



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 27/48 (2021.05); G01N 27/26 (2021.05)

(21)(22) Заявка: 2021100321, 11.01.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
11.01.2021

Дата регистрации:  
03.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.01.2021

(45) Опубликовано: 03.11.2021 Бюл. № 31

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО  
"Алтайский государственный университет",  
ЦРТПТУИС

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),  
Петухов Виктор Анатольевич (RU),  
Колесникова Татьяна Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Алтайский государственный  
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2338184 C1, 10.11.2008. RU

2693515 C1, 03.07.2019. Статья:

"ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЕ  
СЕНСОРЫ И СЕНСОРНАЯ СИСТЕМА  
НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДАМИ ЗОЛОТЫХ  
ЭЛЕКТРОДОВ ДЛЯ РАСПОЗНАВАНИЯ  
ЦИСТЕИНА", 2020, том 56. US 2007158211 A1,  
12.07.2007. CN 108548860 A, 18.09.2018. US  
8016998 B2, 13.09.2011.

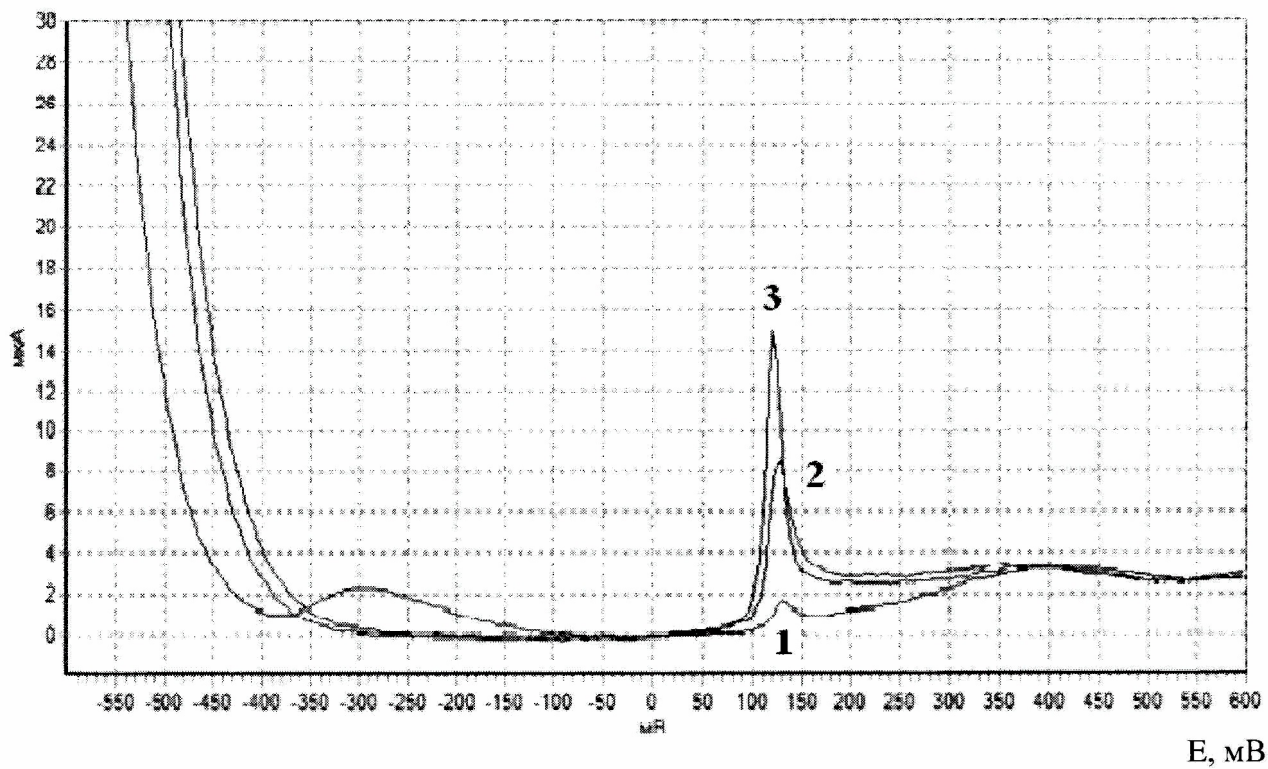
(54) Безопасный вольтамперометрический способ определения ионов мышьяка с помощью золотого электрода

