

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201700577** (13) **A1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2019.05.31

(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

(71) Заявитель:
**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)**

(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 количественным составом халькогенидного стекла, апробированного в Санкт-Петербургском государственном университете в режиме реального времени, на основе полученных результатов, в качестве соединения с высокой ионной проводимостью выбран селенид серебра, в качестве стеклообразователя селенид 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, содержащее, мол. %: иодид ртути 15-35 - потенциалопределяющее вещество; селенид серебра 15-35 - соединение с высокой ионной проводимостью; селенид мышьяка 50 - стеклообразователь.

A1

201700577

201700577

A1

Состав мембраны химического сенсора для определения концентрации ионов ртути в водных растворах

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 – 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 узкой области рН от 3 до 8.

Наиболее близким к предлагаемому техническому решению является мембранный материал, 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.% [3], который принят в качестве прототипа.

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.

Значительно лучшими характеристиками обладают сенсорные мембранные материалы на основе халькогенидных стекол.

Технический результат заявленного способа состоит в существенном увеличении ресурса работы и повышении стабильности работы химического сенсора на ионы ртути в кислых средах.

Указанный технический результат достигается тем, что в качестве соединения с высокой ионно-электронной проводимостью выбран селенид серебра, в качестве стеклообразователя селенид 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, при этом 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.

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 Hg(NO₃)₂, б) 10^{-1} – 10^{-6} моль·л⁻¹ Hg(NO₃)₂ с постоянной ионной силой равной 0.1 по HNO₃. Определение коэффициента селективности для Hg–селективных сенсоров проводились методом бионных потенциалов в смешанных растворах. Для этого использовались раствор 0,1 М Hg(NO₃)₂ и 0,1 М растворы, содержащие мешающие ионы тяжелых металлов: Cu(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)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%.

Пример 1.

Стекла системы HgI₂-Ag₂Se-As₂Se₃ были синтезированы из исходных веществ Ag₂Se и HgI₂ квалификации (х.ч.) и синтезированного нами As₂Se₃.

Селенид мышьяка As₂Se₃ был синтезирован по следующей методике. Ампулу с навесками мышьяка и селена общей массой 25–40 г. нагревали до 400–450⁰С. При этой температуре расплав выдерживали не менее суток для прохождения гетерогенной реакции взаимодействия мышьяка с селеном. Затем температуру повышали до 900⁰С, при этой температуре выдерживали в течение 12 часов. Закалку проводили от 850⁰С на воздухе.

Все стекла трех составов (навески - 3гр., в кварцевых ампулах, при остаточном давлении $\approx 0,1$ 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 течении 4–5 ч. Закалку проводили от 650°C со скоростью $60-100^{\circ}\text{C}/\text{сек}$. 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 $0-120^{\circ}\text{C}$.

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

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

Таблица 1

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

Пример 4. Заявленное изобретение поясняется Фиг.2, на которой представлена зависимость потенциала E (мВ), ртутьселективного сенсора, состава мембраны 25 мол%

HgI₂-25 мол% Ag₂Se-50 мол% As₂Se₃, от рН исследуемого раствора при постоянных концентрациях потенциалоопределяющего иона(моль·л⁻¹): 10⁻¹ Hg(NO₃)₂; 10⁻² Hg(NO₃)₂; 10⁻³ Hg(NO₃)₂.

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 разработанного сенсора нет в комплектах ни зарубежных, ни отечественных производителей в настоящее время.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

