



ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **100402** (13) **U**  
(51) МПК (2015.01)  
**G01N 27/00**

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2015 00683</b>	(72) Винахідник(и): <b>Федишин Орест Степанович (UA), Тимошук Світлана Василівна (UA), Тимошук Олександр Сергійович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>28.01.2015</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>27.07.2015</b>	(73) Власник(и): <b>ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА, вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000 (UA)</b>
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>27.07.2015, Бюл.№ 14</b>	

## (54) СПОСІБ КІНЕТИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФЕРУМУ (III)

### (57) Реферат:

Спосіб кінетичного визначення феруму (III), в якому до розчину фероїну додають аліквоту досліджуваного розчину, що містить ферум (III), створюють необхідну кислотність середовища за допомогою ацетатної буферної суміші та додають пероксимоносульфатну кислоту, початком реакції вважають момент вливання розчину пероксимоносульфатної кислоти до реакційної суміші. Також вимірюють потенціал системи, при цьому як індикаторний електрод використовують платиновий електрод, а як електрод порівняння - насичений аргентумхлоридний електрод.

UA 100402 U



Корисна модель належить до галузі аналітичної хімії і може використовуватися при визначенні феруму у модельних розчинах різного складу та реальних складних об'єктах, а саме у мінеральних та природних водах, ґрунтах, деталях електроніки, сплавах, відходах виробництва.

Відомий безреагентний спосіб визначення мікрокількостей феруму (III) у сульфосаліциловій кислоті, який полягає у селективному вилученні сульфосаліцилатних комплексів Fe(III) 3-(метиламоній)-пропілкремнезем при pH 5-8, елююванні комплексів 0,20 М нітратною кислотою і вимірюванні оптичної густини елюантів після додавання аміаку. Інтервал визначуваних кількостей феруму 1,7-20 мкг у наважці кислоти масою 0,5-0,6 г. Нижня межа визначуваного вмісту становить  $2,8 \times 10^{-4} \%$  [О. Лисенко, В. Зайцев, Н. Мірза Сорбційно-десорбційно-фотометричне визначення мікрокількостей феруму в сульфосаліциловій кислоті з використанням 3-(метиламоній)-пропілкремнезему // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. - Вип. 45. - 2007. - С. 27-28].

Недоліком даного способу є обмеженість визначення феруму лише в одному об'єкті - сульфосаліциловій кислоті.

Відомий спосіб спектрофотометричного визначення іонів Fe(III) з натрієвою сіллю 3,5-динітробензоїлгідразону піровиноградної кислоти та барвником астрафлосином FF з утворенням йонних асоціатів, придатних для спектрофотометричного визначення цих металів. Визначення проводять при pH 4,5. Спосіб апробовано під час визначення Fe(III) у питних водах, які є простими у виконанні і мають задовільні метрологічні характеристики [Сухарева Т.С., Сухарева О.Ю., Онисько М.Ю., Базель Я.Р. Спектрофотометричне визначення Al(III) та Fe(III) у питних водах // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. - № 1 (29) - 2013. - ст. 40-45].

Недоліком способу є використання важкодоступних реагентів - астрафлосин FF, 3,5-динітробензоїлгідразону піровиноградної кислоти.

Відомий спосіб диференційного спектрофотометричного визначення іонів Fe(III) та загальної концентрації заліза у дренажах та водах. Визначення обох можна реалізувати в одному розчині при різних довжинах хвиль, що значно знижує помилку аналітичної процедури. Спосіб заснований на вимірюванні оптичної густини ферум-сульфосаліцилатного комплексу, забарвленого в червоний колір, який утворений при низькому pH. Після додавання аміаку, що призводить до зростання pH, 5-сульфосаліцилова кислота утворює комплекс з усіма іонами феруму в розчині, забарвлений в жовтий колір. Довжини хвиль максимального поглинання світла становлять 500 і 425 нм, відповідно. [D.G. Karamanev, L.N. Nikolov, V. Mamatarkova Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions // Minerals Engineering. - 2002. - № 15- С. 341-346].

Недоліком способу є те, що при різних значеннях pH ферум утворює три різні комплексні аніони.