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии ионов мышьяка и направлено на разработку вольтамперометрического способа определения ионов мышьяка в водных растворах. Изобретение предназначено для практического химического анализа ионов мышьяка в жидких образцах (природных поверхностных и сточных вод, технологических растворов и т.д.) и применения в экологических, медицинских и других лабораториях, выполняющих химико-аналитические определения ионов мышьяка. По предлагаемому способу в качестве рабочего электрода используют золотую проволоку. Задают отрицательный потенциал накопления арсина - 1000 мВ в течение 60-80 с и развертку

потенциала в анодном направлении со скоростью 60-100 мВ/с и регистрируют в режиме переменноточковой вольтамперометрии с помощью вольтамперометрического анализатора аналитический сигнал в виде пика с максимум предельного диффузионного тока окисления элементного мышьяка до его оксида при потенциалах +50...+200 мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода. Техническим результатом при реализации заявленного решения является использование золотого рабочего электрода, который обеспечивает удовлетворительный коэффициент чувствительности и не требует введения ионов золота в качестве коллектора. 4 ил.

I, мкА



Фиг.1

R U 2 7 5 8 9 7 5 C 1

R U 2 7 5 8 9 7 5 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*G01N 27/48 (2021.05); G01N 27/26 (2021.05)*(21)(22) Application: **2021100321**, **11.01.2021**(24) Effective date for property rights:  
**11.01.2021**Registration date:  
**03.11.2021**

Priority:

(22) Date of filing: **11.01.2021**(45) Date of publication: **03.11.2021** Bull. № 31

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO  
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",  
TSRTPTTUIS**

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasilevich (RU),  
Petukhov Viktor Anatolevich (RU),  
Kolesnikova Tatyana Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)**(54) **SAFE VOLTAMMETRIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF ARSENIC IONS USING A GOLD ELECTRODE**

(57) Abstract:

FIELD: analytical chemistry.

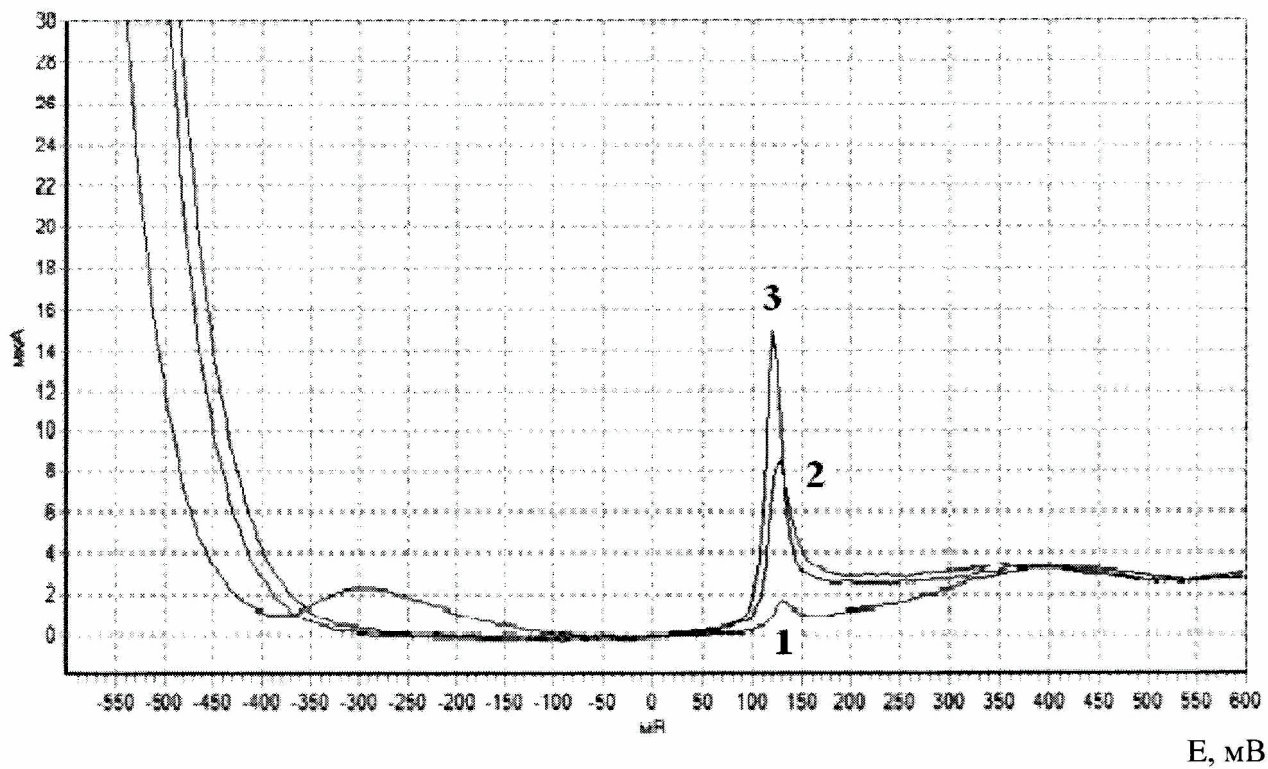
SUBSTANCE: invention relates to the field of analytical chemistry of arsenic ions and is aimed at developing a voltammetric method for determining arsenic ions in aqueous solutions. The invention is intended for the practical chemical analysis of arsenic ions in liquid samples (natural surface and waste waters, technological solutions, etc.) and use in environmental, medical and other laboratories performing chemical-analytical determination of arsenic ions. According to the proposed method, a gold wire is used as a working electrode. A negative potential of arsine accumulation is set - 1000 mV for 60-80 s and a potential sweep in

