



(51) МПК

G01N 1/28 (2006.01)*B01D 11/04* (2006.01)*G01N 31/00* (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006128004/04, 01.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2006

(45) Опубликовано: 20.12.2007 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 1357759 A1, 07.12.1987. SU 1157391 A1, 23.05.1985. SU 1060200 A1, 15.12.1983. SU 1035081 A1, 15.08.1983. SU 1204566 A1, 15.01.1986. SU 990673 A1, 23.01.1983. CA 980128 A, 23.12.1975. US 5885076 A, 23.03.1999. DE 1958169 A1, 19.05.1971. WO 94/09167 B1, 28.04.1994. JP 61068325, 08.04.1986.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет, отдел
информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),
Петров Борис Иосифович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
"Алтайский государственный университет" (RU)

RU 2 313 076 C1

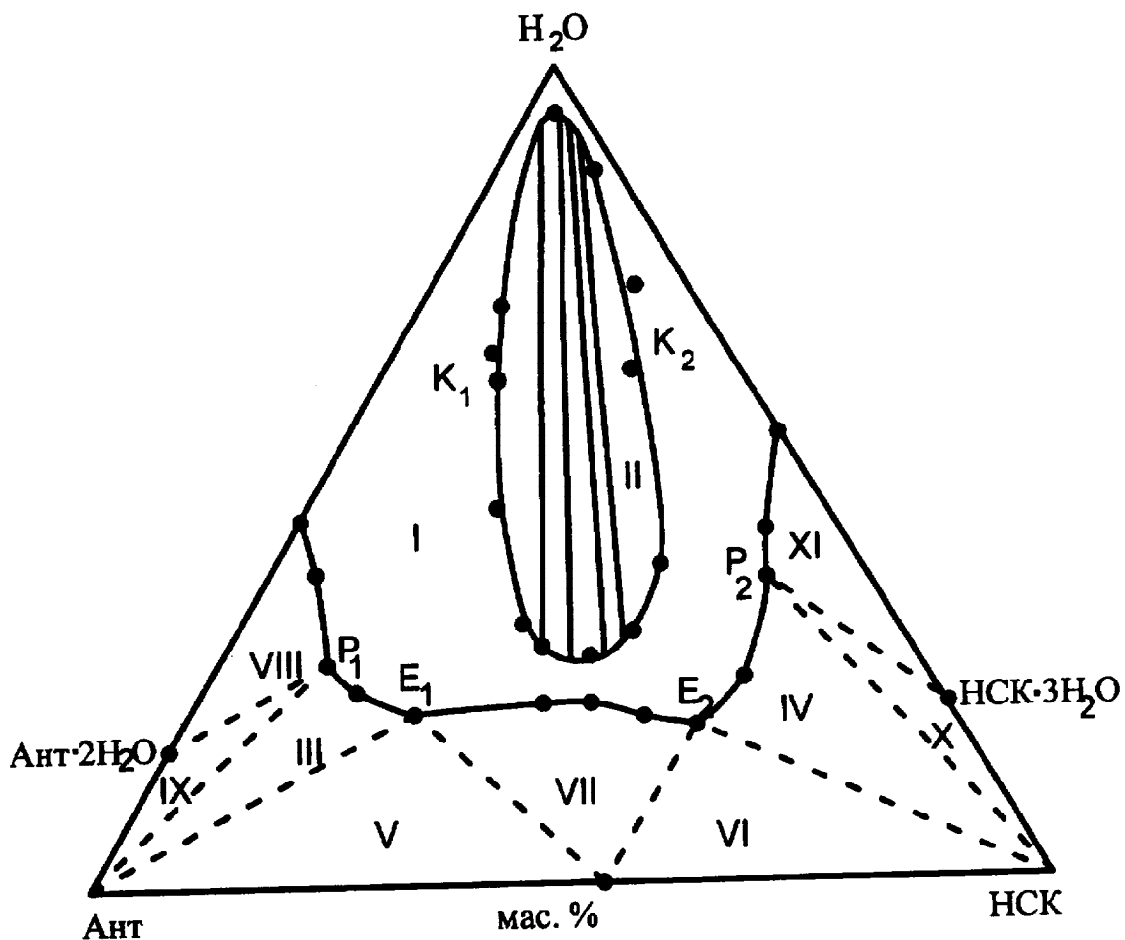
(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ В ВОДЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды, а именно концентрированию микроэлемента из воды и водных растворов с целью количественного его определения на примере ртути. Способ определения ртути в воде заключается в экстракции ртути из водной фазы в органическую компоненту расслаивающейся системы вода - антипирин - органическая кислота и включает введение пробы, антипирина и органической кислоты, разбавление, встряхивание и отбор органического концентрата нижней фазы, причем в пробирку вводят 1,5-2,0 ммоль антипирина и 0,7-

