



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **113356** (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 11152</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Копілевич Володимир Абрамович (UA), Суровцев Ігор Вікторович (UA), Галімова Валентина Михайлівна (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>13.11.2015</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ, вул. Героїв Оборони, 15, м. Київ-41, 03041 (UA)</b>
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>10.01.2017</b>	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: SU 1408368 A1, 07.07.1988 US 3582474 A, 01.06.1971 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 заяву: <b>11.04.2016, Бюл.№ 7</b>	
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>10.01.2017, Бюл.№ 1</b>	

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ КАЛІЮ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

### (57) Реферат:

Винахід належить до галузі аналітичної хімії. Визначення калію у водних розчинах здійснюють способом прямої хронопотенціометрії через вимірювання потенціалу  $K^+$ -іонселективного електрода з частотою 4 кГц у порівнянні з хлорсрібним електродом, за методом багаторазових добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу від +800 до +1050 мВ. Спосіб визначення калію у пробах води різного природного і техногенного походження може використовуватись у необхідному для практики діапазоні вимірювань від від 0,391 до 3910  $мкг/см^3$  з відносною похибкою вимірювання до  $\pm 20 \%$ .

UA 113356 C2



Винахід належить до галузі хімії, зокрема до аналітичної хімії водних систем і спрямована 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 калію 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  $20 \text{ мг/дм}^3$ , 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 калію 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 [8.8. Определение калия. ИСО 9964-2 // Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. - М.: Изд. "Протектор", 1995. - С. 211-213]. Спосіб забезпечує достатню точність вимірювання у воді з концентрацією калію від  $5$  до  $50 \text{ мг/л}$ .

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

Описано також спосіб полярографічного визначення калію у водному середовищі на ртутному крапельному електроді при потенціалі півхвилі в інтервалі від  $1,88$  до  $2,17 \text{ В}$  на фоні гідроксиду тетраметиламонію або тетраетиламонію, або хлориду тетраметиламонію чи тетрабутиламонію, або фенілтриметиламонію, або гідроксиду літію [Коренман И.М. Аналитическая химия калия. - М.: Наука, 1964. - С. 103-105].

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 калію, оскільки їх потенціали півхвилі відрізняються від такого для калію лише на  $0,01-0,03 \text{ В}$ ;
- для визначення тільки одного калію у воді його потрібно попередньо виділяти із розчину у формі калій-бортетрафенілу з наступним розчиненням у  $\text{N}$ ,  $\text{N}$ -диметилформаміді і полярографуванні при  $1,55 \text{ В}$  на фоні йодиду тетрабутиламонію.

Відомий також спосіб визначення калію у присутності натрію шляхом потенціометричного титрування водного розчину з добавкою твердого нітрату нікелю (II) розчином ванадату літію до точки еквівалентності, яку фіксують до припинення зменшення рН аналізованого розчину за допомогою вимірювального скляного електрода і хлорид-срібного електрода порівняння [АС СССР № 1408368 Способ определения калия в присутствии натрия, G01N31/16, Опубл. Бюл. № 1, 07.07.88].

Недоліки цього способу-аналогу у наступному:

- недостатня визначеність умов приготування титранту ванадату літію точної концентрації за калієм (готують з інтервалом рН  $6,0-6,5$ ) і невизначеність його співвідношення з нітратом нікелю(II) для забезпечення відтворюваності результатів вимірювання;
- необхідність фіксації точки еквівалентності опосередковано за показником рН гетерогенної реакції, де вплив на результати вимірювання можуть мати кінетичні фактори супутніх реакцій фазоутворення, гідролізу тощо;
- відносно велика тривалість і трудомісткість практичного здійснення способу для визначення калію в суміші з іншими s- і d-елементами.

Найбільш близьким за хімічною суттю і досягнутим результатом до корисної моделі, що передбачається, є спосіб визначення калію шляхом прямої потенціометрії [Патент Білорусі BY 14070 Способ определения калия в плодово-овощных продуктах путем прямой потенциометрии. Выдано 28.02.2011]. Суть способу полягає у визначенні концентрації іонів  $\text{K}^+$  у водній суспензії органічного матеріалу, розведений  $0,1 \text{ М}$  розчином хлориду натрію у співвідношенні  $1:4$ , за допомогою вимірювання потенціалу  $\text{K}^+$ -іоноселективного мембранного електрода з наступним розрахунком концентрації калію за градувальним графіком.

Недоліком прототипу стосовно способу, що заявляється, є:

- висока сумарна відносна похибка вимірювання концентрації  $K^+$  у природних водних об'єктах, яка може досягати 50 % при  $P = 0,95$ ;

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

Задача винаходу - створення способу визначення концентрації  $K^+$  у воді і водних розчинах з сумарною відносною похибкою вимірювання до 20 %.

