



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **94646**

(13) **U**

(51) МПК

**G01N 27/06** (2006.01)

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2014 05801**

(22) Дата подання заявки: **29.05.2014**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на корисну  
модель: **25.11.2014**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **25.11.2014, Бюл.№ 22**

(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, 03041 (UA)**

## (54) ІМПУЛЬСНИЙ ХРОНОПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

### (57) Реферат:

Імпульсний хронопотенціометричний спосіб визначення ртуті у водних розчинах включає електроконцентрування металів на електроді з наступною їх інверсією при позитивному потенціалі відносно хлорсрібного електрода. Вимірювання виконують імпульсною хронопотенціометрією у пробах після їх упарювання. Додають 18-Краун-6 у об'ємному співвідношенні 50:1 при 100 °С до стану "вологих солей" на фоні 2М НСІ з добавкою 0,2М KI+Na<sub>2</sub>ЭДТА+IN Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на твердому золотому електроді та при послідовно заданих електрохімічних параметрах накопичення та інверсії ртуті.

**UA 94646 U**



Корисна модель належить до галузі хімії, зокрема до аналітичної хімії водних систем і спрямований на розробку засобів електрохімічного контролю параметрів природних і техногенних водних об'єктів навколишнього середовища за вмістом важких металів та їх поліелементного фоновому моніторингу.

За діючими нормативами вміст ртуті у воді джерел централізованого водопостачання регламентується від  $0,5 \text{ мкг/дм}^3$  до  $2 \text{ мкг/дм}^3$  і у цьому діапазоні їх концентрацію 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, N400. - Реєстр. 1 липня 2010 р. за N 452/17747).

Відомий аналог є спосіб визначення мікроконцентрації меркурію (II) у воді, який полягає у створенні забарвленого комплексу іонів меркурію (II) з кармоазином на поверхні тканинного зразка з білої бавовни у присутності оцтово-ацетатної буферної суміші з рН 6-7 та диметилсульфоксиду (Патент України на корисну модель № 50737, G01N 21/77 / О. М. Чеботарьов, І. С. Ефімова. - Опубл. 25. 06. 2010, бюл. № 12), суттєвим недоліком якого є значна похибка вимірювання внаслідок порівняння забарвлення зразків з колірною тест-шкалою.

Відомий аналог є спосіб визначення ртуті (Деклараційний патент України на корисну модель № 4328, G01N 1/28, G01N 30/00 / Д. В. Большой, О. Г. Пихтеева. - Опубл. 17. 01. 2005, бюл. № 1), який полягає у концентруванні іонів ртуті дією двохлористого олова в диметилсульфоксиді з наступною кількісною реєстрацією атомно-абсорбційним методом. Недоліками такого способу є підвищена небезпека стадії концентрування іонів ртуті внаслідок токсичності реагентів та продуктів реакції і на стадії визначення у газоподібному розчині.

Для кількісного визначення вмісту ртуті у розчинах застосовують також полярографічні вимірювання з ртутним, графітовим або платиновим електродами (Я. Долежал, Й. Мусил Полярографический анализ минерального сырья. - М.: Москва, 1980. - С. 189-190; Аналитическая химия ртути /В.П. Гладышев, С.А. Левицкая, Л.М. Филиппова. - М.: Наука, 1974. - С. 97-100; 152-153). При цьому один із відомих способів вимірювання Hg, що використовували на практиці, полягає у одержанні полярографічної кривої з максимумом значення струму при - 0,8В відносно насиченого каломельного електроду на фоні  $0,05\text{M KI} + 0,17\text{M CH}_3\text{COONa}$  (рН 7,5-9). В методиці вказують на середнє відносне відхилення результатів в межах 7 % і чутливість методу на рівні  $0,01 \text{ мкг/см}^3$ . Недоліками цього способу є підвищена небезпека і складність стадії пробопідготовки розчину, що містить іони ртуті, необхідність маскуванню або видалення ряду іонів, які заважають полярографуванню ртуті (Sb, As, Fe, Cu тощо), недостатня чутливість способу вимірювання для аналізу природних вод.

