



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2006128003/28, 01.08.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.08.2006

(45) Опубликовано: 10.05.2008 Бюл. № 13

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SU 1728774 A1, 23.04.1992. SU 1543336
A1, 15.02.1990. SU 1822971 A1, 23.06.1993.

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)

(54) ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ МОДИФИКАЦИЙ ГРАФИТОВОГО ЭЛЕКТРОДА ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ

(57) Реферат:

Концентрирование ртути из жидких проб согласно изобретению осуществляют с помощью водной расслаивающейся системы, содержащей производное пиразолона и органическую кислоту. Расслаивание в системе осуществляют за счет химического взаимодействия "фармокопейного" антипирина и сульфосалициловой кислоты с единственным растворителем - водой. При расслаивании формируется нижняя фаза ионной органической жидкости, которую наносят в микролитровых количествах на поверхность графитового электрода. Затем его помещают в трехэлектродную ячейку с 0,1 моль/л HCl, подают

потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 с и затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму с пиком анодного окисления ртути, наблюдаемым при потенциале в пределах 0,00-0,10 В и линейно зависящим от концентрации ртути в ионной жидкости, в постоянно-токовом режиме при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне от -1,2 до 1,0 В. Предлагаемый способ удешевляет процедуру анализа из-за применения значительно более простого и дешевого оборудования, не имеющего источников повышенной опасности для аналитика, исключает стадии высокотемпературного разложения аналита с целью его атомизации. 1 табл., 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006128003/28, 01.08.2006**

(24) Effective date for property rights: **01.08.2006**

(45) Date of publication: **10.05.2008 Bull. 13**

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) **ELECTROCHEMICAL METHOD OF MERCURY DEFINITION BY MODIFICATION OF
GRAPHITIZED ELECTRODE BY IONIC LIQUID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: mercury concentrating from liquid samples according to the invention is carried out by means of the aqueous delaminating system containing derivant of pyrazyl ketone and organic acid. Delaminating in system is carried out due to chemical interaction of "pharmaceutical" antipyrine and salicyl-sulphonic acid with unique dissolvent - water. At delaminating the bottom phase of ionic organic liquid is formed, which put in microliter quantities on a graphitized electrode surface. Then it is put in a three-

electrode mesh with HCl about 0.1 mole/l, it is submitted voltage potential of mercury accumulation - 1.4 W within 30 seconds and then in a mode of anodic scan voltamperegram is displayed with peak of the mercury anodic oxidation, observed at potential within 0.00-0.10 W and linearly depending on mercury concentration in an ionic liquid, in a mode of direct current at a scanning speed of 80 mW/sec over the range from -1.2 to 1.0 W.

EFFECT: reduction in price of the analysis procedure.

1 tbl, 2 dwg

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды определения ртути вольтамперометрическим методом.

Известен способ электрохимического определения ртути в количественном химическом анализе пищевых продуктов [Э.А.Захарова, В.М.Пичугина, Н.П.Пикула. Методика количественного химического анализа алкогольных и безалкогольных напитков на содержание ртути методом инверсионной вольтамперометрии. МУ 08-47/037. Томск. ТПУ. 1995. - 25 с.]. Методика (аналог) основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений без накопления с линейной разверткой потенциала 30...40 мВ/с в постоянно-токовом режиме регистрации анодного тока в виде пика с максимумом в пределах +0,55...+0,65 В относительно хлорсеребряного электрода. Подготовка рабочего графитового электрода перед аналитической процедурой включает стадию электроосаждения золота из его 100 мг/дм³ водного раствора HClO₄ (1:1) при потенциале 0,00 В в течение 5 мин. В случае природных вод и других жидких проб в прототипе используется длительная, около одного часа, и трудоемкая подготовка аналитического образца, включающая «мокрое» окисление азотной кислотой, перекисью водорода, УФО с фотокатализатором - двуокисью титана, может занимать до двух часов в зависимости от наличия в пробе органического вещества.

Срок службы рабочего золото-графитового электрода ограничен, требуются особые условия его хранения, специальная программа формирования золота на поверхности графита, авторы отмечают мешающее влияние ионов серебра.

