



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **110752** (13) **C2**  
(51) МПК (2016.01)**G01N 27/48** (2006.01)**G01N 33/18** (2006.01)**G01N 33/20** (2006.01)**C01G 49/00**ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД****(21)** Номер заявки: **а 2014 13328****(22)** Дата подання заявки: **12.12.2014****(24)** Дата, з якої є чинними права на винахід: **10.02.2016****(41)** Публікація відомостей про заяву: **25.05.2015, Бюл.№ 10****(46)** Публікація відомостей про видачу патенту: **10.02.2016, Бюл.№ 3****(72)** Винахідник(и):**Копілевич Володимир Абрамович (UA),  
Суровцев Ігор Вікторович (UA),  
Галімова Валентина Михайлівна (UA)****(73)** Власник(и):**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БІОРЕСУРСІВ І  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,  
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ, 03041,  
Україна (UA)****(56)** Перелік документів, взятих до уваги експертизою:

Riso R.D. Determination of dissolved iron(III) in estuarine and coastal waters by adsorptive stripping chronopotentiometry (SCP) / R.D. Riso, M. Waeles, B. Pernet-Coudrier, P. Le Corre // Anal. Bioanal. Chem. - 2006. - Vol. 385. - P. 76-82  
CN 101655476 A, 24.02.2010, Abstract  
CN 102590320 A, 18.07.2012, Abstract  
ГОСТ Р 51823-2001 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы. - М.: Госстандарт России. - 05.11.2001  
Суровцев И.В. Определение тяжелых металлов в водных экосистемах методом инверсионной хронопотенциометрии / И.В. Суровцев, В.М. Галимова, В.В. Манк, В.А. Копилевич // Химия и технология воды. - 2009. - Т. 31. - № 6. - С. 677-687

**(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ЗАЛІЗА У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ****(57)** Реферат:

Винахід належить до аналітичної хімії. Спосіб визначення заліза у водних розчинах здійснюють методом інверсійної хронопотенціометрії у пробах після мінералізації органічних речовин. Визначенням концентрації заліза виконують за методом добавок на фоні 2М НСІ за допомогою амальгованого срібного електрода та допоміжного хлорсрібного електрода при потенціалах концентрування заліза  $-1400 \pm 50$  мВ та його інверсії в інтервалі від  $-950$  до  $-650$  мВ. Спосіб використовується у необхідному для практики діапазоні вимірювань концентрації заліза від 1 до  $1000 \text{ мкг/дм}^3$ , причому межа абсолютної похибки вимірювання концентрації заліза  $C$  не перевищує  $\pm 0,3 \cdot C$  за відносної похибки вимірювань до  $\pm 10 \%$ .

UA 110752 C2



Винахід належить до аналітичної хімії водних систем і спрямований на розробку способів електрохімічного контролю параметрів природних і техногенних водних об'єктів навколишнього середовища за вмістом біогенних елементів та їх фонового моніторингу. Необхідність високоточного визначення концентрації заліза зумовлена діючими нормативами вмісту біогенного елемента Fe у воді, регламентованими для чистої води концентраціями менше 50 мкг/дм<sup>3</sup>, для води джерел централізованого водопостачання від 50 мкг/дм<sup>3</sup> до 2000 мкг/дм<sup>3</sup>, для води рибогосподарських підприємств ГДК 100-1000 мкг/дм<sup>3</sup>, і у цьому діапазоні концентрацію заліза потрібно надійно вимірювати (ДСТУ 4808:2007 Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання. - К.: Держспоживстандарт України, 2007. - 36 с; Державні санітарні норми та правила "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" (ДСанПіН 2.2.4-171-10). - Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12. 05. 2010, N 400. - Реєстр. 1 липня 2010 р. за N 452/17747; СОУ 05.01-37-385:2006 Води рибогосподарських підприємств. Загальні вимоги та норми. Введено 01.11.2007).

Відомий спектрометричний метод визначення у воді заліза загального, який покладено у основу ряду стандартів (ІСО 6332:1988, СТ РК ІСО 6332:2008, ДСТУ ІСО 6332:2003 Качество воды. Определение железа. Спектрометрический метод с применением 1.10-фенантролина; ГОСТ 27395-87 Метод определения подвижных соединений дву- и трехвалентного железа по Веригиной-Аринушкиной). Суть цього способу визначення заліза у вимірюванні світлопоглинання при 510 нм забарвленої (помаранчево-червоної) сполуки, що утворюється за реакцією 1,10-фенантроліну з залізом (II) при рН 3,5-5,5. Недоліки цього способу у тому, що його здійсненню можуть заважати мідь, кобальт, хром, цинк, нікель, вісмут, срібло, ртуть, ціаніди і сульфідні, які часто присутні у воді і їх потрібно попередньо видаляти або надійно маскувати, що ускладнить виконання вимірювань.