the anodic direction at a speed of 60-100 mV/s and an analytical signal is recorded in the mode of alternating-current voltammetry using a voltammetric analyzer, an analytical signal in the form of a peak with a maximum limiting diffusion current oxidation of elemental arsenic to its oxide at potentials +50...+200 mV relative to the silver chloride reference electrode and the auxiliary platinum electrode.

EFFECT: use of a gold working electrode, which provides a satisfactory response factor and does not require the introduction of gold ions as a collector.

1 cl, 4 dwg

I, мкА



Фиг.1

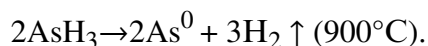
R U 2 7 5 8 9 7 5 C 1

R U 2 7 5 8 9 7 5 C 1

Изобретение относится к области аналитической химии ионов мышьяка и направлено на разработку вольтамперометрического способа определения ионов мышьяка в водных растворах.

Изобретение предназначено для практического химического анализа ионов мышьяка в жидких образцах (природных поверхностных и сточных вод, технологических растворов и т.д.) и применения в экологических, медицинских и других лабораториях, выполняющих химико-аналитические определения ионов мышьяка.

Наиболее близким по технической сущности (аналогом) служит гидридный метод восстановления ионных форм мышьяка щелочным раствором борогидрида натрия в хлороводородной кислоте с последующей атомизацией гидрида мышьяка до элементного мышьяка (0) и водорода по реакции



Температура атомизации гидрида определяется прочностью связи элемента с водородом и необходимым условием атомизации арсина выступает температура до  $1000^\circ\text{C}$ . Образующийся на стадии атомизации атомный пар  $\text{As}(0)$  поглощает излучение от монохроматического источника с длиной волны 193,7 нм, как правило лампы с полым катодом. Свет от источника направляется в аналитическую зону атомно-абсорбционного спектрометра, представляющую собой Т - образную оптическую кювету из кварца, индукционно нагретую до температуры около  $1000^\circ\text{C}$ .

[Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. В трех томах. Ч.П. - Спб.: «Профессионал». 2004, 2007. - С. 845-847 Новый справочник химика и технолога. Аналитическая химия. В трех томах. Ч.П. - Спб.: «Профессионал». 2004, 2007. - С. 845-847]

Основным фактором опасности служит высокая температура и выделяющийся газообразный водород, который удаляется из индукционной кварцевой печи потоком инертного газа - аргона, который в серийных спектрометрах выступает в качестве рабочего тела: дозировка восстановителя, управление механизмами открывания и закрывания реактора и других исполнительных механизмов. Если применяется графитовая кювета, то температура еще выше.