1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой кислоты, после чего вводят пробу, подкисленную хлороводородной кислотой из расчета 5 мл кислоты на литр снеговой воды и доводят общий объем до 10 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой, интенсивно встряхивают, отстаивают при температуре 25°C и центрифугируют, отбирают 0,5 мл органического концентрата нижней фазы и определяют содержание ртути, полученной методом холодного пара после восстановления борогидридом натрия, по резонансному поглощению. Достигается возможность определения ртути в снеговой воде и повышение чувствительности анализа. 2 ил., 2 табл.

RU 2 313 076 C1



Изотерма растворимости тройной системы вода – Антипирин – нафталин-2-сульфокислота (органическая кислота) при 298 К. Замкнутая область в центре треугольника составов соответствует области расслаивания на жидкую нижнюю органическую и верхнюю водную фазу.

Фиг.1

RU 2313076 C1

RU 2313076 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

G01N 1/28 (2006.01)**B01D 11/04** (2006.01)**G01N 31/00** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2006128004/04, 01.08.2006**(24) Effective date for property rights: **01.08.2006**(45) Date of publication: **20.12.2007 Bull. 35**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):

Temerev Sergej Vasil'evich (RU),**Petrov Boris Iosifovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING MERCURY IN WATER**

(57) Abstract:

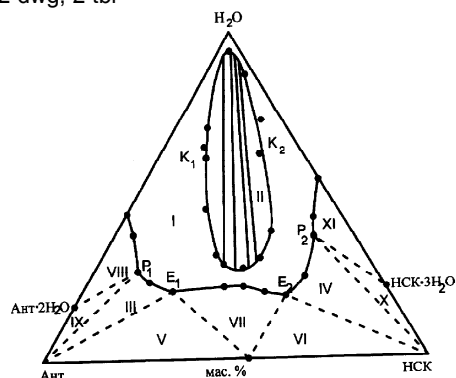
FIELD: analytical methods.

SUBSTANCE: invention relates to environmental analytical methods, particularly to concentrating trace element in water and aqueous solutions in order to quantitatively determining it such as it could be done with mercury. Method of invention comprises extraction of mercury from aqueous phase into organic component of stratified water-antipyrin-organic acid system and consists in introducing sample, antipyrin, and organic acid, dilution, shaking, and sampling lower phase concentrate. More specifically, 0.7-1.0 mmole sulfosalicylic acid dihydrate is added to test-tube containing 1.5-2.0 mmole antipyrin and then a snow water sample acidified with hydrochloric acid (5 mL acid per 1 L snow water) is added, total volume is brought to 10 mL, test-tube is tightly closed, contents are vigorously shaken, settled at 25°C, and centrifuged, after which 0.5 mL sample of lower organic phase concentrate is analyzed by resonance absorption technique to

determine content of mercury obtained via cold vapor method after reduction with sodium borohydride.

EFFECT: enabled determination of mercury in snow water and increased accuracy of analysis.

2 dwg, 2 tbl



Изотерма растворимости тройной системы вода - Антипирин - нафталин-2-сульфокислота (органическая кислота) при 298 К. Замкнутая область в центре треугольника составов соответствует области расслаивания на жидкую нижнюю органическую и верхнюю водную фазу.

Фиг. 1

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды, а именно концентрированию микроэлемента из воды и водных растворов с целью количественного его определения на примере ртути. В качестве средства измерения содержания ртути в жидких объектах анализа применен метод беспламенной атомно-абсорбционной спектрометрии - метод холодного пара.

Известен способ атомно-абсорбционного определения ртути в воде и атмосферных осадках [Г.С.Фомин. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. М.: Протектор, 2000. С.350-360] от 0,1 до 100 мкг/дм³. Методика (аналог) основана на восстановлении борогидридом натрия растворимых форм ртути из водного раствора с последующим атомно-абсорбционным методом определением ее холодного атомарного пара. Из снеговой воды, содержащей ультрамалые количества ртути, данный метод не позволяет воспроизводимо определять ртуть в талых водах.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является [Способ выделения ртути из водных растворов (А.С. 1357759) /Б.И.Петров, С.И.Рогожников, Т.В.Сухнева//Б.И. 1987, №45] - прототип.