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 - экстракцией ртути из водных растворов с помощью расслаивающейся системы, включающей производное пиразолона и органическую кислоту, с окончанием аналитической процедуры атомно-эмиссионным анализом экстракта после нанесения его на графитовый электрод плазмотрона (прототип) в миллилитровых количествах (0,5 мл или 500 мкл). Общими для прототипа и заявляемого изобретения является применение расслаивающейся системы: вода, производное пиразолона и органическая кислота.

К недостаткам прототипа следует отнести:

- использование эмиссионного спектрометра, не обеспечивающего необходимую чувствительность определения ртути в природных водах и снеговой воде (атмосферных осадках); предел обнаружения ртути эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой составляет около 50 мкг/л. Понижение определяемых концентраций достигается с помощью гидридных генераторов, которые в сочетании с высокими температурами служат дополнительными источниками опасности;

- несмотря на возможность определения нескольких элементов в одном акте химического анализа, эмиссионный метод с индуктивно связанной плазмой (современный вариант) или с графитовыми электродами (прототип) остается весьма затратным и дорогостоящим.

Сущность предлагаемого изобретения

Предлагаемый электрохимический способ определения ртути модификацией графитового электрода ионной жидкостью, заключающийся в извлечении ртути из водной расслаивающейся системы, содержащей производное пиразолона и органическую кислоту, отличающийся тем, что для извлечения ртути из кислого хлоридного водного раствора к нему добавляют 1,5-2,0 ммоль «фармакопейного» антипирина и 0,7-1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой кислоты, сохраняя общий объем 10 мл, после интенсивного 5-минутного встряхивания, 15-минутного отстаивания при комнатной температуре 25°C и 5-10-минутного центрифугирования формируется нижняя фаза ионной органической жидкости, которую наносят в количестве 1 микролитр на поверхность графитового электрода, затем помещают в трехэлектродную ячейку с 10 мл 0,1 моль/л HCl, без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 с и затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму с пиком анодного окисления ртути,

наблюдаемым при потенциале окисления ртути на графите в пределах 0,00-0,10 В и линейно зависящим от концентрации ртути в ионной жидкости, в постоянно-токовом режиме при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне от -1,2 до 1,0 В.

Предлагаемый способ отличается от прототипа тем, что удешевляет процедуру анализа

- 5 из-за применения значительно более простого и дешевого оборудования, не имеющего источников повышенной опасности для аналитика, исключает стадии высокотемпературного разложения аналита с целью его атомизации. Электрохимические анализаторы легче автоматизируются, значительно меньше по размерам и массе, а электрохимические методы позволяют дополнительно концентрировать аналит на
- 10 поверхности рабочего электрода в вольтамперометрическом цикле. Вольтамперометрические анализаторы в полевом варианте позволяют контролировать ртуть непосредственно на месте отбора проб воды.

Осуществление изобретения

- Способ электрохимического определения ртути модификацией графитового электрода
- 15 ионной жидкостью заключается в извлечении ртути из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающей системы вода - антипирин - 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
- 20 порошкообразные вещества - химические реагенты:

1,5-2,0 ммоль «фармакопейного» антипирина (брутто формула $C_{11}H_{12}N_2O$, температура плавления 113°C, молекулярная масса 188,23 г/моль),

0,7-1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой кислоты (ГОСТ 4478-78, брутто формула $C_7H_6O_6S \times 2H_2O$, молекулярная масса 254,21 г/моль),

- 25 остальное до 10 мл единственный растворитель - воду.

- 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
- 30 ассоциата органической соли, сульфасалицилата антипирина 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
- 35 количеств реагентов за указанный интервал составов приводит при 25°C к нарушению условий жидкофазного расслаивания и формированию монотектических фаз переменного состава (прозрачные кристаллы, изотерма растворимости). Замкнутая область составов в верхней части концентрационного треугольника на изотерме растворимости соответствует оптимальному составу компонентов в системе вода - антипирин - органическая
- 40 сульфокислота. В этой области, ограниченной полем насыщенных растворов, происходит расслаивание на нижнюю фазу желтого цвета (ионную органическую жидкость) и верхнюю водную фазу меньшей плотности. В заявляемом изобретении оптимальная область составов подобной системы с другой (сульфосалициловой) органической кислотой в формуле представлена в миллимолях на определенный общий объем системы
- 45 [Б.И.Петров, С.А.Денисова, А.Е.Леснов, Г.Е.Шестакова. Межфазное распределение некоторых элементов в системе вода-антипирин-нафталин-2-сульфокислота//Известия вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т.42, N 1. С.21-23], фиг.1.