Предлагаемый способ не основан на высоких температурах, использует комнатную температуру и электролиз с накоплением гидрида мышьяка из кислого водного раствора (фигура 1). В качестве рабочего электрода используется штырьковый золотой электрод (тонкая проволока из Аи с содержанием 99,9% металла).

Наиболее близким по технической сущности (прототипом) выбран способ определения мышьяка в природных объектах [Электрохимический способ определения мышьяка в природных объектах. Темерев С.В. // Патент РФ RU 2269771 C1. Оpubл. 10.02.2006. Бюл. №4. - 7 с.], отличающийся тем, что для извлечения мышьяка в анализируемый раствор вводят микродобавки золота, сравнимые по содержанию с мышьяком, и накапливают аналит на поверхности графитового электрода при постоянном катодном потенциале - 0,4 В в течение 30 с, используя золото как коллектор арсина, а после стадии накопления регистрируют аналитический сигнал в виде пика катодного тока при потенциале -0,41 В в режиме квадратно-волновой вольтамперометрии, линейно зависимый от концентрации мышьяка в объеме аналитической пробы.

Преимущество предлагаемого способа состоит в использовании золотого рабочего электрода, который обеспечивает удовлетворительный коэффициент чувствительности 0,557 [мкг/мл] (фигура 2)

$I [\text{мкА}] = 15,1 + 0,557 C_{\text{As}} [\text{мкг/мл}]$  (коэффициент корреляции 0,983)

и не требует введения ионов золота в качестве коллектора (прототип). При восстановлении ионов мышьяка до арсина 3%-ным щелочным раствором борогидрида натрия образуется избыток водорода



$2\text{BH}_4^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{B}_2\text{H}_6 + 2\text{H} + \text{H}_2 \uparrow$ , который в предлагаемом способе удаляется из приэлектродной области во время накопления (потенциал электролиза  $E = -1000$  мВ относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения). В качестве вспомогательного противоиэлектрода использовали проволоочный платиновый электрод. В случае химического анализа низких концентраций предлагаемый способ предусматривает увеличение скорости развертки потенциала в анодном направлении (Фигура 3) и времени накопления (Фигура 4). Аналитический сигнал регистрировали в режиме переменного тока вольтамперометрии с помощью золотого рабочего электрода (средство измерений ЭКОТЕСТ ВА, Г. Москва) в виде пика с максимум предельного диффузионного тока окисления элементного мышьяка до его оксида при потенциалах  $+50 \dots +200$  мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

Пример.

В качестве модельных систем выбраны кислые водные растворы. В качестве фоновых - растворы хлороводородной кислоты (ХЧ) с добавками мышьяка(III). Приготовление серий рабочих растворов As(III) выполняли методом последовательного разбавления

ГСО мышьяка(III) с содержанием  $1000 \text{ мкг/см}^3$  (Эко-аналитика, Москва). При этом рабочие растворы готовили в мерных колбах, доводя до метки раствором децимолярной хлороводородной кислоты. В качестве восстановителя всех форм мышьяка использовали 3% ный щелочной раствор борогидрида натрия. Например 100 г раствора восстановителя готовили следующим образом: в 96 г бидистиллированной воды помещали в сосуд из полиэтилена, растворяли 1 г гидроксида натрия, затем добавляли 3 г борогидрида натрия. Серию модельных растворов готовили в пробирках объемом 15 мл с пробками. Серию модельных растворов равных объемов 10 мл и контрольный раствор объемом 10 мл помещали в пробирки и дозатором вносили по 200 мкл раствора восстановителя, закрывали пробками и перемешивали. Все окисленные формы мышьяка в пробирках с добавками ГСО восстанавливали до гидрида по реакции:



Через 15-20 минут регистрировали вольтамперограммы (фигуры 1-4) в переменноточном режиме с амплитудно-частотной модуляцией, рекомендуемой для твердых электродов фирмой - изготовителем (Москва).

