



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113126** (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)

**C01F 11/00**

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 11155**

(22) Дата подання заявки: **13.11.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **12.12.2016**

(41) Публікація відомостей  
про заяву: **11.04.2016, Бюл.№ 7**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **12.12.2016, Бюл.№ 23**

(72) Винахідник(и):

**Копілевич Володимир Абрамович (UA),  
Суровцев Ігор Вікторович (UA),  
Галімова Валентина Михайлівна (UA),  
Прокопчук Надія Миколаївна (UA)**

(73) Власник(и):

**НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БІОРЕСУРСІВ І  
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ,  
вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041  
(UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

SU 1081518 A, 23.03.1984

SU 1223124 A, 07.04.1986

SU 1260820 A1, 30.09.1986

RU 2510017 C1, 20.03.2014

Gemene Kebede L. Measurement of total  
calcium by flash chronopotentiometry at  
polymer membrane ion-selective electrodes /  
Kebede L. Gemene, Eric Bakker // Analytica  
Chimica Acta. - 2009 - Vol. 648. - P. 240-245  
Shvarev A. Distinguishing free and total  
calcium with a single pulsed galvanostatic ion-  
selective electrode / A. Shvarev, E. Bakker //   
Talanta. - 2004. - Vol. 63. - P. 195-200

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛЬЦІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі аналітичної хімії і спрямований на розробку засобів електрохімічного контролю параметрів природних і техногенних водних об'єктів навколишнього середовища за вмістом s-металів. Спосіб визначення концентрації кальцію у водних розчинах здійснюють шляхом вимірювання потенціалу  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода у порівнянні з хлорсрібним електродом методом прямої хронопотенціометрії з частотою 4 кГц, з використанням методу багаторазових добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу від +700 до +765 мВ. Спосіб може використовуватись у необхідному для практики діапазоні вимірювань від 4 до 4000 мкг/см<sup>3</sup> з відносною похибкою вимірювання в інтервалі від 7,7 до 12 % для оцінки стану якості різних водних об'єктів природного і техногенного походження.

UA 113126 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 s-металів та їх фонового моніторингу. Необхідність точного визначення концентрації кальцію у воді зумовлена діючими нормативами вмісту іонів s-металів у воді джерел централізованого і нецентралізованого водопостачання для забезпечення її фізіологічної повноцінності, регламентованими від 25 мг/дм<sup>3</sup> до 130 мг/дм<sup>3</sup>, 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 № 452/17747].

Відомий спосіб визначення кальцію у воді за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії шляхом розпилення розчину в повітряно-ацетиленовому полум'ї і визначенні на спектрофотометрі адсорбції світла за лінією спектру для кальцію 422,7 нм і для магнію 285,2 нм; вимірювання виконують в розчинах з добавкою хлориду лантану для усунення заважаючих факторів і запобігання іонізації металів у полум'ї [ISO 7980:1986 Качество воды. Определение кальция и магния. Атомно-абсорбционный спектрометрический метод. - 5 с. - Оpubл. 01.05.1986. Переглянуто 20.10.2015].

Недоліки наведеного вище способу-аналога полягають у необхідності забезпечення вимірювань високоякісним обладнанням, специфічними реагентами і ацетиленом високої чистоти, а також тривалості і трудомісткості практичного здійснення, зокрема, постійного контролю лінійності градувального графіка, запобігання іонізації металів у полум'ї.

Відомі способи полярографічного визначення кальцію у водному середовищі на ртутному крапельному електроді використовуються не для прямого вимірювання потенціалу, а опосередковано за реакцією витіснення іонів d-металів іонами кальцію. Так у способі опосередкованого визначення кальцію і магнію методом осцилополярографії [А.С. СССР № 1223124 Способ косвенного осциллополярографического определения кальция и магния при их совместном присутствии. G01N 27/48, Оpubл. Бюл. № 13, 07.04.86] використано реакцію витіснення іонів Cd із його комплексу з ЕДТА іонами Ca і Mg. При цьому спочатку на фоні 0,5-1 М NaI у боратному буферному розчині з рН 10-11 визначають вміст кальцію, а потім в аналогічній пробі на фоні 4-5 М розчину аміаку встановлюють сумарний вміст кальцію і магнію.

Недоліки цього способу-аналога полягають у наступному:

- використання як електрода ртуті, що вимагає особливих умов роботи;

- для прямого вимірювання вмісту кальцію у воді необхідна відсутність в аналізованому розчині інших лужних і лужноземельних металів, які будуть заважати визначенню кальцію, оскільки їх потенціали піхвилі відрізняються від такого для кальцію лише на 0,01-0,03 В;

- для опосередкованого визначення кальцію у воді потрібно підбирати умови селективних реакцій заміщення іонами кальцію іонів d-металів у їхніх комплексонах.