- Предлагаемый способ определения ртути отличается от известного определения способом подготовки ионной проводящей электрический ток жидкости. Так как в природных
- 50 объектах содержание ртути мало, то для концентрирования применяется модельная экстракционная расслаивающаяся система вода - антипирин - сульфосалициловая кислота. Предварительно методом введено-найденно определена степень извлечения ртути данной системой из модельных водных растворах (таблица) с добавками ГСО 7263-69 состава

ионов ртути 0,95-1,05 мг/мл, вводимыми в систему 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 0,01 нгHg/мл).

Результаты, представленные в таблице, для органической компоненты системы (1 мл) получены 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.

Органическую компоненту расслаивающейся системы, формирующуюся в нижней фазе при расслаивании в виде ионной жидкости желтого цвета, используют для модификации графитового электрода. Перед каждым определением поверхность графитового электрода обновляют, полируют фильтровальной бумагой и промывают в кипящей дистиллированной воде для удаления избытка кислорода с его поверхности. На сухую графитовую поверхность наносили 1 мкл ионной жидкости с помощью хроматографического шприца МШ - 1 М, равномерно распределяя по торцевой поверхности электрода (геометрическая площадь 0,5 см²). Такой пленочный электрод помещают в трехэлектродную ячейку с 10 мл 0,1 HCl (в качестве фоновой раствора). Далее без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 с. Затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму. Пик анодного окисления ртути регистрируется при потенциале в пределах 0,00-0,10 В (потенциал окисления ртути на графите) в постоянно-токовом режиме при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне от -1,2 до +1,0 В. Наблюдаемый анодный пик по высоте линейно зависит от концентрации ртути в ионной жидкости. На фиг.2 представлена градуировочная зависимость предельного диффузионного тока от концентрации ртути. Для регистрации вольтамперограмм использовали вольтамперометрический анализатор ТА-2 (НПП «Техноаналит», Томск, ТУ 4215-000-36304081-95).

При извлечении ртути из снеговой воды минимальная определяемая концентрация ртути составляла 0,0084±0,0002 мкг/л в методе ААС, причем эти результаты относятся к условно фоновым образцам снежного покрова. Результаты определения ртути в тех же трех пробах снеговой воды методом ИВА составили 0,0115±0,0003. Сравнение этих двух независимых методов удовлетворяет t (0,57<2,45) и F (2,46<4,15) статистическим критериям, и отличие результатов обоих методов статистически незначимо. Установленные таким образом минимальные концентрации определения ртути 0,008-0,012 мкг Hg в литре снеговой воды являются репрезентативными, определены в 10 мл объекта и соответствуют объемному концентрированию до 10 раз.

Метрологические характеристики расслаивающейся экстракционной системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота			
Введено Hg, мкг	Найдено Hg, мкг	R, %	D
0,00250	0,00240	96,5	248
	0,00237	95,0	171
	0,00243	97,0	291
<величина>±ε _α	0,00240±0,0001	96±4	240±150
Примечание: ε _α - доверительный интервал; R - степень извлечения, D - коэффициент распределения, общий объем системы 10 мл, объем органической компоненты (нижней фазы) 1 мл.			

Формула изобретения

Электрохимический способ определения ртути модификацией графитового электрода ионной жидкостью, заключающийся в извлечении ртути из водной расслаивающейся

системы, содержащей производное пиразолона и органическую кислоту, отличающийся тем, что для извлечения ртути из водного раствора к нему добавляют 1,5-2,0 ммоль антипирина и 0,7-1,0 ммоль 2-водной сульфосалициловой кислоты, сохраняя общий объем 10 мл, интенсивно встряхивают, отстаивают при температуре 25°C и центрифугируют для

5 формирования нижней фазы ионной органической жидкости, которую наносят в количестве 1 мкл для модификации на поверхность графитового электрода, затем его помещают в трехэлектродную ячейку с 0,1 моль/л HCl, без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 с и затем в режиме анодной развертки регистрируют

10 вольтамперограмму с пиком анодного окисления ртути, наблюдаемым при потенциале в пределах 0,00-0,10 В и линейно зависящим от концентрации ртути в ионной жидкости, в постоянно-токовом режиме при скорости развертки 80 мВ/с в диапазоне от -1,2 до 1,0 В.