Далее ацидокомплекс арсина восстанавливали на рабочем электроде из золота, накаливая при  $-1000$  мВ в течение 60 секунд, затем в анодном направлении разворачивали потенциал со скоростью  $80 \text{ мВ/с}$  и регистрировали аналитический сигнал окисления элементного мышьяка до его оксида в области  $+ (50 \dots 200) \text{ мВ}$ , пропорциональный концентрации As в растворе.

Типичная вольтамперограмма контрольного (пик 1, фигура 1) и растворов с мышьяком (пики 2, 3, фигура 1) представлена на фигуре 1.

В случае концентраций ионов мышьяка менее  $0,01 \text{ мкг/мл}$  способ предусматривает увеличение времени накопления арсина на рабочем электроде до 180 секунд (фигура

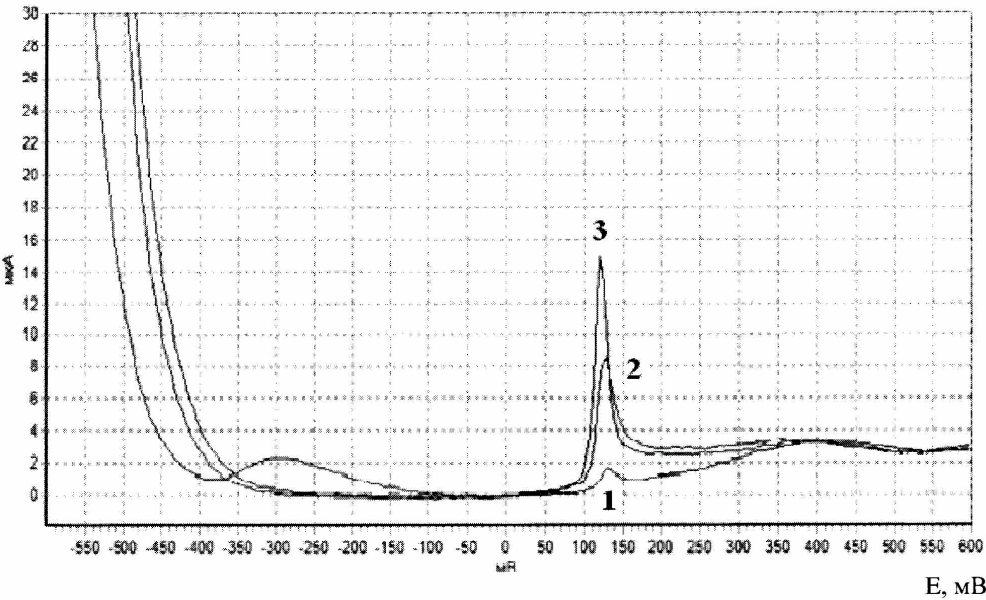
4) и увеличение скорости развертки анодного потенциала до 140 мВ/с (фигура 3). Для количественного прогноза величины аналитического сигнала выбран линейный участок графика (60-80 секунд, фигура 3).

(57) Формула изобретения

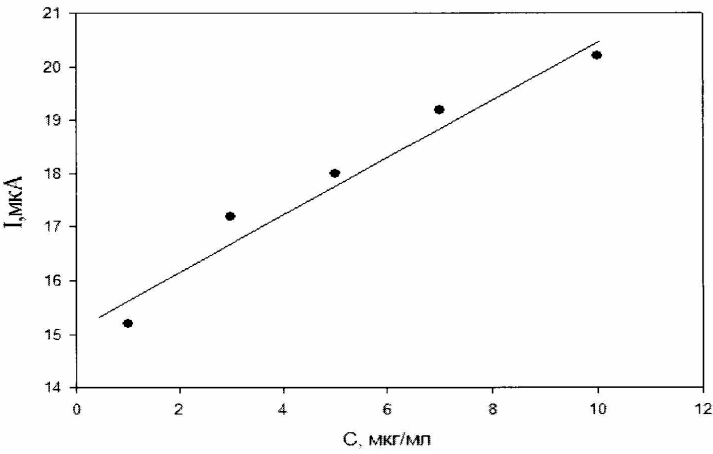
Безопасный вольтамперометрический способ определения ионов мышьяка с помощью золотого электрода, отличающийся тем, что в качестве рабочего электрода используют золотую проволоку; задают отрицательный потенциал накопления арсина - 1000 мВ в течение 60-80 с и развертку потенциала в анодном направлении со скоростью 60-100 мВ/с и регистрируют в режиме переменного-токовой вольтамперометрии с помощью вольтамперометрического анализатора аналитический сигнал в виде пика с максимум предельного диффузионного тока окисления элементного мышьяка до его оксида при потенциалах +50...+200 мВ относительно хлоридсеребряного электрода сравнения и вспомогательного платинового электрода.

