



УКРАЇНА

(19) UA (11) 77482 (13) C2
(51) МПК (2006)
G01N 27/26
G01N 27/42
G01N 27/40

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) ІНВЕРСІЙНИЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНИЙ СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ТАЛІЮ У ВОДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

1

(21) 20040706279
(22) 28.07.2004
(24) 15.12.2006
(46) 15.12.2006, Бюл. № 12, 2006 р.
(72) Козіна Світлана Олександрівна
(73) ІНСТИТУТ КОЛОЇДНОЇ ХІМІЇ ТА ХІМІЇ ВОДИ
ІМ. А.В.ДУМАНСЬКОГО НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕ-
МІЇ НАУК УКРАЇНИ
(56) SU 1709196, 30.01.1992
US 5391270, 21.02.1995
Коренман И.М. Аналитическая химия таллия. - М.:
Издательство Академии Наук СССР, 1960. - С. 70 -
71.
Шевченко Л.В. и др. Определение таллия в приро-
дных водах методом инверсионной вольтампер-
метрии с предварительным концентрированием
соосаждением // Журнал аналитической химии. -
1977. - Т. 32, Выпуск 7. - С. 1448 - 1450.
Козина С.А. Инверсионная вольтамперометрия
таллия на ртутном пленочном электроде // Жур-

2

нал аналитической химии. - 2003. - Т.58, № 10. - С.
1067 - 1071.

(57) Інверсійний вольтамперометричний спосіб
визначення талію, що включає обробку аналізова-
ної проби сірчаною кислотою сіллю, її нагрівання, одер-
жання осаду, відділення останнього на фільтрі,
його розчинення з одержанням фільтрату й елект-
роліз фільтрату з наступним зніманням вольтам-
перограми, за величиною піку якої визначають
вміст талію, який **відрізняється** тим, що як сірча-
нокислу сіть використовують сульфат марганцю(II)
у кількості $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/дм³, обробку проби
ведуть у присутності персульфату калію в кількості
 $2 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ моль/дм³ при рН = 2,5-4,5 не менш 1
години, нагрівання проби здійснюють до одержан-
ня осаду і розчинення останнього здійснюють роз-
чином сірчаною кислотою гідрозину з концентрацією
0,5 – 1,2 моль/дм³.

Винахід відноситься до області дослідження
матеріалів шляхом визначення їхніх фізичних вла-
стивостей, зокрема, до аналізу за допомогою
електрохімічних засобів, і може бути використаний
для виміру кількості талію методом інверсійної
вольтамперометрії (ІВА) у водних середовищах.

Підвищений інтерес до проблеми визначення
талію в об'єктах навколишнього середовища вик-
ликаний надзвичайною токсичністю цього елемен-
ту. Значення ПДК дорівнює 0,1 мкг/дм³ [Сан ПИН
N4630-88] [1].

Відомий спосіб визначення талію в золі, ґрунті
і річкових водах методом диференційної
імпульсної полярографії [Taher Mohammad Alt, Puri
Swati, Gupta M.K., Puri Bal Krishan // Indian J. Chem.
A- 1997- V.36, N 10. P.913-916.] [2]. Спосіб [2]
полягає в наступному. Для концентрування талію в
пробу води, що аналізується, вводять 2-нітросо-1
нафтол -4 - сульфонову кислоту і хлорид тетраде-

цилдиметилбензил амонію, що з талієм утворюють
комплекс. Останній адсорбується на
мікрокристалічному нафталіні при рН=11. Потім
отриманий комплекс десорбують розчином 1
моль/дм³ HCl і визначають талій у розчині мето-
дом диференційної імпульсної полярографії. Ниж-
ня межа визначення талію (С_н) у розчині проби 0,2
мкг/дм³ (200 мкг/дм³).

Відомий спосіб [2] призначений для визначен-
ня досить великих кількостей талію і стає немож-
ливим його використання при визначенні слідових
кількостей талію.