Найближчим аналогом є спосіб кінетичного визначення феруму, який використовують як каталізатор у реакції окиснення фероїну пероксимонсульфатною кислотою з фотометричною детекцією аналітичного сигналу [Гуменний М.І. Реакція окиснення фероїну та дифеніламіносальфонату пероксимонсульфатною кислотою та використання їх в аналізі: дис. канд. хім наук. - Львів, - 2007. - 155 с.]. Для дослідження каталітичної дії Fe(III) в реакції окиснення фероїну пероксимонсульфатною кислотою готують серію розчинів з концентрацією каталізатора від  $2,0 \times 10^{-6}$  до  $2,8 \times 10^{-6}$  М. Швидкість реакції визначають фотометрично, за допомогою спектрофотометра, методом тангенсів. Кінетичні криві будують у координатах  $\lg A/(A-A')$  від часу, де A, A' - оптична густина розчинів без та за наявності пероксимонсульфатної кислоти відповідно. Прямолінійна залежність зберігається в межах від  $3,0 \times 10^{-7}$  до  $1,0 \times 10^{-6}$  моль/л.

Проте спосіб не характеризується достатньою селективністю, оскільки у розчині можуть бути інші елементи, які проявляють каталітичні властивості, а також фотометрична детекція, придатна лише для кількісного визначення заліза і зовсім не придатна для дослідження каталітичних процесів у розчині.

В основу корисної моделі поставлено задачу удосконалити спосіб кінетичного визначення феруму (III) шляхом використання потенціометричної детекції, що дасть змогу підвищити чутливість та селективність способу і зробити розрахунок формального окисно-відновного потенціалу.

Поставлена задача вирішується тим, що до розчину фероїну додають аліквоту досліджуваного розчину, яка містить ферум (III), створюють необхідну кислотність середовища за допомогою ацетатної буферної суміші та додають пероксимонсульфатну кислоту. Початком реакції вважають момент вливання розчину пероксимонсульфатної кислоти, до реакційної суміші, при цьому алілітичний сигнал вимірюють потенціометрично з використанням

платинового електрода, як індикаторного електрода, та насиченого аргентумхлоридного електрода, як електрода порівняння. Кінетичні прямі будують у координатах функції Грана (1) від часу (фіг. 1).

$$G = 10^{\frac{E}{59}}, \quad (1)$$

5

де  $G$  - функція Грана,  $E$  - потенціал системи, мВ.

Концентрацію каталізатора визначають методом тангенсів. Для кожної прямої знаходять  $\tan \alpha$  та будують залежність тангенса кута нахилу прямих від концентрації каталізатора (фіг. 2).

10 Ферум - елемент, абсолютно необхідний для життя рослин, без заліза не утворюється хлорофілу. У ґрунтах залізо зустрічається у складі мінералів групи феросилікатів, у вигляді гідроксиди, окислів, простих солей, а також феро- і феріорганічних комплексних солей.

15 У результаті вивітрювання мінералів, що містять ферум, звільняється гідроксид феруму - малорухлива сполука, що випадає у вигляді аморфного гелю  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  та, що переходить при кристалізації в гетит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і гідроgetит  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . [Ґрунтознавство: підручник для сільськогосподарських вузів: допущено Головним управлінням вищої та середньої сільськогосподарської освіти Міністерства сільського господарства СРСР /Каурічева І.С., Гречина І.П. - М.: "Колос", 1969. - 542 с.]

20 Тільки у сильноокислому середовищі ( $\text{pH} < 3$ ) рухливість гідроксиду феруму збільшується і в ґрунтовому розчині з'являються іони заліза ( $\text{Fe}^{3+}$ ). У відновлювальних умовах окислений ферум переходить у сполуки  $\text{FeCO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{FeSO}_4$ , які доступні рослинам. Підвищена розчинність сполук феруму пригнічує рослини. На ґрунтах нейтральних і лужних з яскраво вираженими окислювальними умовами рослини можуть відчувати брак заліза, що зовні проявляється як хлороз.

25 Гідроксид заліза, так само як і гідроксид алюмінію, може утворювати з органічними кислотами рухомі форми комплексних сполук, здатних переміщатися по профілю ґрунту.

