



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **114725**

(13) **U**

(51) МПК

**G01N 27/49** (2006.01)

**G01N 27/333** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ**

(21) Номер заявки: **u 2016 11107**

(22) Дата подання заявки: **04.11.2016**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **10.03.2017**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.03.2017, Бюл.№ 5**

(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-41, 03041  
(UA)**

**(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ФТОРИД-ІОНІВ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ**

(57) Реферат:

Спосіб визначення фторид-іонів у водних розчинах через потенціал F-іонселективного електроду у порівнянні з хлорсрібним електродом. Вимірювання потенціалу виконують способом прямої хронопотенціометрії за методом багаторазових добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу.

**UA 114725 U**



Корисна модель належить до аналітичної хімії водних систем і спрямована на розробку засобів електрохімічного контролю параметрів природних і техногенних водних об'єктів навколишнього середовища за вмістом фторид-іонів та їх фонового моніторингу. Необхідність точного визначення концентрації фторидів у воді зумовлена діючими нормативами їх вмісту у воді джерел централізованого і нецентралізованого водопостачання для забезпечення її безпечного використання або фізіологічної повноцінності мінерального складу води, регламентованими від  $0,7 \text{ мг/дм}^3$  до  $1,5 \text{ мг/дм}^3$ , 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 N452/17747].

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що заявляється, є спосіб потенціометричного визначення концентрації фторидів у воді [Межгосударственный стандарт. ГОСТ 4386-89 "Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов". - М.: Изд. стандартов, 1990. - С. 7-11]. Суть способу полягає у визначенні концентрації іонів  $F^-$  у водному розчині з додавкою ацетатно-цитратного буферного розчину, шляхом вимірювання потенціалу фторидного іонселективного електроду з наступним розрахунком за градувальним графіком в інтервалі концентрацій  $F^-$  від  $0,1$  до  $19 \text{ мг/дм}^3$ .

Недоліком аналогу стосовно способу, що заявляється, є:

- висока сумарна відносна похибка вимірювання концентрації  $F^-$  у природних водних об'єктах, яка може досягати  $\pm 25-30 \%$  ( $P = 0,95$ ) в діапазоні концентрацій фторид-іону  $0,1-0,15 \text{ мг/дм}^3$  та  $\pm 15 \%$  в діапазоні концентрацій фторид-іону  $0,2-0,5 \text{ мг/дм}^3$ ;
- ускладнення процесу відтворюваності результатів вимірювання за методом калібрувального графіку, що вимагає постійності умов проведення калібровки і вимірювань.

Корисною моделлю ставиться задача створення способу визначення концентрації  $F^-$  у воді і водних розчинах в концентраційному інтервалі питної води контрольованої якості ( $< 0,7 - > 1,5 \text{ мг/дм}^3$ ) за ДСТУ 7525:2014 з сумарною відносною похибкою вимірювання до  $20 \%$ .

Поставлена задача вирішується тим, що у пробах води та водних розчинах виконують вимірювання концентрації фторид-іону через потенціал F-іонселективного електроду, що визначається способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок.

В такому режимі вимірювання потенціал електродної пари - F-іонселективного електроду і хлорсрібного електроду 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 електроду, а отже зростає точність і правильність результатів вимірювання. Порядок виконання вимірювання у пробах води вмісту фторид-іону будується відповідно до поетапного зростання і стабілізації потенціалу F-іонселективного електроду у вибраних умовах вимірювань (табл. 1).

Таблица 1

Електрохімічні параметри вимірювання потенціалу електроду ЭЛИС-131F способом хронопотенціометрії

Вимірювання іонів	Інтервал концентрації $F^-$ , $\text{мкг/см}^3$	Інтервал потенціалу, мВ	Орієнтовна тривалість вимірювання потенціалу, с
$F^-$	0,19-1900	від -218 до -470	60-180

Приклад 1. Визначення масової концентрації  $F^-$  у модельних розчинах.

Готують модельні і градувальні розчини 1, 2, 3, 4, 5 з відповідною концентрацією  $F^-$ : 0,19; 1,9; 19,0; 190; 1900  $\text{мкг/см}^3$  або це розчини NaF з молярною концентрацією  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $1 \cdot 10^{-1} \text{ М}$ . Готують розчин буферу 1 М  $\text{CaCl}_2$  для регулювання іонної сили (БРОІС).

Для виконання вимірювань в електролітичну комірку наливають  $10 \text{ см}^3$  градувального розчину 1, з мінімальною концентрацією  $F^-$  початкового діапазону вимірювання  $1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$ , та додають  $1 \text{ см}^3$  розчину БРОІС. Встановлюють підготовлені до роботи вимірювальний електрод (ЭЛИС-131F) і порівняльний електрод (хлорсрібний електрод з подвійним ключем), електролітичну комірку розміщують на магнітній мішалці і помірно перемішують. Проводять вимірювання потенціалу електродної пари в режимі прямої хронопотенціометрії протягом 60 с (таблиця 1). За аналогічною процедурою виконують вимірювання потенціалу F-іонселективного

електроду градуовального розчину 5 ( $1 \cdot 10^{-1}$  М NaF). За одержаними значеннями потенціалів будують лінійний калібрувальний графік.