Відомий інверсійний вольтамперометричний
спосіб визначення талію [Брайнина Х.З., Кива Н.К.
// Журн. аналит. хімії. - 1965. - Т.20, N 12. -С. 1306-
1311.] [3], у якому використовують відміну в роз-
чинностях гідроксидів талію(I) і талію(III) для його
накопичення у вигляді плівки на поверхні електро-
ду і її наступного відновлення. Спосіб полягає в

(13) C2

(11) 77482

(19) UA

наступному. У пробі води, що аналізується, поміщеної в електрохімічну комірку, створюють рН=10-11 аміачним або боратним буфером, занурюють графітовий електрод і проводять окиснення іонів талію(I) до гідроксида талію(III). Потім реєструють катодний струм електровідновлення цієї сполуки. Досягнута нижня межа визначення талію складає $1 \cdot 10^{-9}$ моль/дм³ (0,2 мкг/дм³). Визначенню не заважають Cd, In і Cu (якщо вміст міді відповідає співвідношенню Cu : Tl $\leq 10^5$: 1).

Основним недоліком способу [3] є досить високе значення C_H , рівне 0,2 мкг/дм³ (ПДК_{ТГ} = 0,1 мкг/дм³).

Найбільш близьким аналогом до винаходу за технічною суттю і результатом, що досягається, є інверсійний вольтамперометричний спосіб визначення талію у водних середовищах [Шевченко Л.В., Портретний В.П., Чуйко В.Т.// Журн. аналит. хімії. - 1977. - Т. 32, N 7- С. 1448-1450.] [4].

Суть способу полягає в наступному.

До пробі аналізованої води (100 см³) додають $(1,5-2) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ MgSO₄ і невеликий надлишок бромної води для окиснення талію (I). Розчин нагрівають до 30-40 °С, охолоджують і осаджують 5-10 % від загальної кількості магнію додаванням 1 моль/дм³ розчину NaOH. Осад відокремлюють центрифугуванням. Промитий водою осад розчиняють у 5 моль/дм³ HCl (1-2 краплі), додають 5-10 мг аскорбінової кислоти для відновлення талію(III) і розчиненого кисню. Розчин переносять в комірку і піддають електролізу на ртутному графітовому електроді при потенціалі 1,1 В (щодо насиченого каломельного електроду) у розчині, що постійно перемішується. Потім знімають анодну вольтамперограму розчинення талію. Визначенню не заважають Ni, Cr, V, Ti, Pb, Cu, In і 10-кратна кількість кадмію. Досягнута нижня межа визначення талію складає 0,01 мкг/дм³.

Реалізація відомого способу визначення талію [4] не забезпечує досягнення значення 0,01 мкг/дм³ талію в присутності кількості кадмію, що перевищує 10-кратний надлишок. У цьому випадку відомий спосіб [4] вимагає попереднього зниження кількості кадмію в аналізованій пробі води.

Таким чином, основним недоліком способу [4] є невисока селективність визначення талію в присутності надлишку кадмію і, крім того, для відділення осаду талію необхідна високошвидкісна центрифуга, що ускладнює спосіб визначення талію.

Задачею, на вирішення якої спрямований винахід, є підвищення селективності способу визначення талію при досягненні нижньої межі визначення, рівної 0,01 мкг/дм³ у водному середовищі, а також спрощення способу визначення талію.

Це досягається тим, що в інверсійному вольтамперометричному способі визначення талію у водному середовищі, що включає обробку аналізованої пробі сірчаною кислотою сіллю, підкислення пробі і її нагрівання з одержанням осаду, відділення останнього на фільтрі, його розчинення з одержанням фільтрату й електроліз фільтрату з наступним зніманням вольтамперограми, за величиною піку якої визначають вміст талію, відповідно до винаходу, як сірчаної кислоти

сіль використовують сульфат марганцю (II) у кількості $2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/дм³, обробку пробі ведуть у присутності персульфату калію в кількості $2 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ моль/дм³ при рН 2,5-4,5 не менш 1 години, нагрівання пробі здійснюють до одержання осаду і розчинення останнього проводять розчином сірчаної кислоти гідрозину з концентрацією 0,5-1,2 моль/дм³.

Порівняльний аналіз рішення, що заявляється, з найбільш близьким аналогом [4] показує наявність у ньому суттєвих ознак, що відрізняють його від способу [4], що дозволяє зробити висновок про відповідність технічного рішення, що заявляється, критерію "новизна".

