5	65	0,12
6,576	6,544	$4,145 \times 10^{-3}$	263,0	50	-0,49
1,926	1,923	$1,214 \times 10^{-3}$	77,04	45	-0,16
1,605	1,597	$1,012 \times 10^{-3}$	64,20	40	-0,50
0,8024	0,8085	$5,058 \times 10^{-4}$	32,10	30	0,76
0,4814	0,4947	$3,035 \times 10^{-4}$	19,26	20	2,76

20 Объем раствора 25 мл, температура 25°C, время 2,5-5 мин, pH=7,2, число параллельных определений 3

Формула изобретения

25 Способ определения меди, включающий прямое потенциметрическое титрование, отличающийся тем, что в процессе прямого титрования в ацетатном буферном растворе при pH от 4,1-9,0 используют индикаторный электрод из металлического висмута.

Вид интегральной и дифференциальной кривой
потенциометрического титрования меди(II) комплексом(III).



Фиг. 1