30 Ферум є життєво важливим елементом. В організмі людини, як і тварин, ферум присутній в усіх тканинах, проте найбільша його частина, приблизно три грами, зосереджена у кров'яних кільцях. Атоми феруму займають центральне положення в молекулах гемоглобіну, саме йому гемоглобін зобов'язаний своїм забарвленням і здатністю приєднувати та відщеплювати кисень. Ферум бере участь у процесі перенесення кисню від легенів до тканин організму. Добова потреба організму у Ферумі становить 15-20 мг. Загальна його кількість потрапляє в організм людини з рослинною їжею та м'ясом. При втраті крові потреба у ферумі перевищує кількість, яку людина отримує з їжею. Нестача феруму в організмі може привести до стану, який характеризується зменшенням кількості еритроцитів та гемоглобіну крові.

35 Внаслідок широкого розповсюдження феруму у виробництві, продуктах харчування, медичних препаратах, а також, зважаючи на біологічну активність цього елемента у рослинах та живих організмах, постає задача визначати його вміст як у сировині, так і у різних видах готової продукції.

40 Сьогодні відомо багато способів визначення заліза, але актуальним залишається розробка селективних, експресних і надійних способів із використанням широкодоступної апаратури.

45 Автори вперше використали потенціометричну детекцію сигналу у способі кінетичного визначення феруму (III) як каталізатора в реакції окиснення фероїну пероксимоносульфатною кислотою. Для одержання надійних результатів отримані значення потенціалів обробляли методом Грана. Фіг. 1 - Залежність функції  $G$  від часу для системи пероксимоносульфатна кислота-фероїн- $\text{Fe}(\text{Ш})$   $C(\text{Fe}(\text{III})) = 4,0 \times 10^{-7}$  М,  $\text{pH} = 4,8$ .

Фіг. 2. Залежність тангенса кута нахилу кінетичних прямих від концентрації  $\text{Fe}(\text{III})$  для потенціометричної детекції сигналу,  $C(\text{фероїну}) = 1,6 \times 10^{-5}$  М,  $C(\text{пероксимоносульфатної кислоти}) = 1,13 \times 10^{-3}$  М,  $\text{pH} = 4,8$ .

Спосіб можна проілюструвати таким прикладом.

50 У мірну колбу на 50,0 мл по черзі вливають 10,0 мл ацетатної буферної суміші ( $\text{pH} = 5,1$ ), 1,0 мл фероїну  $C = 8,0 \times 10^{-4}$  М, 0,6 мл о-фенантроліну  $C = 0,02$  М, 15 мл мінеральної води з вмістом феруму в  $2 \times 10^{-6}$ - $5 \times 10^{-5}$  М, 1,0 мл пероксимоносульфатної кислоти  $C = 0,05$  М. Швидкість реакції визначають потенціометрично, вимірюючи зміну електродного потенціалу платинового електрода відносно насиченого аргентумхлоридного електрода у часі упродовж 10 хв. Початком реакції вважають момент вливання розчину пероксимоносульфатної кислоти до реакційної суміші. Лінійна залежність зберігається в межах від  $2,0 \times 10^{-7}$  до  $1,8 \times 10^{-6}$  моль/л. Вміст заліза становить  $0,33 \pm 0,05$  мг/л.

Використання потенціометричного способу детекції аналітичного сигналу під час кінетичного визначення феруму (III) дає можливість розширити діапазон визначуваних концентрацій до цілого порядку та підвищити чутливість визначення до  $1,7 \times 10^{-7}$  М.

- 5 Наведені результати підтверджують отримання передбачуваного технічного результату.  
Метрологічні характеристики способу визначення феруму(III) наведено у таблиці.