При обробці пробі сульфатом марганцю (II) у присутності окиснювача в кислому середовищі відбувається, як ми вважаємо, одночасне окиснення усіх форм талію до Tl (III) і Mn (II) до Mn (IV), що забезпечує при наступному нагріванні співосадження гідроксидів Tl (III) і Mn (IV). При цьому надлишок гідроксиду Mn (IV) спрацьовує як колектор талію, який практично цілком переходить в осад, а елементи, що заважають, (Cu, Pb, Ni і ін., навіть надлишок Cd $>> 10$) залишаються в розчині і видаляються, таким чином, забезпечуючи високу селективність визначення талію. Обробка отриманого осаду розчином сірчаної кислоти гідрозину приводить до розчинення останнього з одночасним відновленням Tl (III) до Tl (I), тобто до його злектроактивної форми, що дозволяє вимірювати кількість талію методом ІВА з нижньою межею визначення на рівні 0,01 мкг/дм³. Слід зазначити, що якість отриманого осаду гідроксидів талію(III) і марганцю(IV) дозволяє його легко і швидко відокремити без використання складного устаткування. Це приводить до спрощення процесу визначення талію.

Таким чином, сукупність суттєвих ознак способу, що заявляється, є необхідною і достатньою для досягнення забезпечуваного винаходом технічного результату - підвищення селективності визначення талію при збереженні низького значення нижньої межі визначення ($C_H=0,01$ мкг/дм³) і спрощення процесу.

Спосіб реалізується наступним чином.

До пробі аналізованої води 100 см³, що містить 0,01-20 мкг Tl/дм³, додають сульфат марганцю в кількості $(2 \cdot 10^{-3} - 10^{-2})$ моль/дм³ і створюють рН середовища, рівне 2,5-4,5. Потім у пробу додають персульфат калію в кількості $2 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$ моль/дм³ і витримують пробу не менш години. Отриманий розчин нагрівають протягом часу, що забезпечує одержання рясного темно-коричневого осаду. Систему охолоджують до кімнатної температури і відокремлюють осад, наприклад, фільтруванням через пористий скляний фільтр. Промитий водою осад, що містить гідроксид Tl (III), обробляють розчином сірчаної кислоти гідрозину з концентрацією 0,5-1,2 моль/дм³. Відбувається розчинення осаду з одночасним відновленням Tl (III) до Tl (I). Розчин переносять в електролітичну комірку і піддають електролізу на ртутному плівковому електроді при потенціалі - 0,8 В (відносно хлоридсрібного електроду), потім знімають анодну вольтамперограму розчинення талію від - 0,8 до - 0,2 В. Пік талію спостерігають

при потенціалі - 0,58 В (відносно хлоридсрібного електроду). Вміст талію знаходять методом добавок [Бабко А.К., Пятницький І.В. Количественный анализ. - М.: Вища школа, 1962. - 508 с.] [5] за рівнянням

$$C_x = C_{ст} \cdot h / (h_1 - h_x) \cdot 1/10, \text{ (мкг/дм}^3\text{)}, (1)$$

де C_x - концентрація талію в аналізованій пробі, мкг/дм³;

$C_{ст}$ - концентрація добавки стандартного розчину, мкг/дм³;

h - висота піка талію в аналізованій пробі, мм;

h_1 - висота піка талію після введення добавки стандартного розчину, мм;

1/10 - коефіцієнт концентрування.

Нижня межа визначення талію складає 0,01 мкг/дм³. Визначенню не заважають Pb, Cu, Ni, Cd (навіть у надлишку, що перевищує 10-кратний у порівнянні із вмістом талію) і інші метали.

Характеристика реагентів і приладу

- талій (I), - TI (I) / 1,00 мг/см³ - ДСЗУ 022, 59-96.

- кадмій (II), - Cd (II) / 1,00 мг/см³ - ДСЗУ 022, 42-96.

- мідь (II), - Cu(II) / 0,10 мг/см³ - ДСЗУ 022, 2-96.

- свинець (II), - Pb (II) / 0,10 мг/см³ - ДСЗУ 022, 53-96.

- марганець (II), сульфат - ДСТ 435- 67 "ч.д.а".

- калію персульфат - ДСТ 4146- 74 "ч.д.а".

- нікель (II), сульфат - ДСТ 4465- 74 "ч.д.а".