Задача вирішується тим, що у пробах води та водних розчинах виконують вимірювання концентрації калію через потенціал  $K^+$ -іонселективного електрода, що визначається способом прямої хронопотенціометрії, за методом багаторазових добавок.

В такому режимі вимірювання потенціал електродної пари  $K^+$ -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 (див. фіг. 1-3). 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 калію будується відповідно до поетапного зростання і стабілізації потенціалу  $K^+$ -іонселективного електрода у вибраних умовах вимірювань (табл. 1), а саме:

- визначають стабільний показник потенціалу для градувального розчину з мінімальною концентрацією діапазону вимірювання  $K^+$ -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  $K^+$ ;

- у розчин проби послідовно вносять добавку (дві або декілька добавок) стандартного розчину іонів  $K^+$  та визначають стабільні показники потенціалів проби з добавками;

- за встановленими значеннями потенціалів проби і проби з добавками та відомою масою введених добавок іону  $K^+$  розраховують масову концентрацію елемента.

Таблиця 1

Електрохімічні параметри вимірювання  
потенціалу електрода ЭЛИС-121К способом хронопотенціометрії

Вимірювання іонів	Інтервал концентрації $K^+$ , мкг/см <sup>3</sup>	Інтервал потенціалу, мВ	Орієнтовна тривалість вимірювання потенціалу, с
$K^+$	0,391-3910	від +700 до +1050	60-180

Приклад 1. Визначення масової концентрації  $K^+$  у модельних розчинах.

Готують модельні і градувальні розчини 1, 2, 3, 4 з відповідною концентрацією  $K^+$  0,391; 3,91; 39,1; 3910 мкг/см<sup>3</sup> або це розчини KCl з молярною концентрацією  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-1}$  М.

Для виконання вимірювань підготовлені до роботи вимірювальний електрод (ЭЛИС-121К) і порівняльний електрод (хлорсрібний електрод з подвійним ключем) опускають у електролітичній комірці у 10 см<sup>3</sup> градувального розчину 1 з мінімальною концентрацією  $K^+$  початкового діапазону вимірювання  $1 \cdot 10^{-5}$  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  $K^+$ -іонселективного електрода в градувальному розчині 4 з максимальною концентрацією  $K^+$  кінцевого діапазону вимірювання. За одержаним значенням потенціалів будують лінійний калібрувальний графік.

У електролітичну комірку вносять 10,0 см<sup>3</sup> модельного розчину з концентрацією  $1 \cdot 10^{-4}$  М іонів  $K^+$  (розчин 2), добавляють 0,02 см<sup>3</sup> 4 М розчину  $NH_4OH$  і виконують:

- вимірювання початкового потенціалу проби;

- до розчину 2 вносять при мінімальній зміні його об'єму першу добавку, що містить 391 мкг  $K^+$  та вимірюють потенціал проби з добавкою 1;

- повторюють вимірювання потенціалів, поетапно збільшуючи кількість аналогічних добавок  $K^+$  (до п'яти добавок).

У електролітичну комірку вносять  $10,0 \text{ см}^3$  модельного розчину з концентрацією  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  іонів  $K^+$  (розчин 3), добавляють  $0,02 \text{ см}^3$   $4 \text{ М}$  розчину  $NH_4OH$  і виконують:

- 5 - вимірювання початкового потенціалу проби;
- до розчину 3 вносять при мінімальній зміні його об'єму першу добавку, що містить  $391 \text{ мкг}$   $K^+$  та виконують вимірювання потенціалу проби з добавкою 1;
- повторюють вимірювання потенціалів, поетапно збільшуючи кількість аналогічних добавок  $K^+$  (до п'яти добавок).

10 За одержаним значенням потенціалів  $K^+$ -іонселективного електрода у модельних розчинах 2, 3 виконують математичну обробку результатів вимірювання.

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

15 За результатами досліджень, наведеними в прикладі 1, встановлено, що відносна похибка вимірювання концентрації калію не перевищує заданих винаходом меж (до  $\pm 20 \% K^+$ ) у діапазоні концентрацій калію від  $0,391$  до  $3910 \text{ мкг/см}^3$ .