Відомий також спосіб визначення заліза (III) в диметилформаміді або диметилацетаміді за допомогою полярографії змінного струму на фоні перхлорату літію та первинного розчинника мурашиної кислоти або оцтової кислоти заданої концентрації за висотою піку відновлення при E = -1,20 В (Патент SU 994417 Способ определения железа / О.Я. Чеснокова, В.В. Богословский, А.В. Новиков. - Оpubл. 07.02.83).

При цьому недоліками такого способу вимірювання концентрації Fe (III) є необхідність видалення із зони вимірювання кисню (окисників) продуванням азотом, використання у якості фонових розчинів токсичних органічних речовин, недостатня чутливість і точність аналізу.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, є інверсійно-вольтамперометричне визначення заліза загального (ГОСТ Р 51823-2001 Алкогольная продукция и сырье для ее производства. Метод инверсионно-вольтамперометрического определения содержания кадмия, свинца, цинка, меди, мышьяка, ртути, железа и общего диоксида серы. - М.: Госстандарт России. - Введен 05.11.2001 г., № 452-ст.).

За цією методикою діапазон вимірювання масових концентрацій заліза складає від 30 до 10000 мкг/дм<sup>3</sup>. Методика заснована на інверсійно-вольтамперометричному вимірюванні у азотнокислом розчині мінералізату проби на фоні триетаноламіну з добавкою гідроксиду натрію і нітрату ртуті (II) електроактивної форми заліза із ступенем окиснення 3+; електро-накопичення проводять на вуглецевоситаловому або золотографітовому електродах при потенціалі -0,7 або -1,0 В; потенціал аналітичного сигналу піку заліза реєструють при - 0,10 або - 0,15 В. За цією методикою вимірювання встановлений норматив відносної похибка результатів визначення заліза  $\pm 16$  %.

Недоліком прототипу стосовно способу, що заявляється, є:

- використання реагенту концентрування заліза - триетаноламіну з добавкою гідроксиду натрію і нітрату ртуті (II), які, як проміжний ланцюг реакції відновлення, можуть бути причиною зростання похибки вимірювань;

- оскільки у вольтамперометричному методі із золотографітовим вимірювальним електродом відбувається постійнострумове розвертання потенціалу, то диференційний метод не дозволяє повною мірою запобігати небажаним для аналізу супутнім ефектів як адсорбційні явища і утворення "передхвилі";

- ускладнення методики вимірювання заліза внаслідок необхідності контролю наявності кисню в пробі, який потрібно видаляти продування розчину інертним газом під час процесу накопичення на електроді або додавати відновники для його зв'язування;

- занадто висока похибка вимірювань;

- необхідність розширення нижньої межі концентраційного діапазону вимірювання загального заліза, особливо для питних очищених вод.

В основу винаходу поставлена задача створити спосіб визначення масової концентрації заліза загального методом інверсійної хронопотенціометрії у водному розчині (пробах води різного природного і техногенного походження) у необхідному для практики діапазоні від 1 мкг/дм<sup>3</sup> до 1000 мкг/дм<sup>3</sup> з відносною сумарною похибкою вимірювання не більше  $\pm 10\%$ .

Поставлена задача вирішується тим, що інверсійно-хронопотенціометричне визначення заліза у пробах води або промислових водних розчинах виконують після їх випаровування і мінералізації органічних речовин азотною кислотою з густиною 1,4 г/см<sup>3</sup> та 30 %-ним пероксидом водню, розчинення мінералізату у розчині 2М НСІ з наступним вимірюванням концентрації заліза за методом добавок на твердому срібному електроді, покритому амальгамою, з допоміжним хлорсрібним електродом при заданих електрохімічних параметрах вимірювання заліза. Порядок виконання вимірювання концентрації заліза наступний:

- аналізують контрольний (фоновий) розчин, одержаний аналогічно до приготування проб води для аналізу з використанням як проби бідистильованої води, та визначають час інверсії  $\tau_{\text{ф}}$ ;

- аналізують пробу досліджуваного розчину (мінералізація + 2М НСІ) та визначають час інверсії проби  $\tau_{\text{п}}$ ;

- у пробу вносять добавку стандартного розчину іонів  $\text{Fe}^{3+}$  (одну або декілька добавок) з концентрацією заліза відповідно 100,0; 10,0; 1,0 та 0,1 мкг/см<sup>3</sup>, одержаних шляхом розведення розчином 2М НСІ стандартного зразку розчину іонів заліза (ДСЗУ 022.19-96) та визначають час

інверсії проби з добавкою  $\tau_{\text{д}}$ .

За одержаними значеннями часу інверсії контрольного (фоновий) розчину, проби досліджуваного розчину (мінералізату) та проби з добавкою стандартного розчину іонів  $\text{Fe}^{3+}$  розраховують масову концентрацію заліза у досліджуваному розчині за формулою:

$$C = k \cdot m \cdot \frac{\tau_{\text{п}} - \tau_{\text{ф}}}{\tau_{\text{д}} - \tau_{\text{п}}},$$

де  $C$  - концентрація  $\text{Fe}^{3+}$  в г/дм<sup>3</sup>;  $k$  - коефіцієнт переведення значень концентрації розчину електролізера у відповідні значення концентрації проби води в 1/дм<sup>3</sup>;  $m$  - маса добавки стандартного зразку розчину іонів  $\text{Fe}^{3+}$  в г.

