



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113248** (13) **C2**

(51) МПК (2016.01)

**G01N 27/48** (2006.01)

**G01N 27/49** (2006.01)

**G01N 33/18** (2006.01)

**G01N 33/20** (2006.01)

**C01D 13/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2015 11153</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Копілевич Володимир Абрамович (UA),</b> <b>Суровцев Ігор Вікторович (UA),</b> <b>Галімова Валентина Михайлівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>13.11.2015</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ</b> <b>БІОРЕСУРСІВ І</b> <b>ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,</b> вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041 (UA)
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>26.12.2016</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1062590 A, 23.12.1983 SU 918838 A, 07.04.1982 Бобрешова О.В. Потенциометрическое совместное определение катионов натрия, калия и магния в водных растворах с использованием разработанного программно-аппаратного комплекса /О.В. Бобрешова, А.В. Паршина, Ю.Ю. Разуваев, К.Ю. Янкина // Сорбционные и хроматографические процессы. - 2012. - Т. 12. - Вып. 5. - С.693-701
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заявку: <b>11.04.2016, Бюл.№ 7</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.12.2016, Бюл.№ 24</b>	

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ НАТРІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

### (57) Реферат:

Винахід належить до галузі аналітичної хімії. Визначення натрію у водних розчинах здійснюють способом прямої хронопотенціометрії через вимірювання потенціалу  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода з частотою 4 кГц у порівнянні з хлорсрібним електродом, за методом багаторазових добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу від +450 до +600 мВ. Спосіб визначення натрію у пробах води різного природного і техногенного походження може використовуватись у необхідному для практики діапазоні вимірювань від 2,3 до 23000 мкг/см<sup>3</sup> з відносною похибкою (до  $\pm 16,4\%$   $\text{Na}^+$ ).

UA 113248 C2



Винахід належить до аналітичної хімії водних систем і спрямований на розробку засобів електрохімічного контролю параметрів природних і техногенних водних об'єктів навколишнього середовища за вмістом - металів та їх фонового моніторингу. Необхідність точного визначення концентрації натрію у воді зумовлена діючими нормативами вмісту іонів s-металів у воді джерел централізованого і нецентралізованого водопостачання для забезпечення її фізіологічної повноцінності, регламентованими від  $2 \text{ мг/дм}^3$  до  $200 \text{ мг/дм}^3$ , і у цьому діапазоні їх концентрацію потрібно надійно вимірювати [ДСТУ 7525:2014 Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. - К.: Мінекономрозвитку України. 2014. - 26 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].

Відомий спосіб визначення натрію у питній та неочищеній воді за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії шляхом розпилення розчину в повітряно-ацетиленовому полум'ї і визначенні на спектрофотометрі адсорбції світла за лінією спектра  $0,3 \text{ нм}$ ; вимірювання виконують в розчинах з добавкою хлориду цезію для усунення заважаючих факторів [8.9. Определение натрия. ИСО 9964-2 // Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. - М.: Изд. "Протектор", 1995. - С. 213-215]. Спосіб забезпечує достатню точність вимірювання у воді з концентрацією калію від  $5$  до  $50 \text{ мг/л}$ .

Недоліки наведеного вище способу-аналога у необхідності забезпечення вимірювань високовартісним обладнанням, специфічними реагентами і ацетиленом високої чистоти, а також тривалість і трудомісткість практичного здійснення, зокрема, постійного контролю лінійності градувального графіку в діапазоні  $0,1-1 \text{ мг/л}$ .

Описано також способи полярографічного визначення натрію у водному середовищі на ртутному крапельному електроді при потенціалі півхвилі в інтервалі від  $-1,92$  до  $-2,14 \text{ В}$  на фоні солей або гідроксидів тетралкіламонію [Иванов В.М., Семенов К.А., Прохорова Г.В., Симонов Е.Ф. Аналитическая химия элементов. Натрий. - М.: Наука, 1986. - С. 90-94].

Недоліки цього способу-аналога у наступному:

- використання як електрода ртуті, що вимагає особливих умов роботи;
- відсутність в аналізованому розчині інших лужних і лужноземельних металів, які будуть заважати визначенню натрію, оскільки їх потенціали півхвилі відрізняються від такого для натрію лише на  $0,01-0,03 \text{ В}$ .

