

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **033835**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2019.11.29

(21) Номер заявки
201700577

(22) Дата подачи заявки
2017.12.21

(51) Int. Cl. **G01N 27/36** (2006.01)
G01N 33/20 (2006.01)
C03C 3/32 (2006.01)

(54) СОСТАВ МЕМБРАНЫ ХИМИЧЕСКОГО СЕНСОРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ИОНОВ РТУТИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(31) **2017140823**

(32) **2017.11.23**

(33) **RU**

(43) **2019.05.31**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО
ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-
ПЕТЕРБУРГСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ" (СПбГУ) (RU)**

(72) Изобретатель:

**Ермоленко Юрий Евгеньевич,
Калягин Дмитрий Сергеевич,
Колодников Василий Викторович,
Еремин Вячеслав Валентинович,
Кротов Сергей Алексеевич, Пронин
Евгений Викторович (RU)**

(74) Представитель:

**Матвеев А.А., Матвеева Т.И., Леонов
И.Ф. (RU)**

(56) BOIDIN R. et al. Study of the pseudo-ternary $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{HgI}_2$ vitreous system. Journal of Solid State Chemistry, 2013, vol. 199, pp. 264-270, реферат, табл. 1, с. 264, кол. 2, абзацы 3, 4

BABANLY M.B. et al. Thermodynamic Study of the Ag-As-Se and Ag-S-I Systems Using the EMF Method with a Solid Ag_4RbI_5 Electrolyte. Russian Journal of Electrochemistry, 2009, Vol. 45, No. 4, pp. 399-404, реферат, фиг. 1, 3

VLASOV Yu. G. et al. Electrochemical ion-selective sensors based on chalcogenide glasses. Sensors and Actuators, 1987, V. 12, pp. 275-283, реферат, с. 276, абзац 1, с. 278-280

VLASOV Yu. G. et al. Copper ion-selective chalcogenide glass electrodes. Analytical Characteristics and Sensing Mechanism. Analytica Chimica Acta, 1986, V. 185, pp. 137-158, реферат
US-A-4549953

SU-A-630576

(57) Изобретение относится к физико-химическим методам анализа, в частности к потенциометрическому способу определения концентрации ионов ртути в растворах. Технический результат заявленного изобретения - увеличение ресурса и улучшение стабильности работы химического сенсора на ионы ртути в кислых средах. Чувствительным элементом сенсора на ртуть является мембрана, изготовленная из халькогенидного стекла. Технический результат достигается новым качественным составом халькогенидного стекла. На основе полученных результатов в качестве соединения с высокой ионной проводимостью выбран селенид серебра, в качестве стеклообразователя - селенид мышьяка, обладающие существенно большей устойчивостью в кислых средах по сравнению с сульфидом серебра и сульфидом мышьяка, а в качестве электродноактивного вещества - иодид ртути, что обеспечивает высокую устойчивость мембранного материала и, как следствие, лучшие характеристики чувствительности и точности определения ионов ртути. Соотношение компонентов халькогенидного стекла следующее: иодид ртути (15-35 мол.%) - потенциалопределяющее вещество; селенид серебра (15-35 мол.%) - соединение с высокой ионной проводимостью; селенид мышьяка (50 мол.%) - стеклообразователь.

B1

033835

033835

B1

Изобретение относится к физико-химическим методам анализа, в частности к способу определения концентрации ионов ртути в растворах.

Известны химические сенсоры (ионоселективные электроды) с прессованными поликристаллическими мембранами на основе смеси 45-65 мол.% Hg_2Cl_2 и 35-55 мол.% Ag_2S , полученной методом смешения солей с последующей гомогенизацией и горячим прессованием [1].

В настоящее время известен состав прессованных мембран ионоселективных электродов для определения ионов ртути, где в качестве чувствительного вещества используют Hg_2O , полученную термическим разложением раствора нитрата ртути на титановой подложке [2]. К недостатку данных электродов является то, что они работают только в области pH от 3 до 8.

Известен химический сенсор на ионы ртути [3], где в качестве чувствительного (электродноактивного) вещества используют суперионный проводник ($\text{Ag}_8\text{HgS}_2\text{I}_6$) в смеси с Ag_2S в соотношении 40-60 вес.%. Недостатком известного мембранного материала является низкий предел обнаружения, который не превышает 10^{-4} - 10^{-5} М, что определяется, в частности относительно низкой стабильностью суперионного проводника в водных растворах и частичным его разложением даже в слабокислых средах ($\text{pH} \geq 2,5$). К недостаткам вышеназванных составов мембран для ртутьселективных сенсоров можно отнести также относительно невысокий срок службы около 6 месяцев.

В качестве прототипа, наиболее близкого к предлагаемому техническому решению, выбран состав мембранного материала на основе халькогенидного стекла, состава $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3-\text{HgI}_2$, описанный в публикации [4].

Как было показано в исследованиях авторов, мембранные материалы на основе селенида серебра и селенида мышьяка, обладают существенно большей устойчивостью в кислых средах по сравнению с сульфидами серебра и сульфидами мышьяка.

Технический результат - увеличение ресурса работы и повышение стабильности работы химического сенсора на ионы ртути в кислых средах.