Способ выделения ртути из водных растворов, жидкостной экстракцией ртути из водных растворов с помощью расслаивающейся системы вода - антипирин - органическая кислота.

В делительную воронку вводят анализируемый раствор, содержащий 4-40 мг ртути, 2,5 мл 2 М водного раствора антипирина (Ант), 4 мл 10 М раствора серной кислоты (до концентрации 2-3 М), 5 мл 4 М раствора трихлоруксусной кислоты (ТХУ), не содержащего хлорид-ионов, разбавляют водой до 20 мл и встряхивают 1-2 мин, отстаивают, затем нижнюю фазу переносят в колбу для титрования. В воронку дополнительно добавляют 0,5 мл раствора Ант, 1,5 мл раствора ТХУ и снова встряхивают 1 мин. Вновь выделившуюся органическую фазу сливают в колбу и содержащуюся в объединенных экстрактах ртуть определяют известными методами.

Общими для прототипа и заявляемого изобретения являются применение расслаивающейся системы вода - антипирин - органическая кислота: в заявляемом изобретении применены производное пиразолона - антипирин и органическая сульфосалициловая кислота.

К недостаткам прототипа следует отнести:

- невозможность определения ртути в снеговой воде (атмосферных осадках);
- предел обнаружения ртути эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой составляет около 50 мкг/л.

Сущность предлагаемого способа определения ртути в воде заключается в концентрировании ртути из водной фазы в органическую компоненту (фазу) расслаивающейся системы H₂O - AntH (антипирин) - HSSA (сульфосалициловая кислота). Концентрирование ртути происходит из жидкой пробы (например, снеговой воды) в режиме «in situ», то есть во время формирования нижней фазы расслаивающейся системы. В стеклянную пробирку для концентрирования общим объемом 10 мл вводят сухие порошкообразные вещества - химические реагенты:

- антипирин «фармокопейный» (брутто формула C₁₁H₁₂N₂O, температура плавления 113°C, молекулярная масса 188,23 г/моль),

- сульфосалициловую кислоту 2-водную (ГОСТ 4478-78, брутто

формула C₇H₆O₆S×2H₂O, молекулярная масса 254,21 г/моль) в количествах 1,5-2,0 ммоль и 0,7-1,0 ммоль, обеспечивающих расслаивание на две жидкие фазы в системе с единственным растворителем - водой (остальное до 10 мл), которая и является объектом анализа на содержание ртути, затем пробирку плотно закрывают пробкой и интенсивно встряхивают 5 минут, отстаивают 15 мин при температуре 25°C, центрифугируют 5-10 мин, отбирают 0,5 мл нижней фазы органического концентрата нижней фазы и определяют содержание ртути методом холодного пара после восстановления борогидридом натрия.

Способ определения ртути в воде, заключающийся в экстракции ртути из водной фазы в органическую фазу расслаивающейся системы вода - антипирин - органическая кислота,

включающий введение пробы, антипирина и органической кислоты, разбавление, встряхивание и отбор органического концентрата нижней фазы, отличающийся тем, что в стеклянную пробирку вводят 1,5-2,0 ммоль антипирина и 0,7-1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой кислоты, после чего вводят пробу, подкисленную хлороводородной кислотой из расчета 5 мл кислоты на литр снеговой воды и доводят общий объем до 10 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой и интенсивно встряхивают, отстаивают при температуре 25°C, центрифугируют, отбирают 0,5 мл нижней фазы органического концентрата нижней фазы и определяют содержание ртути методом «холодного пара» после восстановления борогидридом натрия.

Предлагаемый способ отличается от прототипа тем, что понижает пределы определяемых концентраций за счет объединения в способе жидкофазного концентрирования с более чувствительным по сравнению с эмиссионным методом «холодного пара». Объединение этих процессов расширяет область применения предлагаемого способа экстракцией ртути из снеговых вод и атмосферных осадков, отличающихся ультрамалыми концентрациями извлечения ртути. Так как в природных объектах содержание ртути мало, то для извлечения применяется модельная экстракционная расслаивающаяся система вода - антипирин - сульфосалициловая кислота.