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, є спосіб потенціометричного визначення іонів натрію у водному розчині [АС СССР №1062590 Способ потенциметрического определения ионов натрия в водном растворе. G01N 27/48, Опубл. Бюл. №47, 23.12.83]. Суть способу полягає у визначенні концентрації іонів  $\text{Na}^+$  у водному розчині, нейтралізованому добавкою аміаку до рН  $8,5-10$ , шляхом вимірювання потенціалу  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода з наступним розрахунком за градувальним графіком в інтервалі концентрацій натрію від  $10^{-4}$  до  $10^{-7} \text{ М}$ .

Недоліком прототипу стосовно способу, що заявляється, є:

- висока сумарна відносна похибка вимірювання концентрації  $\text{Na}^+$  у природних водних об'єктах, яка може досягати  $\pm 32 \%$  при  $P=0,95$ ;
- ускладнення процесу відтворюваності результатів вимірювання за методом калібрувального графіка, що вимагає постійності умов проведення калібрування і вимірювань;
- обмежений діапазон прямого вимірювання концентрації натрію у воді порівняно з можливим вмістом іону в природних водах у кількості  $10^{-3}-10^{-1} \text{ М}$ .

Задача винаходу - створення способу визначення концентрації  $\text{Na}^+$  у воді і водних розчинах в концентраційному інтервалі природних вод з сумарною відносною похибкою вимірювання до  $20 \%$ .

Поставлена задача вирішується тим, що у пробах води та водних розчинах виконують вимірювання концентрації натрію через потенціал  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода, що визначається способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок.

В такому режимі вимірювання потенціалелектродної пари  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода і хлорсрібного електрода з подвійним ключем реєструється з частотою  $4 \text{ кГц}$  і після його обробки встановлюються середні значення потенціалів протягом часу його стабілізації. При цьому усувається дрейф потенціалу, викликаний впливом зовнішніх факторів на електродну функцію іонселективного електрода, а отже зростає точність і правильність результатів вимірювання.

Порядок виконання вимірювання у пробах водних розчинів вмісту натрію будується відповідно до поетапного зростання і стабілізації потенціалу  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода у вибраних умовах вимірювань (таблиця 1), а саме:

- визначають стабільний показник потенціалу для градувального розчину з мінімальною концентрацією діапазону вимірювання  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода (ICE);
- визначають стабільний показник потенціалу для градувального розчину з максимальною концентрацією діапазону вимірювання ICE та будують лінійний градувальний графік по двох точках;
- аналізують досліджуваний розчин протягом заданого часу, що забезпечує визначення початкового потенціалу водного розчину, який містить іони  $\text{Na}^+$ ;
- у розчин проби послідовно вносять добавку (дві або декілька добавок) стандартного розчину іонів  $\text{Na}^+$  та визначають стабільні показники потенціалів проби з добавками;
- за встановленими значеннями потенціалів проби і проби з добавками та відомою масою введених добавок іону  $\text{Na}^+$  розраховують масову концентрацію елемента.

Таблиця 1

Електрохімічні параметри вимірювання потенціалу  
електрода ЭЛИС-212Na способом хронопотенціометрії

Вимірювання іонів	Інтервал концентрації $\text{Na}^+$ , мкг/см <sup>3</sup>	Інтервал потенціалу, мВ	Орієнтовна тривалість вимірювання потенціалу, с
$\text{Na}^+$	2,3-2300	від +450 до + 600	60-180

Приклад 1. Визначення масової концентрації  $\text{Na}^+$  у модельних розчинах.

Готують модельні і градувальні розчини 1, 2, 3, 4, 5 з відповідною концентрацією  $\text{Na}$  0,23; 23,0; 230; 2300; 23000 мкг/см<sup>3</sup> або це розчини  $\text{NaCl}$  з молярною концентрацією  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$ , 1,0 М.

Для виконання вимірювань підготовлені до роботи вимірювальний електрод (ЭЛИС-212Na) і порівняльний електрод (хлорсрібний електрод з подвійним ключем) у електролітичній комірці опускають у 10 см<sup>3</sup> градувального розчину 1 з мінімальною концентрацією  $\text{Na}^+$  початкового діапазону вимірювання  $1 \cdot 10^{-4}$  М, встановлюють на магнітну мішалку і вмикають режим помірного перемішування. Проводять вимірювання потенціалу електродної пари в режимі прямої хронопотенціометрії протягом 60 с (таблиця 1). За аналогічною процедурою продовжують вимірювання потенціалу  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода в градувальному розчині 5. За одержаним значенням потенціалів будують лінійний калібрувальний графік.