Поставленная цель достигается тем, что в качестве соединения с высокой ионно-электронной проводимостью выбран селенид серебра, в качестве стеклообразователя селенид мышьяка, а в качестве электродно-активного вещества - иодид ртути, что обеспечивает высокую устойчивость мембранного материала и, как следствие, лучшие характеристики чувствительности и точности определения ионов ртути.

Соотношение компонентов халькогенидного стекла, содержащего: иодид ртути (15-35 мол.%) - потенциалопределяющее вещество; селенид серебра (15-35 мол.%) - соединение с высокой ионной проводимостью; селенид мышьяка (40-60 мол.%) - стеклообразователь.

Ионный проводник (Ag_2Se) и стеклообразователь (As_2Se_3) обладает уникально высокой химической устойчивостью в кислых средах.

Пример 1.

Стекла системы $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ были синтезированы из исходных веществ Ag_2Se и HgI_2 квалификации (х.ч.) и синтезированного нами As_2Se_3 .

Селенид мышьяка Ag_2Se_3 был синтезирован по следующей методике. Ампулу с навесками мышьяка и селена общей массой 25-40 г нагревали до 400-450°C. При этой температуре расплав выдерживали не менее суток для прохождения гетерогенной реакции взаимодействия мышьяка с селеном. Затем температуру повышали до 900°C, при этой температуре выдерживали в течение 12 ч. Закалку проводили от 850°C на воздухе. Все стекла трех составов (навески - 3 гр., в кварцевых ампулах, при остаточном давлении и 0,1 Па) получали в следующем режиме: температуру печи с образцами медленно поднимали до 450°C, ампулы выдерживали 8 ч, после чего температуру повышали до 950°C, при которой расплав выдерживали около суток и периодически перемешивали. Далее температуру снижали до 650°C и расплав выдерживали в ампулах в течение 4-5 ч. Закалку проводили от 650°C со скоростью 60-100°C/с. Контроль стеклообразного состояния осуществляли с помощью рентгенофазового анализа.

Таким образом были получены ртутьсодержащие халькогенидные стекла трех составов со следующим содержанием HgI_2 , Ag_2Se и As_2Se_3 в мол.%, соответственно: 1) 15-35-50; 2) 25-25-50; 3) 35-15-50.

Исследование температурных зависимостей электропроводности образцов выполнено методом импедансной спектроскопии на установке "Novocontrol Concept 40". Диапазон частот 20 МГц - 10 Гц, для температурного интервала 0-120 °C.

Пример 2. Заявленное изобретение поясняется фиг. 1, на которой представлена зависимость электродной функции ртутьселективного сенсора с мембраной на основе халькогенидного стекла в системе $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$.

Пример 3. Заявленное изобретение поясняется табл. 1, на которой представлены результаты определения коэффициентов селективности ртутьселективных сенсоров с халькогенидными стеклянными мембранами на основе $\text{HgI}_2-\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$.

<i>Образцы</i> / $K_{A/B}$	15 мол% HgI_2	25 мол% HgI_2	35мол% HgI_2
$K_{Hg^{2+}/Cu^{2+}}$	$7.3 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-4}$	$6.5 \cdot 10^{-4}$
$K_{Hg^{2+}/Pb^{2+}}$	$3.5 \cdot 10^{-4}$	$4.7 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
$K_{Hg^{2+}/Cd^{2+}}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$
$K_{Hg^{2+}/Zn^{2+}}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$

Пример 4. Заявленное изобретение поясняется фиг. 2, на которой представлена зависимость потенциала Е (мВ), ртутьселективного сенсора, состава мембраны 25 мол.% HgI_2 -25 мол.% Ag_2Se -50 мол.% As_2Se_3 , от pH исследуемого раствора при постоянных концентрациях потенциалоопределяющего иона ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$): $10^{-1} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $10^{-2} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; $10^{-3} \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Заявленное изобретение было апробировано в Санкт-Петербургском государственном университете в режиме реального времени. При этом были использованы: иономер (Mettler Toledo S40) с входным сопротивлением 10^{11} Ом для измерения потенциалов ячейки. В качестве растворов для построения градуировочных графиков применяли: а) 10^{-1} - 10^{-6} моль·л $^{-1}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, б) 10^{-1} - 10^{-6} моль·л $^{-1}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ с постоянной ионной силой равной 0.1 по HNO_3 . Определение коэффициента селективности для Hg-селективных сенсоров проводились методом бионных потенциалов в смешанных растворах. Для этого использовались раствор 0,1 М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и 0,1 М растворы, содержащие мешающие ионы тяжелых металлов: $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Результаты апробаций представлены в виде конкретных примеров реализации в реальных лабораторных условиях. После проведения калибровок, сенсоры на ионы ртути (фиг. 1) были использованы для измерения в ряде лабораторных сред, при этом погрешности измерений составляли 3-5%, для растворов 10^{-5} - 10^{-6} М, погрешность не превышала 10-15%.