Таблиця

Метрологічні характеристики кінетичного визначення Fe(III) за реакцією окислення фероїну ПМСК з потенціометричною детекцією сигналу;  $C_7\text{фероїну} = 1,6 \times 10^{-5}$  М,  $C(\text{ПМСК}) = 1,13 \times 10^{-3}$  М,  $pH = 4,8$

Межа лінійної залежності	Рівняння градуированого графіка	Дисперсія графіка, $S_D$	Коефіцієнт кореляції, R	Межа виявлення $C_n$ , моль/л
$2,0 \times 10^{-7}$ - $1,8 \times 10^{-6}$	$\lg \alpha = 7,9 \times 10^{-4} + 0,0012C$	$6,96 \times 10^{-5}$	0,9945	$1,7 \times 10^{-7}$

### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

10

Спосіб кінетичного визначення феруму (III), в якому до розчину фероїну додають аліквоту досліджуваного розчину, що містить ферум (III), створюють необхідну кислотність середовища за допомогою ацетатної буферної суміші та додають пероксимонсульфатну кислоту, початком реакції вважають момент вливання розчину пероксимонсульфатної кислоти до реакційної суміші, який **відрізняється** тим, що вимірюють потенціал системи, при цьому як індикаторний електрод використовують платиновий електрод, а як електрод порівняння - насичений аргентумхлоридний електрод.

15

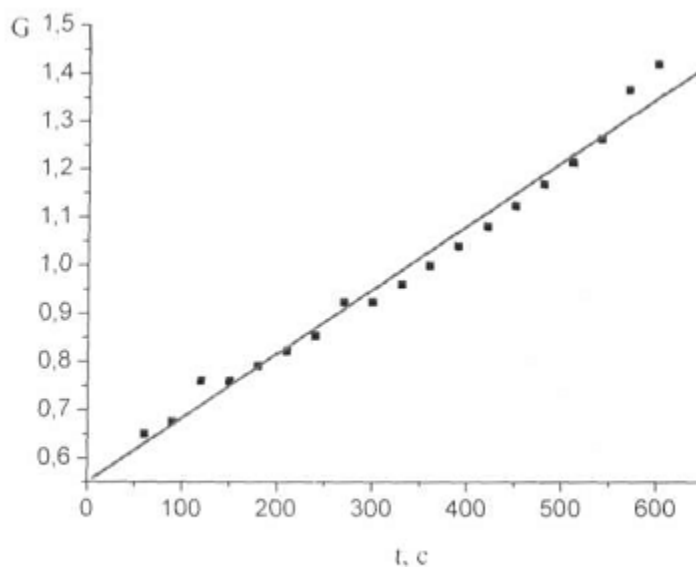


Fig. 1

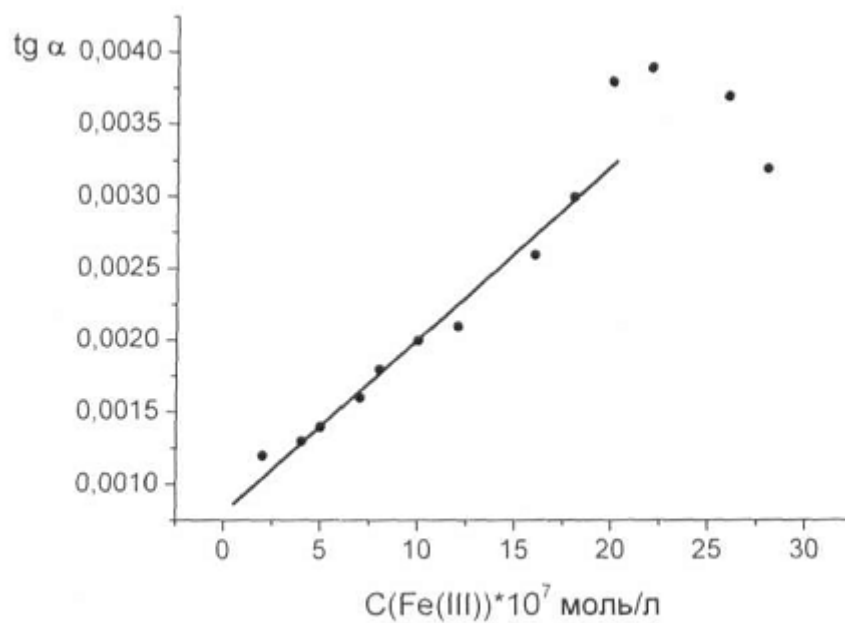


Fig. 2

---

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

---

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