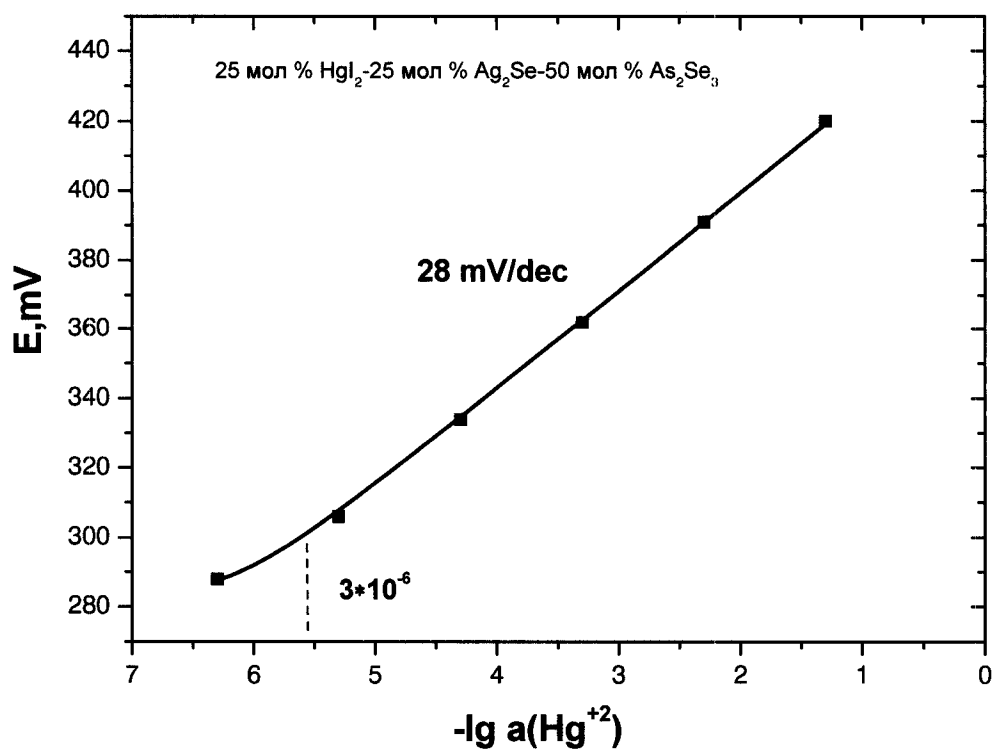
1. Власов Ю.Г., Колодников В.В., Ермоленко Ю.Е., Бычков Е.А., Осипова С.А. Состав мембраны ионоселективного электрода для определения активности ионов ртути /I/ и /II/. Авторское свидетельство СССР № 1081520 от 13 декабря 1982 г.
2. Колесников В.А., Кокарев Г.А., Жилова М.Г., Громова Е.В. Способ изготовления мембраны ионоселективного электрода для определения концентрации ионов ртути /III/. 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 (прототип)

Состав мембраны химического сенсора для определения концентрации ионов ртути в водных растворах

Формула изобретения

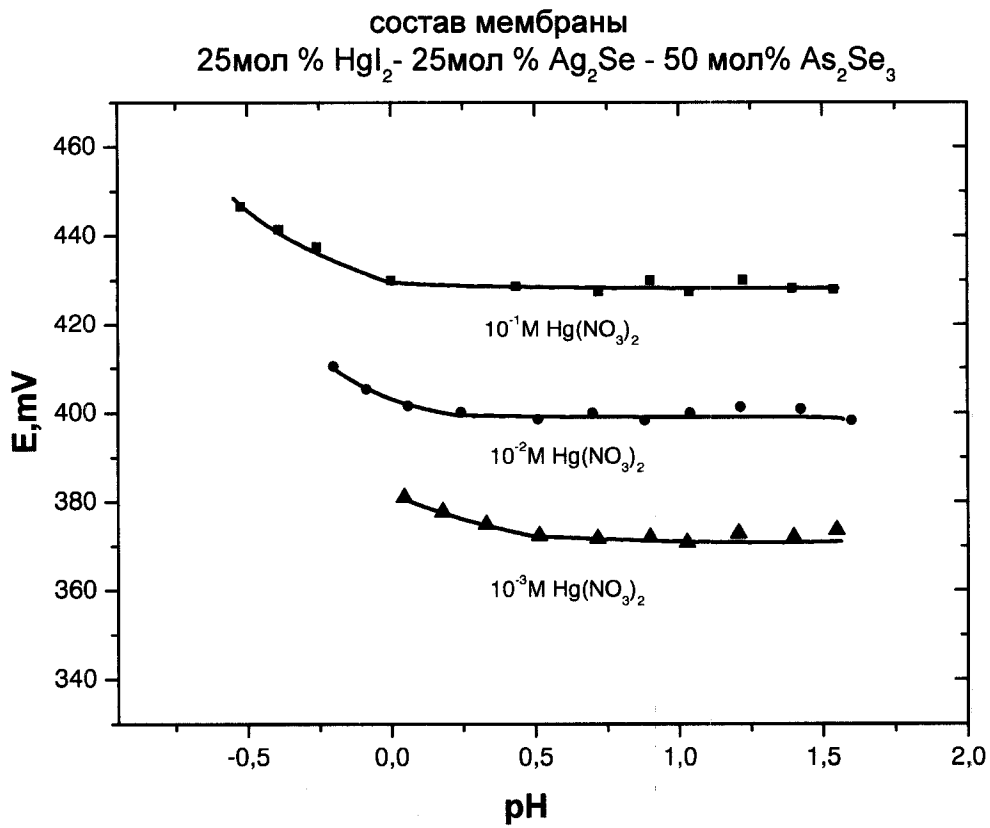
Состав мембраны химического сенсора для определения концентрации ионов ртути в водных растворах, включающий халькогенидное стекло, состоящее из потенциалоопределяющего вещества, соединение с высокой ионно-электронной проводимостью и стеклообразователя, отличающийся тем, что в качестве потенциалоопределяющего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