Осуществление изобретения. Предварительно методом введено-найденно определяют степень извлечения ртути данной системой из модельных водных растворах (таблица 1) с добавками ГСО 7263-69 состава ионов ртути 0,95-1,05 мг/мл, приготовленных методом последовательного разбавления. Модельные расслаивающиеся системы готовят из 2 моль/л растворов антипирина и сульфосалициловой кислоты. Оптимальным соотношением объемов таких растворов антипирина и сульфосалициловой кислоты является 2:1. Общий объем системы равен 10 мл, объем органической компоненты - 1 мл. Степень извлечения ртути в органическую компоненту составляет 96,5%; 95,0%; 97%, что позволяет использовать экстракт вышеназванной системы для извлечения ртути из природной снеговой воды. Сигнал ртути, полученный для водной фазы системы, соизмерим с сигналом контрольного (холостого) опыта в методе холодного пара (около $\pm 0,01$ нгHg/мл).

При растворении реагента - антипирина и органической кислоты (твердого вещества) в объекте анализа (водном растворе, содержащем микроколичества ртути) происходит кислотно-основное взаимодействие между протонированным антипирином и анионами органической кислоты. Образующаяся органическая компонента, состоящая из ионного ассоциата органической соли, сульфасалицилата антипириния и антипирина имеет кислую реакцию среды и извлекает из кислых хлоридных растворов гидроксохлориды ртути вследствие образования сложного комплекса металла с ионной по природе и органической по составу жидкости. Объем органической компоненты (нижняя фаза) в представленной области составов химических реагентов меняется от 1 до 3 мл, причем изменение мольных количеств реагентов за указанный интервал составов вызывает при 25°C в нарушение условий жидкофазного расслаивания и формированию монотектических фаз переменного состава (прозрачные кристаллы, изотерма растворимости) [Б.И.Петров, С.А.Денисова, А.Е.Леонов, Г.Е.Шестакова. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода-антипирин-нафталин-2-сульфо кислота // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42, №1. С.21-23, рис.1]. Окончание аналитической процедуры заключается в определении содержания ртути методом «холодного пара» после восстановления борогидридом натрия. Результаты, представленные в таблице 1, для органической компоненты системы (1 мл) получают атомно-абсорбционным методом с восстановлением всех форм ртути щелочным 3% раствором борогидрида натрия (1 мл) на фоне 0,1 моль/л HCl (1 мл) с последующей атомизацией ртути в кварцевой печи (140°C) в токе аргона. В дальнейшем АА метод холодного пара используют как независимый для градуировки заявляемого электрохимического способа. При анализе реальных проб снежного покрова реализуют следующую предварительную подготовку. Снеговые керны (диаметром 3,2 см и высотой 60-70 см) отбирают по 5 штук для каждой точки (7 штук, таблица 2). Пробы объединяют и тщательно перемешивают и доставляют в лабораторию в замороженном

виде. В лабораторных условиях образцы оттаивают в естественных условиях и фильтруют (снеговую воду) в атмосфере аргона через ядерные мембранные фильтры диаметром пор 0,11 мкм, что позволяет получать фильтрат снежной массы, свободной от коллоидно-дисперсных частиц природных и антропогенных аэрозолей - главных носителей ртути.

5 Полученный, таким образом, фильтрат снеговой воды подкисляют хлороводородной кислотой из расчета 5 мл кислоты на литр снегового фильтрата. Затем в пробирку для экстракции вносят сухие навески AntH и HSSA и доводят общий объем до 10 мл анализируемым фильтратом снеговой воды. Тщательно встряхивают пробирку в течение 5 минут, отстаивают при 25°C в течение 15 минут для формирования нижней фазы органического компонента и центрифугируют 5-10 минут. Далее берут аликвоту нижней фазы ионной органической жидкости объемом 0,5 мл и вносят в гидридную приставку, добавляют 1 мл 0,1 моль/л хлороводородной кислоты и включают аргон (50 мл/мин). В реакционный сосуд с аликвотой, содержащей ртуть, поступает под давлением аргона 1 мл щелочного 3% раствором борогидрида натрия на фоне 0,1 моль/л HCl (1 мл), происходит атомизация ртути, так называемый "холодный пар" в кварцевой печи (140°C) и резонансное поглощение "холодным паром" ртути характеристического излучения. В качестве источника излучения применяется ртутная лампа с полым катодом (аналитическая линия 253,7 нм). Строят градуировочный график (фиг.2). Результаты определений представлены в таблице 2. Установленные таким образом минимальные концентрации определения ртути 0,0084±0,0002 мкг Hg в литре снеговой воды являются репрезентативными, определены в 10 мл объекта и соответствуют объемному концентрированию приблизительно в 10 раз. Даже в снеге городских территорий растворенные формы ртути содержатся в таких малых количествах, что для их определения необходимо применять дополнительное концентрирование с помощью заявляемого способа. Напрямую метод «холодного пара» без концентрирования не дает удовлетворительных по воспроизводимости результатов.