Таблиця 2

Параметри та похибки вимірювань калію у модельних розчинах

Задана концентрація		Результати вимірювань						
		Режим	Потенціал, мВ	Добавка		Виміряна концентрація		Відносна похибка
				Концентрація КСІ, моль/дм <sup>3</sup>	Маса К <sup>+</sup> , мкг			
КСІ моль/дм <sup>3</sup>	К <sup>+</sup> мкг/см <sup>3</sup>					КСІ моль/дм <sup>3</sup>	К <sup>+</sup> мкг/см <sup>3</sup>	%
1·10 <sup>-4</sup>	3,91	Проба	+850,0			1,027·10 <sup>-4</sup>	4,01	2,7
		Добавка 1	+892,1	10 <sup>-2</sup>	391			
		Добавка 2	+904,7	10 <sup>-2</sup>	391			
1·10 <sup>-3</sup>	39,1	Проба	+937,0			1,052·10 <sup>-3</sup>	41,12	5,2
		Добавка 1	+939,3	10 <sup>-2</sup>	391			
		Добавка 2	+943,3	10 <sup>-2</sup>	391			

20 Приклад 2. У пробі природної води визначали вміст  $K^+$  через потенціал  $K^+$ -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 электрофореза "КАПЕЛЬ". СПб.: ООО "Веда", 2006. - 212 с.). Результати вимірювань наведено в табл. 3.

25

Таблиця 3

Порівняння результатів вимірювання концентрації калію 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	$K^+$	5,74	5,90	5,81	5,82
Пропонований спосіб прямої хронопотенціометрії		5,60	5,68	5,78	5,69

За прикладом 2 встановлено співпадіння результатів вимірювання концентрації  $K^+$  у зразках природної води, одержаних різними методами аналізу.

30 Запропонований спосіб визначення концентрації  $K^+$  через потенціал  $K^+$ -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 0,391 до 3910 мкг/см<sup>3</sup> з відносною похибкою вимірювання концентрації калію в заданому винаході інтервалі.

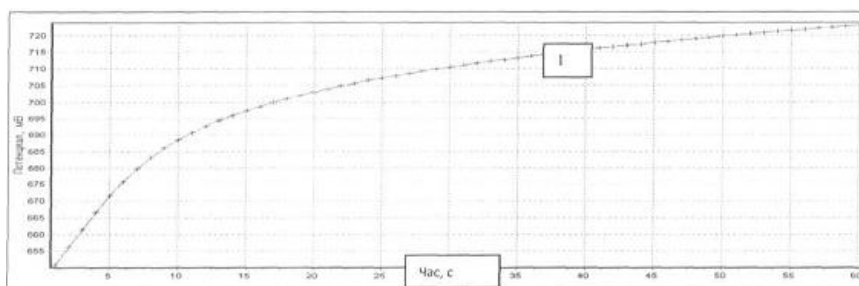
5

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

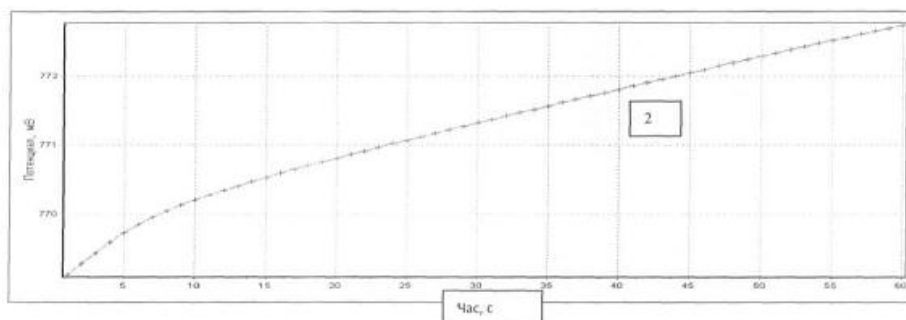
Спосіб визначення калію у водних розчинах через потенціал K<sup>+</sup>-іонселективного електрода у порівнянні з хлорсрібним електродом, який **відрізняється** тим, що вимірювання потенціалу виконують способом прямої хронопотенціометрії з частотою 4 кГц, за методом багаторазових

10

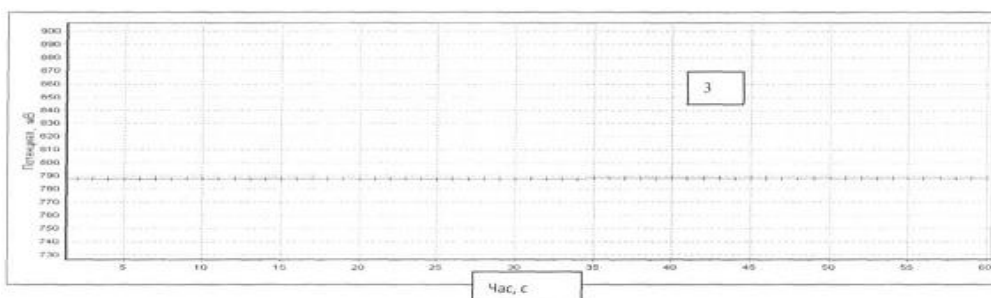
добавок в інтервалі зростання і стабілізації потенціалу від +800 до +1050 мВ.



фіг. 1



фіг. 2



фіг. 3

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

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