**Состав мембраны химического сенсора для определения
концентрации ионов ртути в водных растворах**



Фиг. 1

**Состав мембраны химического сенсора для определения
концентрации ионов ртути в водных растворах**




Фиг.2

ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ
ПОИСКЕ(статья 15(3) ЕАПК и правило 42
Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201700577

Дата подачи: 21 декабря 2017 (21.12.2017)		Дата испрашиваемого приоритета: 23 ноября 2017 (23.11.2017)	
Название изобретения: Состав мембраны химического сенсора для определения концентраций ионов ртути в водных растворах			
Заявитель: ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ" (СПБГУ)			
<input type="checkbox"/> Некоторые пункты формулы не подлежат поиску (см. раздел I дополнительного листа)			
<input type="checkbox"/> Единство изобретения не соблюдено (см. раздел II дополнительного листа)			
А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:		G01N 27/36 (2006.01) G01N 33/20 (2006.01) C03C 3/32 (2006.01)	
Согласно Международной патентной классификации (МПК) или национальной классификации и МПК			
Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:			
Минимум просмотренной документации (система классификации и индексы МПК) G01N 27/36, 27/00, 33/20, 33/00, C03C 3/32, 3/00			
Другая проверенная документация в той мере, в какой она включена в область поиска:			
В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ			
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей		Относится к пункту №
Y	BOIDIN R. et al. Study of the pseudo-ternary $Ag_2S-As_2S_3-HgI_2$ vitreous system. Journal of Solid State Chemistry, 2013, vol. 199, pp. 264-270, реферат, табл. 1, с. 264, кол. 2, абзацы 3, 4		1
Y	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		1
A	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		1
A	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		1
<input checked="" type="checkbox"/> последующие документы указаны в продолжении графы В		<input type="checkbox"/> данные о патентах-аналогах указаны в приложении	
* Особые категории ссылочных документов:			
"А" документ, определяющий общий уровень техники		"Т" более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения	
"Е" более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее		"Х" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности	
"О" документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.		"У" документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории	
"Р" документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета		"&" документ, являющийся патентом-аналогом	
"D" документ, приведенный в евразийской заявке		"L" документ, приведенный в других целях	
Дата действительного завершения патентного поиска:		14 августа 2018 (14.08.2018)	
Наименование и адрес Международного поискового органа: Федеральный институт промышленной собственности РФ, 125993, Москва, Г-59, ГСП-3, Бережковская наб., д. 30-1. Факс: (499) 243-3337, телетайп: 114818 ПОДАЧА		Уполномоченное лицо :  Л. В. Андреева Телефон № (499) 240-25-91	

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ

Номер евразийской заявки: 201700577
--

ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ (продолжение графы В)		
Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	US 4549953 A (HNU SYSTEMS, INC) 29.10.1985	1
A	SU 630576 A (ЛЕНИНГРАДСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А.А. ЖДАНОВА) 21.09.1978	1