Найбільш близьким аналогом до корисної моделі є національний стандарт Російської Федерації (ГОСТ Р 52180-2003 "Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии". - М. ИПК Изд-во стандартов. - 2004). Стандарт встановлює спосіб визначення концентрації ряду елементів з використанням інверсійної вольтамперометрії у питній та мінеральній воді, воді поверхневих та підземних джерел у тому числі з масовими концентраціями ртуті від  $0,00005$  до  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ .

Недоліком найближчого аналога є неможливість точного визначення у водних розчинах масової концентрації іонів ртуті більше  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ; висока відносна похибка вимірювання: 30 % для інтервалу  $0,00005$ - $0,0001 \text{ мг/дм}^3$  Hg у розчині; 25 % для  $0,0001$ - $0,001 \text{ мг/дм}^3$ ; 20 % для  $0,001$  до  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ; відносна складність приготування та підготовки до роботи індикаторних електродів - Au-УЭ in situ (золото-вуглецевовмісний електрод з режимом його формування в процесі сумісного електролізу модифікуючого елемента (золота) та елемента, що визначається) або ТМГЭ-Au (III) (імпрегнований золотом графітовмісний електрод); необхідність маскувати іони заліза під час вимірювання, оскільки пробопідготовка цього не забезпечує (Инверсионно-вольтамперометрическое измерение концентрации ионов ртути в воде. Методические указания. МУК 4.1.1512-03 //Разработаны Федеральным центром Госсанэпиднадзора Минздрава России (В.Б. Скачков, Н.С. Ластенко) и НПП "Техноаналит" (Ю.А. Иванов, Л.А. Хустенко, Б.Ф. Назаров, А.В. Заичко, Е.Е. Иванова, Г.Н. Носова, Т.П. Толмачева). - Утверждены 29.06.2003 и введены в действие 30.06.2003 Гл. гос. сан. врачом Российской Федерации.- [Електр. ресурс] - Режим доступа: [www.bestpravo.ru/rossijskoje/hm.../z3w.htm](http://www.bestpravo.ru/rossijskoje/hm.../z3w.htm)).

В основу корисної моделі поставлена задача створити імпульсний хронопотенціометричний спосіб визначення масової концентрації ртуті у воді (пробах води різного природного походження) в інтервалі від  $0,1 \text{ мг/дм}^3$  до  $0,0001 \text{ мг/дм}^3$  ( $100$ - $0,1 \text{ мкг/дм}^3$ ), що відповідає регламентованим концентраціям за вмістом Hg для джерел води:

< 0,0002-0,0005 мг/дм<sup>3</sup> за ДСТУ 4808:2007 "Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання". - Київ: Держспоживстандарт України, 2007;

5 < 0,0005 мг/дм<sup>3</sup> за ДСанПіН 2.2.4-171-10. Державні санітарні норми та правила " Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" / Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України від 12. 05. 2010, № 400. - Реєстр. 1 липня 2010 р. за № 452/17747;

10 0,006 мг/дм<sup>3</sup> за рекомендаціями ВООЗ для питної води (Guidelines for Drinking-Water Quality. Vol. 1 Recommendations. - Geneva: World Health Organization, 1993. 188 p.; Vol. 2 Health criteria and other supporting information, 1996. - 973 p.; Vol. 3 Surveillance and control of community supplies, 1997. - 238 p.);

0,001 мг/дм<sup>3</sup> за директивою Ради ЄС для питної води (Директива 98/ 83/ ЄС "Про якість води, призначеної для споживання людиною" від 3 листопада 1998 р. /Official Journal of the European Communities. - 1998. - 54 с.);

15 0,002 мг/дм<sup>3</sup> за нормативами США для питної води (USEPA): EPA. Safe Drinking Water Is In Our Hands. Existing Standards and Future Priorities. - 15 p.;

< 1 мг/дм<sup>3</sup> у поверхневих водах суші (Sparks Donald L. Environmental Soil Chemistry. - New York: Acad. Press, 1995. - 467 p.).

