



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) UA

(11) 98966

(13) U

(51) МПК

C02F 1/46 (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 13329**

(22) Дата подання заявки: **12.12.2014**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **12.05.2015**

(46) Публікація відомостей **12.05.2015, Бюл.№ 9**  
про видачу патенту:

(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 ЗАЛІЗА У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

(57) Реферат:

Спосіб визначення заліза у водних розчинах електрохімічним методом включає вимірювання на електроді при заданому потенціалі. Вимірювання виконують методом інверсійної хронопотенціометрії у пробах після мінералізації органічних речовин азотною кислотою густиною  $1,4 \text{ г/см}^3$  та 30 % пероксидом водню, розчинення мінералізату в 2М HCl з наступним вимірюванням концентрації заліза за методом добавок на твердому срібному електроді, покритому амальгамою ртуті, з допоміжним хлорсрібним електродом при заданих електрохімічних параметрах накопичення і інверсії заліза.

UA 98966 U



Корисна модель належить до аналітичної хімії водних систем і спрямована 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 елементу Fe у воді, регламентованими для чистої води концентраціями менше 50 мкг/дм, для води джерел централізованого водопостачання від 50 мкг/дм<sup>3</sup> до 2000 мкг/дм, 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 сульфіді, 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. - Опубл. 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 корисної моделі, 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 азотнокислому розчині мінералізату проби на фоні триетаноламіну з добавкою гідроксиду натрію і нітрату ртуті (II) електроактивної форми заліза із ступенем окиснення 3<sup>+</sup>; електро-накопичення проводять на вуглецевоситаловому або золото графітовому 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 ± 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 золотогографітовим вимірювальним електродом відбувається постійнострумове розвертання потенціалу, то диференційний метод не дозволяє в повній мірі запобігати небажаних для аналізу супутніх 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.

Корисною моделлю ставиться завдання 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  $\pm 10\%$ .

Поставлене завдання досягається 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 ртуті, 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 у якості 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 ртуті, 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.

5      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 спектроскопии. - М.: Госстандарт России. - 20 с.). Результати вимірювань наведено у табл. 2.

10

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 співпадання концентрації Fe у зразках природної води, одержаних різними методами аналізу, з різницею результатів вимірювання в межах ±10 %.

15      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>;

20      - 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>.

25      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 КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

30      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 азотною кислотою густиною 1,4 г/см<sup>3</sup> та 30 % пероксидом водню, розчинення мінералізату в 2М HCl з наступним вимірюванням концентрації заліза за методом добавок на твердому срібному електроді, покритому амальгамою ртуті, з допоміжним хлорсрібним електродом при заданих електрохімічних параметрах накопичення і інверсії заліза.

35

---

Комп'ютерна верстка І. Мироненко

---

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