У електролітичну комірку вносять 10,0 см<sup>3</sup> модельного розчину з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{Na}^+$  (розчин 2), добавляють 0,02 см<sup>3</sup> 4М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  і виконують:

- вимірювання початкового потенціалу проби;
- до проби вносять при мінімальній зміні її об'єму першу добавку, що містить 230 мкг  $\text{Na}^+$  та виконують вимірювання потенціалу проби з добавкою 1;
- повторюють аналогічні вимірювання потенціалів, поетапно збільшуючи масу добавки  $\text{Na}^+$  (до п'яти добавок).

За одержаним значенням потенціалів  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода у модельних розчинах 2, 3 виконують математичну обробку результатів вимірювання. У таблиці 2 наведені результати вимірювання концентрації натрію у модельних розчинах 2 і 3, відносні похибки для виконаних серій добавок до модельних розчинів. За результатами досліджень, наведеними в прикладі 1, встановлено, що відносна похибка вимірювання концентрації натрію не перевищує заданих винаходом меж (до  $\pm 16,4$  %  $\text{Na}^+$ ) у діапазоні концентрацій натрію від 2,3 до 2300 мкг/см<sup>3</sup>.

Таблиця 2

Параметри та похибки вимірювань натрію у модельних розчинах

Задана концентрація		Результати вимірювань						
		Режим	Потенціал μВ	Добавка		Виміряна концентрація		Відносна похибка, %
				Концентрація	Маса			
NaCl, моль/дм <sup>3</sup>	Na <sup>+</sup> , мкг/см <sup>3</sup>			NaCl, моль/дм <sup>3</sup>	Na <sup>+</sup> , мкг	NaCl моль/дм <sup>3</sup>	Na <sup>+</sup> мг/дм <sup>3</sup>	
1•10 <sup>-5</sup>	2,3	Розчин 1	+460					
1.0	23000	Розчин 1	+600					

Продовження таблиці 2

$1 \cdot 10^{-3}$	23	Проба	+486,4			$1,024 \cdot 10^{-3}$	23,6	2,4
		Добавка 1	+529,6	$10^{-2}$	230			
		Добавка 2	+543,2	$10^{-2}$	230			
$1 \cdot 10^{-2}$	230	Проба	+527,6			$0,836 \cdot 10^{-2}$	192,2	16,4
		Добавка 1	+550,2	$10^{-1}$	2300			
		Добавка 2	+554,9	$10^{-1}$	2300			

Приклад 2. У пробі природної води визначали вміст  $\text{Na}^+$  через потенціал  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода, вимірюваного способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок, як описано у Прикладі 1, та порівнювали з результатами аналізу, одержаними за методом капілярного електрофорезу (Комарова Н.В., Каменцев Я.С. Практическое руководство по использованию систем капілярного електрофореза "КАПЕЛЬ". СПб.: ООО "Веда", 2006. - 212 с). Результати вимірювань наведено в табл.3.

Таблиця 3

Порівняння результатів вимірювання концентрації натрію у природній воді різними методами аналізу

Методи аналізу	Хімічний елемент	Результати вимірювання концентрації важких металів у воді, мкг/см <sup>3</sup>			
		проба 1	проба 2	проби;	середнє значення
Капілярного електрофорезу	$\text{Na}^+$	48,0	49,90	42,8	46,9
Пропонований спосіб прямої хронопотенціометрії		43,5	38,2	47,7	43,1

За прикладом 2 встановлено співпадіння результатів вимірювання концентрації  $\text{Na}$  у зразках природної води, одержаних різними методами аналізу.

Запропонований спосіб визначення концентрації  $\text{Na}$  через потенціал  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода, вимірюваного способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок у пробах води різного природного і техногенного походження, може використовуватись у необхідному для практики діапазоні вимірювані, від 2,3 до 23000 мкг/см<sup>3</sup> з відносною похибкою вимірювання концентрації натрію у заданому винаході інтервалі.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб визначення натрію у водних розчинах через потенціал  $\text{Na}^+$ -іонселективного електрода у порівнянні з хлорсрібним електродом, який **відрізняється** тим, що вимірювання потенціалу виконують способом прямої хронопотенціометрії з частотою 4 кГц, за методом багаторазових добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу від +450 до +600 мВ.

Комп'ютерна верстка В. Мацело

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