У електролітичну комірку вносять  $10,0 \text{ см}^3$  модельного розчину з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3}$  М  $F^-$  (190 мкг), додають  $1,0 \text{ см}^3$  розчину БРОІС і виконують:

- 5 - вимірювання початкового потенціалу проби;
- до проби вносять при мінімальній зміні її об'єму першу добавку (розчин  $1 \cdot 10^{-2}$  М  $F^-$ ), що містить 19 мкг  $F^-$  та виконують вимірювання потенціалу проби з добавкою 1;
- повторюють аналогічні вимірювання потенціалів, поетапно збільшуючи масу добавки  $F^-$  (до п'яти добавок).

- 10 За одержаним значенням потенціалів F-іонселективного електроду у модельних розчинах 1, 3, 4 виконують математичну обробку результатів вимірювання. У таблиці 2 наведені результати вимірювання концентрації фторид-іонів у модельних розчинах 1, 3 і 4, відносні похибки для виконаних серій добавок до модельних розчинів. За результатами досліджень, наведеними в прикладі 1, встановлено, що відносна похибка вимірювання концентрації  $F^-$  не перевищує заданих винаходом меж (від  $\pm 1,6$  до  $\pm 16,8$  %  $F^-$ ) у діапазоні концентрацій фторид-іонів від 0,19 до  $190 \text{ мг/дм}^3$ .

Таблиця 2

Параметри та похибки вимірювань фторид-іонів у модельних розчинах								
Задана концентрація		Результати вимірювань						
NaF, моль/дм <sup>3</sup>	Введено для вимірювання F <sup>-</sup> , мкг/см <sup>3</sup>	Режим	Потенціал, мВ	Добавка		Виміряна концентрація		Відносна похибка, %
				Концентрація NaF, моль/дм <sup>3</sup>	Маса F <sup>-</sup> , мкг	NaF, моль/дм <sup>3</sup>	F <sup>-</sup> , мкг	
Градуовальний графік								
1·10 <sup>-5</sup>	0,19	Розчин 5	-218,9					
1·10 <sup>-1</sup>	1899,8	Розчин 1	-467,0					
Аналіз модельних розчинів								
1·10 <sup>-5</sup>	0,19	Проба	-302,0		1,9	1,092·10 <sup>-5</sup>	2,1	10,5
		+Добавка 1	-323,6	10 <sup>-3</sup>	1,9			
		+Добавка 2	-333,1	10 <sup>-3</sup>	3,8			
		+Добавка 3	-339,2	10 <sup>-3</sup>	5,7			
1·10 <sup>-3</sup>	19,0	Проба	-372,1		190	1,169·10 <sup>-3</sup>	222	16,8
		+Добавка 1	-385,8	10 <sup>-2</sup>	19,0			
		+Добавка 2	-394,1	10 <sup>-2</sup>	38,0			
		+Добавка 3	-400,1	10 <sup>-2</sup>	57,0			
1·10 <sup>-2</sup>	1900	Проба	-399,5		1900	1,016·10 <sup>-2</sup>	1930	1,6
		+Добавка 1	-404,6	10 <sup>-1</sup>	190			
		+Добавка 2	-409,1	10 <sup>-1</sup>	380			
		+Добавка 3	-412,9	10 <sup>-1</sup>	570			
		+Добавка 4	-416,2	10 <sup>-1</sup>	760			
		+Добавка 5	-418,9	10 <sup>-1</sup>	950			

- 20 Приклад 2. У пробі природної води визначали вміст  $F^-$  через потенціал F-іонселективного електроду, вимірюваного способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок, як описано в Прикладі 1, та порівнювали з результатами аналізу, одержаними за методом іонометрії [Межгосударственный стандарт. ГОСТ 4386-89 "Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов". - М.: Изд. стандартов, 1990. - С. 7-11]. Результати вимірювань наведено в таблиці 3.

- 25 За прикладом 2 встановлено співпадання результатів вимірювання концентрації  $F^-$  у зразках природної води, одержаних різними способами вимірювання з відхиленням, регламентованим ГОСТ 4386-89.

Таблиця 3

Порівняння результатів вимірювання концентрації фторид-іону у природній воді різними методами аналізу

Методи аналізу	Хімічний елемент	Результати вимірювання концентрації важких металів у воді, мг/дм			
		проба 1	проба 2	проба 3	середнє значення
Іонометрії	F <sup>-</sup>	0,21	0,27	0,16	0,21
Пропонований спосіб прямої хронопотенціометрії		0,20	0,19	0,18	0,19

5 Запропонований спосіб визначення концентрації F<sup>-</sup> через потенціал F-іонселективного електроду, вимірюваного способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок у пробах води різного природного і техногенного походження може використовуватись у необхідному для практики діапазоні вимірювань від 0,19 до 1900 мг/дм<sup>3</sup> з відносною похибкою вимірювання концентрації фторид-іону у заданому корисною моделлю інтервалі.

#### 10 ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

15 Спосіб визначення фторид-іонів у водних розчинах через потенціал F-іонселективного електроду у порівнянні з хлорсрібним електродом, який **відрізняється** тим, що вимірювання потенціалу виконують способом прямої хронопотенціометрії за методом багаторазових добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу.

---

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

---

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

---

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