Технико-экономическая значимость заявленного изобретения состоит в возможности измерения концентрации ионов ртути в пробе раствора в течение 5-10 мин; возможно определение ионов ртути в растворах в полевых условиях, т.к. портативный комплект для измерений состоит из сенсора на ртуть, электрода сравнения, калибровочных растворов и иономера - общий вес комплекта составляет 3 кг. Надо отметить, что сенсора заявленного состава и апробированных технических возможностей, как показали результаты патентного поиска, включая фирменный и именной российский и зарубежный поиск по поисковой системе "Orbit" не было обнаружено.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Бычков Е.А., Осипова С.А. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения активности ионов ртути I/ и II/. Авторское свидетельство СССР № 1081520 от 13 декабря 1982 г.

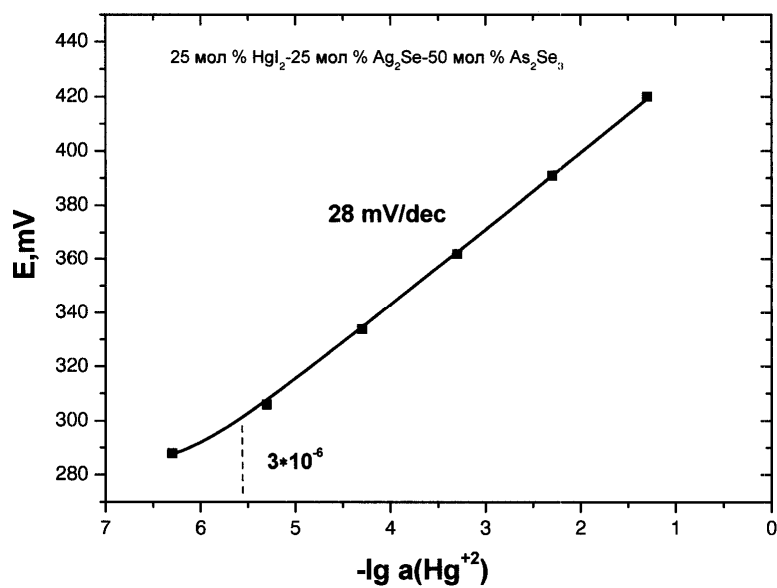
2. Колесников В.А., Кокарев Г.А., Жилова М.Г., Громова Е.В. Способ изготовления мембраны ионоселективного электрода для определения концентрации ионов ртути /П/. Авторское свидетельство СССР № 1436050 от 07 ноября 1988 г.

3. Власов Ю.Г., Ермоленко Ю.Е., Колодников В.В., Меркулов Е.В. и др. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения активности ионов ртути /2/. Авторское свидетельство СССР № 1274455 от 28 декабря 1984 г.

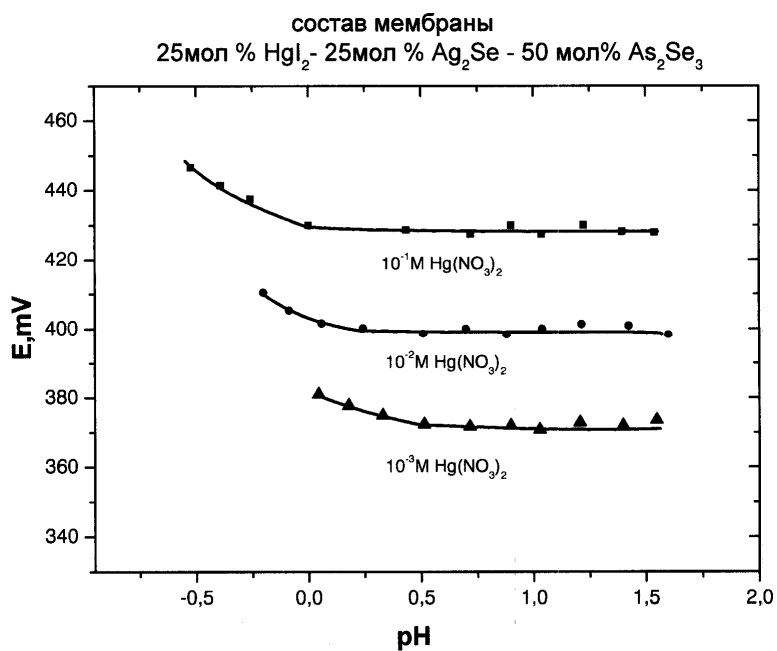
4. Boidin, R., Le Coq, D., Cuisset, A., Hindle, F., Brubach, J.-B., Michel, K., Bychkov, E., Study of the pseudo-ternary $\text{Ag}_2\text{SAs}_2\text{S}_3\text{HgI}_2$ vitreous system, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 199, 2013, Pages 264-270 (прототип).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Состав мембраны химического сенсора для определения концентрации ионов ртути в водных растворах, включающий халькогенидное стекло, состоящее из потенциалоопределяющего вещества, соединения с высокой ионно-электронной проводимостью и стеклообразователя, отличающийся тем, что в качестве потенциалоопределяющего вещества используют йодид ртути в количестве 15-35 мол.%, в качестве соединения с высокой ионной проводимостью используют селенид серебра в количестве 15-35 мол.%, а в качестве стеклообразователя - селенид мышьяка в количестве 40-60 мол.%.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2