1

$I, \mu\text{кА}$

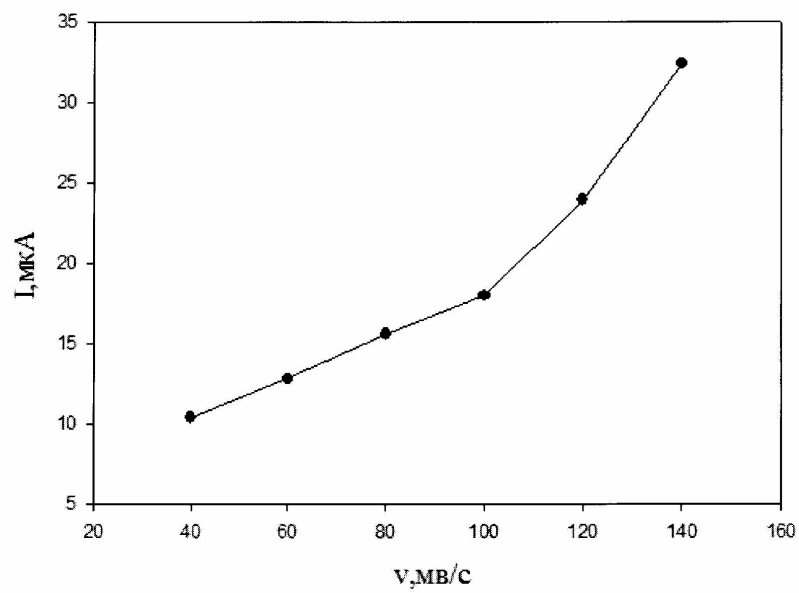


Фиг.1

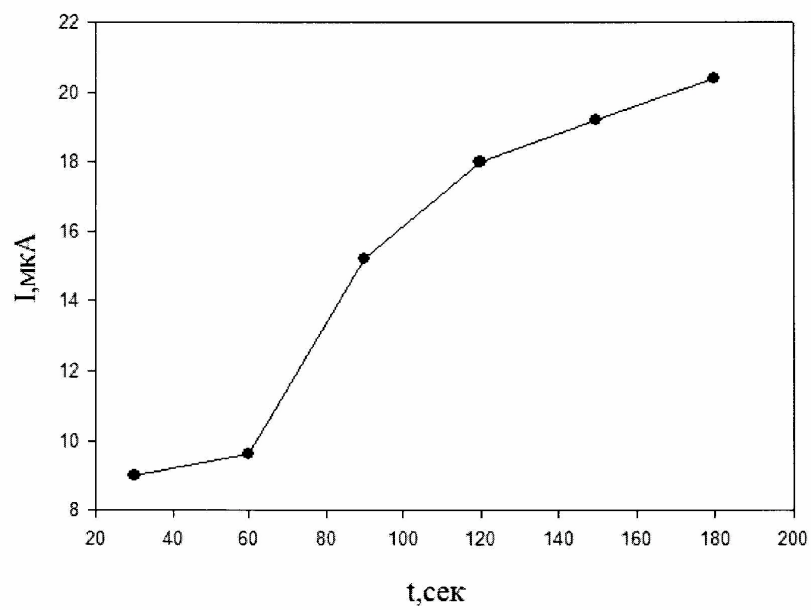


Фиг. 2

2



Фиг. 3



Фиг. 4