Відомий також спосіб визначення мікроколікості кальцію методом Інверсійної вольтамперометрії [А.С. СССР № 1260820 Способ определения микроколичеств кальция. G01N 27/48, Оpubл. Бюл. № 36, 30.09.86], де пробу розчину в диметилформаміді, яка містить іони кальцію, продувають очищеним азотом для видалення кисню, а потім проводять електрохімічне концентрування кальцію на скловуглецевому електроді при потенціалі 2,2 В з наступною реєстрацією анодного піку розчинення кальцію при швидкості розгортки потенціалу 0,25-1 В/с.

Недоліки цього способу-аналога полягають у наступному:

- у диференційному вольтамперометричному методі постійнострумове розгортання потенціалу не дозволяє в повній мірі запобігати небажаних для аналізу супутних ефектів, як адсорбційні явища і утворення "передхвилі", що значно знижує точність вимірювань;

- ускладнення методики вимірювання концентрації кальцію внаслідок необхідності продування розчину інертним газом під час процесу накопичення на електроді;

- відносно велика тривалість аналізу від підготовки проби до одержання результатів.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до винаходу, що передбачається, є спосіб потенціометричного визначення кальцію у воді [А.С. СССР № 1081518 Способ потенциометрического определения концентрации ионов кальция в воде. G01N 27/30, Оpubл. Бюл. № 11, 23.03.84]. Суть способу полягає у визначенні потенціалу плівкового кальційселективного електрода відносно хлорсрібного електрода з додаванням фонового електроліту до аналізованих і градувальних розчинів у вигляді гідроксиду натрію у кількості 0,13-0,40 г/л, а також до внутрішнього розчину іонселективного електрода.

Недоліком прототипу стосовно способу, що заявляється, є:

- ускладнення процесу відтворюваності результатів вимірювання за методом калібрувального графіка, що вимагає постійності умов проведення калібровки і вимірювань, зокрема іонної сили розчину;

5 - необхідність виконання вимірювань у сильно лужному середовищі при рН 12, що у природних водах може викликати утворення гідроксидів d-металів і внаслідок цього впливати на точність результатів аналізу;

- звужений концентраційний діапазон вимірювання кальцію у водних розчинах (0,1-10 мг/л) тоді, як у природній воді кальцію може бути на порядок більше.

10 Задача винаходу у створенні способу визначення концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  у воді і водних розчинах в інтервалі  $10^{-1}$ - $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> з сумарною відносною похибкою вимірювання до 15 %.

Поставлене завдання досягається тим, що у пробах води та водних розчинах виконують вимірювання концентрації кальцію через потенціал  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода, що визначається способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок.

15 В такому режимі вимірювання потенціал електродної пари  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода і хлорсрібного електрода з подвійним ключем - реєструється з частотою 4 кГц і після його обробки встановлюються середні значення потенціалів протягом визначеного часу його стабілізації при підготовці електродів до вимірювань відповідно до експлуатаційних документів. При цьому усувається дрейф потенціалу, викликаний впливом зовнішніх факторів на електродну функцію іонселективного електрода, а отже зростає точність і правильність

20 результатів вимірювання. Порядок виконання вимірювання у пробах водних розчинів вмісту кальцію будується відповідно до поетапного зростання і стабілізації потенціалу  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода у вибраних умовах вимірювань (табл. 1), а саме:

25 - визначають стабільний показник потенціалу для градуовального розчину з мінімальною концентрацією діапазону вимірювання  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода (ICE);

- визначають стабільний показник потенціалу для градуовального розчину з максимальною концентрацією діапазону вимірювання ICE та будують лінійний градуовальний графік по двом точкам;

30 - аналізують досліджуваний розчин протягом заданого часу, що забезпечує визначення початкового потенціалу водного розчину, який містить іони  $\text{Ca}^{2+}$ ;

- у розчин проби послідовно вносять добавку (дві або декілька добавок) стандартного розчину іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та визначають стабільні показники потенціалів проби з добавками;

- за встановленими значеннями потенціалів проби і проби з добавками та відомою масою введених добавок іону  $\text{Ca}^{2+}$  розраховують масову концентрацію елементу.

35

Таблица 1

Електрохімічні параметри вимірювання потенціалу електрода ЭЛИС-121Са способом прямої хронопотенціометрії

Вимірювання іонів	Інтервал концентрації $\text{Ca}^{2+}$ , моль/дм <sup>3</sup>	Інтервал потенціалу, мВ	Орієнтовна тривалість вимірювання потенціалу, с
$\text{Ca}^{2+}$	$10^{-4}$ - $10^{-1}$	від +700 до +765	60-180

Приклад 1. Визначення масової концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  у модельних розчинах.

40 Готують модельні і градуовальні розчини 1, 2, 3 і 4 з відповідною концентрацією  $\text{Ca}^{2+}$  4,008; 40,08; 400,8 і 4008 мкг/см<sup>3</sup> або це розчини, що містять іони кальцію з відповідною молярною концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$  і  $1 \cdot 10^{-1}$  М.