Приклад 1. Визначення масової концентрації Fe у модельних розчинах. Для цього готують модельні розчини з концентрацією Fe 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 мкг/см<sup>3</sup>, шляхом додавання у фоновий розчин 2М НСІ відповідної кількості стандартного розчину заліза. Для виконання вимірювань індикаторний електрод (твердий срібний електрод) покривають амальгамою, порівняльний електрод (хлорсрібний електрод) заповнюють розчином 2М НСІ і занурюють їх у розчин електролізера, встановлений на магнітну мішалку. Проводять вимірювання при таких параметрах: потенціал регенерації +0,02 В; потенціал концентрування -1400 $\pm$ 50 мВ; час концентрування залежить від очікуваної концентрації та знаходиться у діапазоні від 15 с до 210 с; діапазон потенціалу інверсії від -950 до -650 мВ; час інверсії іонів заліза визначають за одержаною потенціограмою у діапазоні вказаних потенціалів.

За одержаним значенням часу інверсії фону, проби та проби з добавкою виконують обробку результатів вимірювання. У табл. 1 наведені результати вимірювання концентрації заліза, відносні похибки для п'ятикратних вимірювань в інтервалі концентрації елементу у розчині від 0,001 до 1 мкг/см<sup>3</sup>.

Таблиця 1

Похибки вимірювань концентрації заліза у модельних розчинах

Параметри вимірювань		Знайдено Fe за результатами вимірювань
показники	концентрація Fe у розчині	
Задана і виміряна концентрації елементу у модельному розчині, мкг/см <sup>3</sup>	1,0	1,078
	0,1	0,106
	0,01	0,0093
	0,001	0,00094
Відносна похибка вимірювань	%	6,2-7,8

За результатами досліджень, наведеними в прикладі 1, встановлено, що межа абсолютної похибки вимірювання концентрації Fe ( $C$ ) не перевищує  $\pm 0,3 \cdot C$ , а відносна похибка вимірювань

в залежності від концентрації коливається від 6,2 до 7,8 %. Це свідчить, що спосіб визначення масової концентрації заліза за розробленою методикою виконання вимірювань методом інверсійної хронопотенціометрії у водних розчинах може використовуватись у широкому діапазоні концентрацій заліза від 1 до 1000 мкг/дм<sup>3</sup> із прогнозованою точністю.

Приклад 2. У пробі природної води визначали вміст Fe методом інверсійної хронопотенціометрії, як описано в Прикладі 1, та порівнювали з результатами аналізу, одержаними за методом атомно-абсорбційної спектроскопії (ГОСТ Р 51309-99 Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектрометрии. - М.: Госстандарт России. - 20 с). Результати вимірювань наведено у табл. 2.

Таблица 2

Порівняння результатів вимірювання концентрації Fe у воді різними методами аналізу

Методи аналізу	Результати вимірювання концентрації Cr, мкг/см <sup>3</sup>			
	проба 1	проба 2	проба 3	середнє значення
Атомно-абсорбційний аналіз	0,435	0,418	0,448	0,434±0,015
Інверсійна хронопотенціометрія	0,385	0,378	0,390	0,384±0,006

За прикладом 2 встановлено співпадіння концентрації Fe у зразках природної води, одержаних різними методами аналізу, з різницею результатів вимірювання в межах ±10 %.

При необхідності для досягнення заданої точності вимірювання масової концентрації заліза у пробі води потрібно:

- розбавити мінералізат проби розчином 2М HCl та повторити вимірювання концентрації заліза, якщо результати вимірювання концентрації у мінералізаті проби значно перевищують значення 1 мкг/см<sup>3</sup>;

- попередньо сконцентрувати пробу, для чого збільшити початковий об'єм фільтрату проби води (100 см<sup>3</sup>), та повторити вимірювання концентрації заліза, якщо результати вимірювання концентрації Fe у мінералізаті проби менші значення 0,001 мкг/см<sup>3</sup>.

Запропонований спосіб визначення заліза методом інверсійної хронопотенціометрії у пробах води різного походження може використовуватись у необхідному діапазоні вимірювань для джерел природної води та стічної води від 0,001 мг/дм<sup>3</sup> до 1 мг/дм<sup>3</sup> з відносною похибкою вимірювання концентрації заліза, що не перевищує ±10 %.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб визначення заліза у водних розчинах електрохімічним методом, що включає вимірювання на електроді при заданому потенціалі, який **відрізняється** тим, що вимірювання виконують методом інверсійної хронопотенціометрії у пробах після мінералізації органічних речовин з наступним визначенням концентрації заліза за методом добавок на фоні 2М HCl за допомогою амальгованого срібного електрода та допоміжного хлорсрібного електрода при потенціалах концентрування заліза -1400±50 мВ та його інверсії в інтервалі від -950 до -650 мВ.

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601