- сірчана кислота - ДСТ 4204- 66 "х.ч".

- гідрозин сірчаноокислий - ДСТ 5841- 74 "ч.д.а".

- вода бідистильована, отримана в скляному приладі без гумових з'єднань у присутності КМп04.

- полярограф універсальний ПУ-1 із трьохелектродною електролітичною коміркою (робочий електрод - ртутний плівковий, електрод порівняння - хлоридсрібний, допоміжний електрод - платиновий).

Приклади виконання за винаходом

Приклад 1. Визначення талію у модельному розчині, що містить 0,01 мкг TI (I)/дм³.

Готують модельний розчин на бідистильованій воді шляхом введення перерахованих нижче металів у кількостях, що забезпечують зазначену концентрацію кожного металу: TI (I) - 0,01 мкг /дм³; Cu (II) - 3 мкг/дм³; Pb (II) - 2 мкг/дм³; Ni (II) - 1 мкг/дм³ і Cd (II) - 0,2 мкг/дм³. Беруть 100 см³ модельного розчину, додають 2,5 см³ 0,2 моль/дм³ розчину сульфату марганцю(II) для одержання концентрації 5·10⁻³ моль/дм³ в об'ємі пробі і створюють рН=3,5 (додаючи одномолярний розчин сірчаної кислоти). Потім в аналізований розчин додають персульфат калію в кількості 1,35 г, що забезпечує концентрацію 5·10⁻² моль/дм³, і витримують пробу 1 годину. Розчин нагрівають до одержання осаду, охолоджують до кімнатної температури і відокремлюють осад фільтруванням через пористий скляний фільтр. Осад промивають водою, обробляють розчином сірчаноокислого гідрозину з концентрацією 0,9 моль/дм³ і одержують розчин, що містить TI (I), який переносять в електролітичну комірку, додають фоновий розчин на основі аскорбінової кислоти 0,06 моль/дм³ до об'єму 10 см³, вводять іони Hg(II) 5·10⁻⁵ моль/дм³ і проводять електроліз на ртутному плівковому

електроді при потенціалі - 0,8 В (відносно хлоридсрібного електроду) при перемішуванні розчину. Потім знімають анодну вольтамперограму розчинення талію. Одержують пік талію, висота якого $h=37$ мм. Потім в осередок вносять добавку стандартного розчину талію (I) ($C_{ст}=0,01$ мкг/дм³), знову проводять електроліз в ідентичних умовах, записують нову вольтамперограму, на якій висота піка h_1 відповідає вихідній пробі з добавкою стандартного розчину і дорівнює 41 мм. Розрахунок концентрації талію в аналізованій пробі C_x , проводять за рівнянням (1).

Знайдена концентрація талію дорівнює (0,009±0,002) мкг TI (I)/дм³ ($n=5$; $P=0,95$), відносна помилка 22 %.

Приклад 2. Визначення талію в джерельній воді.

У джерельну воду об'ємом 100 см³ вводять 10,0 мкг TI (I) /дм³, 100 мкг Cd (II)/дм³, 3 мкг Cu (II)/дм³, 2 мкг РЬ(II), 1 мкг Ni (II)/дм³. Усі подальші процедури проводять аналогічно описаним у прикладі 1. Знайдене значення талію (I) в аналізованій пробі дорівнює (10,1±1,0) мкг/дм³ ($n=5$, $P = 0,95$), відносна похибка визначення складає 10 %.

Здійснення способу визначення талію при параметрах, що заявляються, дозволяє реалізувати умови повного осадження талію і відокремлення його від усіх металів-домішок, що заважають, а також його переведення в розчин у вигляді електроактивної форми TI (I), що забезпечує селективне визначення талію з нижньою межею визначення $C_H=0,01$ мкг/дм³ і відносною похибкою 20-25 % (див. таблицю, приклади 1 - 7).

При позамежному зменшенні кількості сульфату марганцю (1·10⁻³ моль/дм³) і персульфату калію (1·10⁻² моль/дм) в аналізованій пробі не досягається повнота осадження талію і, як наслідок, неможливість досягнення нижньої межі визначення ($C_H=0,01$ мкг/дм³) талію (див. таблицю, приклад 8).