45 Для виконання вимірювань підготовлені до роботи вимірювальний електрод (ЭЛИС-121Са) і порівняльний електрод (хлорсрібний електрод з подвійним ключем) опускають у електролітичний комірець у 10 см<sup>3</sup> градуовального розчину 1 з мінімальною концентрацією  $\text{Ca}^{2+}$  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 (табл. 1). За аналогічною процедурою продовжують вимірювання потенціалу  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода в градуовальному розчині 4 з максимальною концентрацією  $\text{Ca}^{2+}$  кінцевого діапазону вимірювання. За одержаним значенням потенціалів будують лінійний калібрувальний графік.

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

- вимірювання початкового потенціалу проби модельного розчину 2;  
 - до розчину 2 вносять при мінімальній зміні його об'єму першу добавку, що містить 400,8 мкг  $\text{Ca}^{2+}$  та вимірюють потенціал проби з добавкою 1;

5  $\text{Ca}^{2+}$  (до п'яти добавок).  
 У електролітичну комірку вносять 10,0 см<sup>3</sup> модельного розчину з концентрацією  $1 \cdot 10^{-2}$  М іонів  $\text{Ca}^{2+}$  (розчин 3), додають 0,02 см<sup>3</sup> 4М розчину  $\text{NH}_4\text{OH}$  і виконують:

- вимірювання початкового потенціалу проби модельного розчину 3;  
 - до розчину 3 вносять при мінімальній зміні його об'єму першу добавку, що містить 4008 мкг

10  $\text{Ca}^{2+}$  та виконують вимірювання потенціалу проби з добавкою 1;  
 - повторюють вимірювання потенціалів, поетапно збільшуючи кількість аналогічних добавок  $\text{Ca}^{2+}$  (до п'яти добавок).

За одержаним значенням потенціалів  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода у модельних розчинах 2, 3 виконують математичну обробку результатів вимірювання.

15 У табл. 2 наведені результати вимірювання концентрації кальцію у модельних розчинах 2, 3 та розраховані відносні похибки вимірювань для виконаних серій добавок до модельних розчинів.

20 За результатами досліджень, наведеними в прикладі 1, встановлено, що відносна похибка вимірювання концентрації кальцію не перевищує заданих винаходом меж (до  $\pm 15\%$ ) у діапазоні концентрацій кальцію від 4,008 до 4008 мкг/см<sup>3</sup>.

Таблиця 2

Параметри та похибки вимірювань кальцію у модельних розчинах

Задана концентрація		Результати вимірювань						
		Режим	Потенціал, мВ	Добавка		Виміряна концентрація		Відносна похибка
				Концентрація $\text{CaCl}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	Маса $\text{Ca}^{2+}$ , мкг	$\text{CaCl}_2$ , моль/дм <sup>3</sup>	$\text{Ca}^{2+}$ , мкг/см <sup>3</sup>	
$\text{CaCl}_2$ моль/дм <sup>3</sup>	$\text{Ca}^{2+}$ мкг/см <sup>3</sup>							
$1 \cdot 10^{-4}$	4,008	Розчин 1	+700,7					
$1 \cdot 10^{-1}$	4008	Розчин 4	+763,0					
$1 \cdot 10^{-3}$	40,08	Проба	+731,8			$1,077 \cdot 10^{-3}$	43,2	7,7
		Добавка 1	+744,7	$10^{-2}$	400,8			
		Добавка 2	+758,8	$10^{-2}$	400,8			
$1 \cdot 10^{-2}$	400,8	Проба	+748,8			$0,880 \cdot 10^{-2}$	352,8	12,0
		Добавка 1	+759,5	$10^{-1}$	4008			
		Добавка 2	+763,4	$10^{-1}$	4008			

25 Приклад 2. У пробі природної води визначали вміст  $\text{Ca}^{2+}$  через потенціал  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода, вимірюваного способом прямої хронопотенціометрії за методом багаторазових добавок, як описано в 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 кальцію 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	проба 3	середнє значення
Капілярного електрофорезу	$\text{Ca}^{2+}$	240,0	260,0	265,0	255,0
Пропонований спосіб хронопотенціометрії		259,2	250,0	266,1	258,4

За прикладом 2 встановлено співпадання результатів вимірювання концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  у зразках природної води, одержаних різними методами аналізу.

Запропонований спосіб визначення концентрації  $\text{Ca}^{2+}$  через потенціал  $\text{Ca}^{2+}$ -іонселективного електрода, вимірюваного способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок в пробах води різного природного і техногенного походження може використовуватись у необхідному для практики діапазоні вимірювань від 4 до 4000 мкг/см<sup>3</sup> з відносною похибкою вимірювання концентрації кальцію в інтервалі від 7,7 до 12 %.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб визначення кальцію у водних розчинах через потенціал  $\text{Ca}^{2+}$ -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 +700 до +765 мВ.

---

Комп'ютерна верстка О. Гергіль

---

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