20 Поставлена задача вирішується тим, що концентрацію іонів ртуті у воді вимірюють імпульсною хронопотенціометрією після відповідної пробопідготовки (мінералізації органічних речовин шляхом упарювання проби води або водного розчину з додаванням 18-Краун-6 у об'ємному співвідношенні 50:1 при 100 °С до стану "вологих солей", з наступним їх розчиненням у 2М НСІ) з подальшим встановленням концентрації металу за методом добавок на твердому золотому електроді з допоміжним хлор срібним електродом при заданих електрохімічних параметрах інверсії іонів з патентом України (№ 104062, G01N 27/48 /Суровцев І.В., Копілевич В.А., Галімова В.М., Мартинов І.А., Бабак О.В. - Опубл. 25.12.2013, бюл. № 24).

При цьому порядок виконання вимірювання масової концентрації ртуті (II) у підготовленому розчині наступний:

30 аналізують контрольний (фоновий) розчин - мінералізатор бідистильованої води, розчинений у 2М НСІ+0,2М КІ + Na<sub>2</sub>ЕДТА + ІN Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та визначають час інверсії τ<sub>ф</sub>;

аналізують пробу, підготовлений розчин для дослідження + 0,2М КІ + Na<sub>2</sub>ЕДТА + ІN Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, та визначають час інверсії проби τ<sub>п</sub>;

у пробу вносять добавку стандартного зразка іонів Hg<sup>2+</sup> (одну або декілька добавок) та визначають час інверсії проби з добавкою τ<sub>д</sub>.

35 За одержаними значеннями часу інверсії фону, проби та проби з добавкою визначають концентрацію ртуті за формулою:

$$C = k \cdot m \cdot \frac{\tau_p - \tau_f}{\tau_d - \tau_p}$$

40 де С - концентрація Hg<sup>2+</sup> у г/дм<sup>3</sup>; k - коефіцієнт переведення значень концентрації розчину електролізера у відповідні значення концентрації проби води, 1/дм<sup>3</sup>; m - маса добавки стандартного зразка розчину іонів Hg<sup>2+</sup>, г.

Приклад 1. Визначення масової концентрації ртуті у модельних розчинах. Для цього готують модельні розчини з концентрацією Hg (II): 0,1; 0,01; 0,001 і 0,0001 мг/дм<sup>3</sup>, шляхом додавання у фоновий розчин 2М НСІ+0,2М КІ + Na<sub>2</sub>ЕДТА + 1N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та відповідного стандартного розчину солей ртуті (II).

45 Для виконання вимірювань проводять наступну підготовку електродів: вимірювальний електрод (золотий електрод) шліфують кальцієм карбонатом хімічно-осадженим, промивають бідистильованою водою, занурюють у розчин 1М соляної кислоти; порівняльний електрод (хлорсрібний електрод) заповнюють розчином 2М НСІ. Електроди занурюють у розчин електролізера, встановлений на магнітну мішалку. Проводять вимірювання концентрації Hg<sup>2+</sup> при таких параметрах: потенціал регенерації +0,350 В; час регенерації 120 с; діапазон визначення потенціалів концентрування від -0,600 до +0,200 В; значення опору у ланцюгу окислення 150 кОм; час концентрування залежить від очікуваної концентрації та знаходиться у діапазоні від 15 с до 210 с. В кожному зразку проводять концентрування Hg<sup>2+</sup> на вимірювальному електроді при -0,600 В впродовж 15-210 с, а потім виконують процес інверсії металу при потенціалах +0,180 ÷ +0,200 В, вимірюючи тривалість інверсії фону (τ<sub>ф</sub>) та проб (τ<sub>п</sub>) в секундах.

У кожену пробу вносять певну масу добавки ( $m$ ) стандартного зразка іонів  $Hg^{2+}$  та визначають час інверсії проби з добавкою ( $\tau_d$ ). Маса добавки ( $\tau$ ) стандартного зразка розчину іонів  $Hg^{2+}$  пропорційна концентрації елементу у модельному розчині.