Таблица 1

Метрологические характеристики расслаивающейся экстракционной системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота

Введено Hg, мкг	Найдено Hg, мкг	R, %
0,00250	0,00240	96,5
	0,00237	95,0
	0,00243	97,0
<величина> ± ε _α	0,00240±0,0001	96±4

Примечание: ε_α - доверительный интервал; R - степень извлечения, общий объем системы 10 мл. Объем органической компоненты 1 мл. Аликвота для метода «холодного пара» 0,5 мл.

Таблица 2

Результаты определения Hg методом «холодного пара» в фильтрате талой воды после жидкостной экстракции H₂O-AntH-HSSA.

Талая Вода	№ пробы	C _{Hg} , мкг/л		
		Водная фаза (верхняя фаза)	ОК (верхняя фаза)	<C _{Hg} >±ε _α
Условно фоновый уровень	1	<0,01	0,0087±0,0002	0,0084±0,0002
	2	<0,01	0,0084±0,0001	
	3	<0,01	0,0085±0,0002	
Городской снежный покров	4	<0,01	0,016±0,004	0,016±0,003
	5	<0,01	0,014±0,002	
	6	<0,01	0,018±0,002	
	7	<0,01	0,014±0,001	

Формула изобретения

Способ определения ртути в воде, заключающийся в экстракции ртути из водной фазы в органическую компоненту расслаивающейся системы вода-антипирин-органическая кислота, включающий введение пробы, антипирина и органической кислоты, разбавление, встряхивание и отбор органического концентрата нижней фазы, отличающийся тем, что в пробирку вводят 1,5-2,0 ммоль антипирина и 0,7-1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой

кислоты, после чего вводят пробу, подкисленную хлороводородной кислотой из расчета 5 мл кислоты на литр снеговой воды и доводят общий объем до 10 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой, интенсивно встряхивают, отстаивают при температуре 25°C и центрифугируют, отбирают 0,5 мл органического концентрата нижней фазы и определяют содержание ртути, полученной методом холодного пара после восстановления борогидридом натрия, по резонансному поглощению.

10

15

20

25

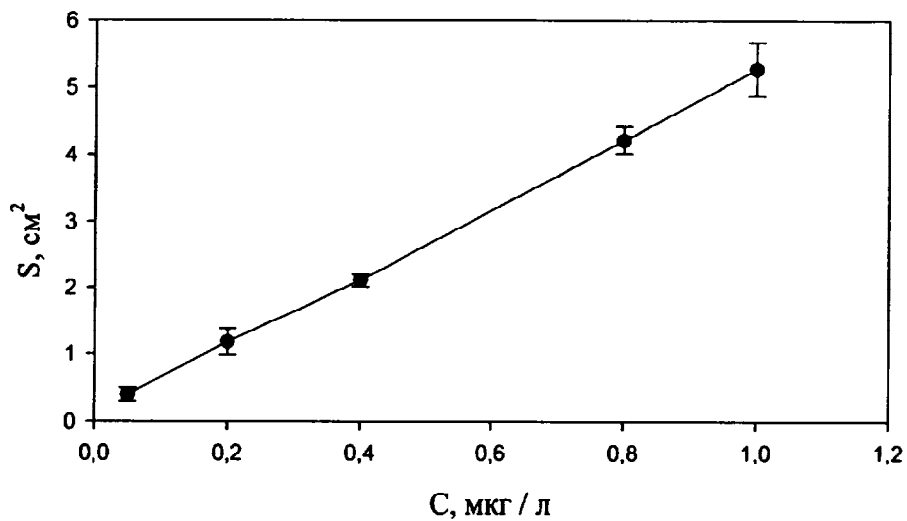
30

35

40

45

50



$$S[\text{cm}^2]=0,63+2,9C_{\text{Hg}}$$
$$(r=0,989)$$

График зависимости площади пика ААС поглощения ртути от концентрации стандартного раствора

Фиг.2