Позамежне збільшення в аналізованій пробі кількості сульфату марганцю (1·10⁻¹ моль/дм³) і персульфату калію (1,0 моль/дм³) приводить до збільшення залишкових струмів у процесі знімання вольтамперограм і істотному збільшенню відносної похибки визначення (50 %) (див. таблицю, приклад 9).

При позамежному зменшенні кількості сірчаноокислого гідрозину (0,4 моль/дм³), навіть при збереженні мінімальних кількостей солей MnSO₄ і K₂S₂O₈, не забезпечуються умови повного переходу в розчин TI (I), що не дозволяє визначити талій на рівні 0,01 мкг/дм³ (див. таблицю, приклад 12).

Надлишкова кількість сірчаноокислого гідрозину, наприклад, до 1,3 моль/дм³, є недоцільним, тому що межа виявлення TI (I) досягається, але при цьому зростає відносна похибка визначення (38 %) (див. таблицю, приклад 13).

Істотним моментом способу, що заявляється, є значення рН середовища (рН=2,5-4,4), що в сукупності з іншими умовами забезпечує повноту виділення TI (III) в осад.

При позамежному зниженні значення рН (наприклад, до рН=2,2) не забезпечується повнота

осадження гідроксиду талію (III), не досягається нижня межа визначення ($0,01 \text{ мкг/дм}^3$) (див. таблицю, приклад 10). Проведення осадження при рН середовища заявля вище (наприклад, рН=4,7) приводить до захоплення в осад супутніх металів-домішок і неможливості селективного визначення талію на рівні $0,01 \text{ мкг/дм}^3$ (див. таблицю, приклад 11).

Також важливим моментом визначення талію є тривалість процесу обробки проби солями MnSO_4 і $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, що складає не менш години, яка забезпечує одночасно повноту окиснення усіх форм талію в ТІ (III) і марганцю (П) у Мп (IV) і органічних компонентів, що заважають, до CO_2 . Отже, після проведення такої обробки свіжовідібраної, відфільтрованої і підкисленої проби води протягом оптимально 1-4 годин відбувається руйнування органічних комплексів і не потрібна трудомістка і тривала процедура "мок-

рого" обзолення проби.

Переваги запропонованого способу визначення талію у водному середовищі, в порівнянні з відомим способом [4], наступні:

1. Реалізація запропонованого способу забезпечує високу селективність визначення талію (не заважають $\text{Cd} \gg 10$, а також Pb, Cu, Ni і ін. при досягненні нижньої межі визначення талію ($0,01 \text{ мкг/дм}^3$)).

2. Запропонований спосіб визначення талію є менш трудомістким і тривалим за рахунок заявляється прийому концентрування, що заявляється, (співосадженням) і відсутності процедури "мокрого" обзолення проби.

3. Запропонований спосіб не вимагає додаткового устаткування, наприклад, центрифуги для відділення осаду, що містить талій, що спрощує процес визначення.

Таблиця

Умови обробки проби аналізованої води					Показники	
№ п/п	$\text{CMnSO}_4, \text{ моль/дм}^3$	$\text{CK}_2\text{S}_2\text{O}_8, \text{ моль/дм}^3$	рН, середовища	$\text{CH}_2\text{N-NH}_2\text{-H}_2\text{SO}_4, \text{ моль/дм}^3$	$\text{Cn}^*, \text{ мкг/дм}^3$	$\sigma^{**}, \%$
За винаходом						
1	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	3,5	0,5	0,01	23
2	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	3,5	0,9	0,01	22
3	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-1}$	3,5	1,2	0,01	20
4	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	3,5	0,9	0,01	20
5	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-1}$	3,5	1,2	0,01	20
6	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	2,5	0,9	0,01	23
7	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	4,5	0,9	0,01	25
Поза межні значення						
8	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	3,5	0,5	не опред.	-
9	$1 \cdot 10^{-1}$	1,0	3,5	1,2	0,01	50
10	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	2,2	0,9	не опред.	-
11	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	4,7	0,9	не опред.	-
12	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$	3,5	0,4	не опред.	-
13	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	3,5	1,3	0,01	38

*) Нижня межа визначення талію (I), мкг/дм^3 ;

**) Відносна похибка, %.