- 5 За одержаним значенням часу інверсії фону, проби та проби з добавкою виконується обробка результатів вимірювання. У табл. 1 наведені результати вимірювання концентрації  $Hg^{2+}$ , абсолютні похибки та значення середньоквадратичного відхилення для п'яти вимірювань у модельних розчинах з концентрацією іонів ртуті 0,1; 0,01; 0,001 та 0,0001 мг/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 1

Похибки вимірювань концентрації  $Hg^{2+}$  у модельних розчинах

№ п/п, похибки вимірювань	Значення концентрації ртуті у модельному розчині, мг/дм <sup>3</sup>			
	0,1	0,01	0,001	0,0001
1	0,0877	0,01130	0,000802	0,0000767
2	0,0996	0,01069	0,000892	0,0000796
3	0,1085	0,01085	0,001120	0,0000769
4	0,1085	0,00799	0,001036	0,0000808
5	0,0876	0,01190	0,001305	0,0001030
Середнє значення вимірювань, мг/дм <sup>3</sup>	0,0984	0,01055	0,001031	0,0000834
Межа відносної похибки, %	±1,6	±5,5	±3,1	±16,6

- 10 За результатами досліджень, наведеними в прикладі 1, встановлено, що межа абсолютної похибки вимірювання концентрації  $Hg^{2+}$  (С) не перевищує  $\pm 0,3 \cdot C$ , а відносна похибка вимірювань в залежності від концентрації коливається від 1,6 до 16,6 %. Це свідчить, що імпульсний хронопотенціометричний спосіб визначення масової концентрації ртуті у водних розчинах може використовуватись у широкому діапазоні концентрацій  $Hg^{2+}$  від 0,0001 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> з високою точністю.

- 15 Приклад 2. У пробі води з крана водопроводу визначали вміст  $Hg^{2+}$  імпульсною хронопотенціометрією, як описано в Прикладі 1, та порівнювали з результатами аналізів, одержаними за методом атомно-абсорбційного аналізу (холодної пари) на аналізаторі "Юлія-5К" (Методичні вказівки "Визначення вмісту ртуті в об'єктах виробничого, навколишнього середовища і біологічних матеріалах". Наказ МОЗ України № 263, від 10.06.2005). Результати вимірювань наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Порівняння результатів вимірювання ртуті у воді різними методами

Методи аналізу	Результати вимірювання ртуті у воді, мг/дм <sup>3</sup>			
	проба 1	проба 2	проба 3	середнє значення
Атомно-абсорбційний аналіз	0,00075	0,00081	0,00073	0,00076
Імпульсна інверсійна хронопотенціометрія	0,0010	0,00103	0,00087	0,00096

- 25 За прикладом 2 встановлено достатній рівень співпадіння результатів вимірювання концентрації  $Hg^{2+}$  у зразках води, одержаних різними методами аналізу.

- Отже, розроблено імпульсний хронопотенціометричний спосіб визначення масової концентрації ртуті у пробах води різного природного походження в інтервалі від 0,1 мг/дм<sup>3</sup> до 0,0001 мг/дм<sup>3</sup> (10-0,1 мкг/дм<sup>3</sup>), що відповідає регламентованим концентраціям за вмістом Hg для фонових моніторингу водних об'єктів.

30

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- Імпульсний хронопотенціометричний спосіб визначення ртуті у водних розчинах, що полягає у електроконцентруванні металів на електроді з наступною їх інверсією при позитивному потенціалі відносно хлорсрібного електрода, який **відрізняється** тим, що вимірювання виконують імпульсною хронопотенціометрією у пробах після їх упарювання з додаванням 18-Краун-6 у об'ємному співвідношенні 50:1 при 100 °С до стану "вологих солей" на фоні 2М HCl з

35

добавкою 0,2М KI+Na<sub>2</sub>ЭДТА+IN Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на твердому золотому електроді та при послідовно заданих електрохімічних параметрах накопичення та інверсії ртуті.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

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

---

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