15

20

25

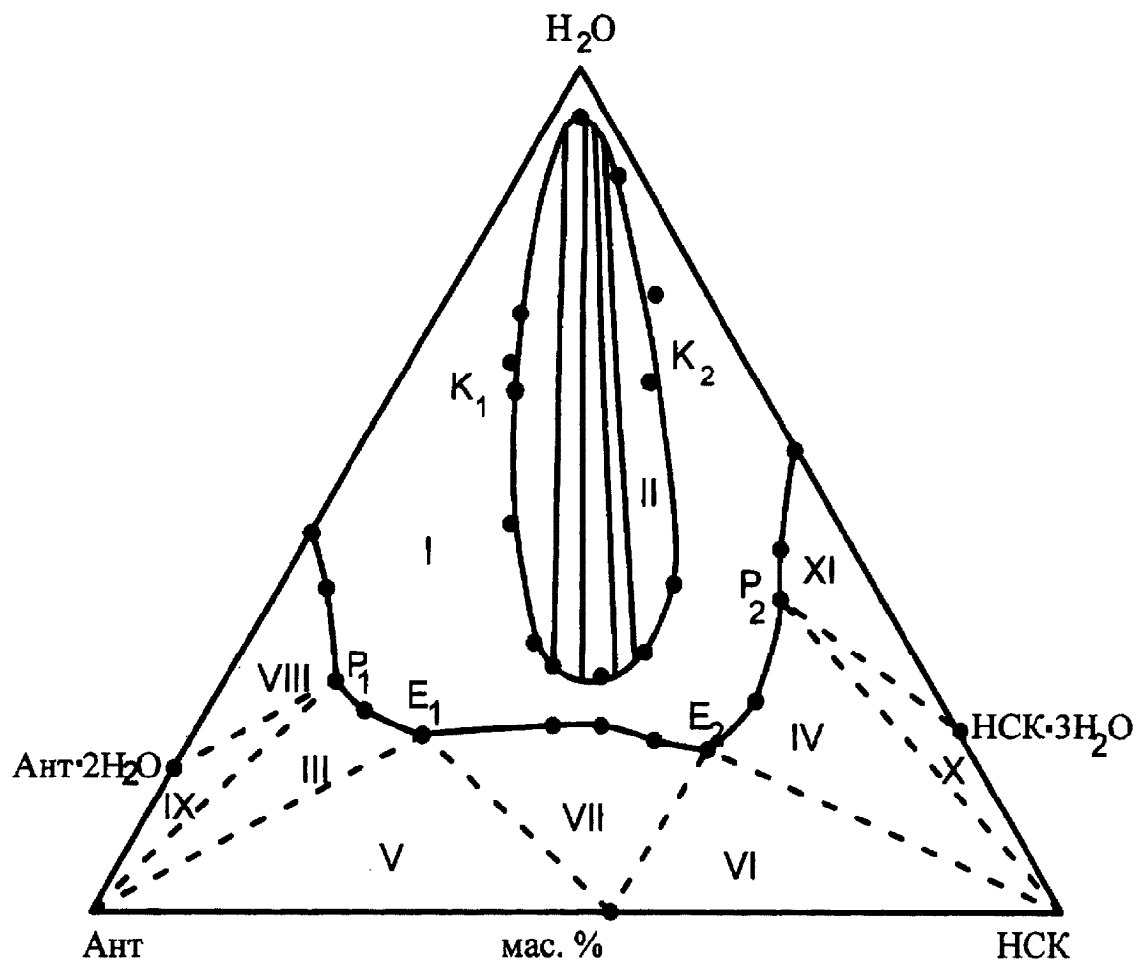
30

35

40

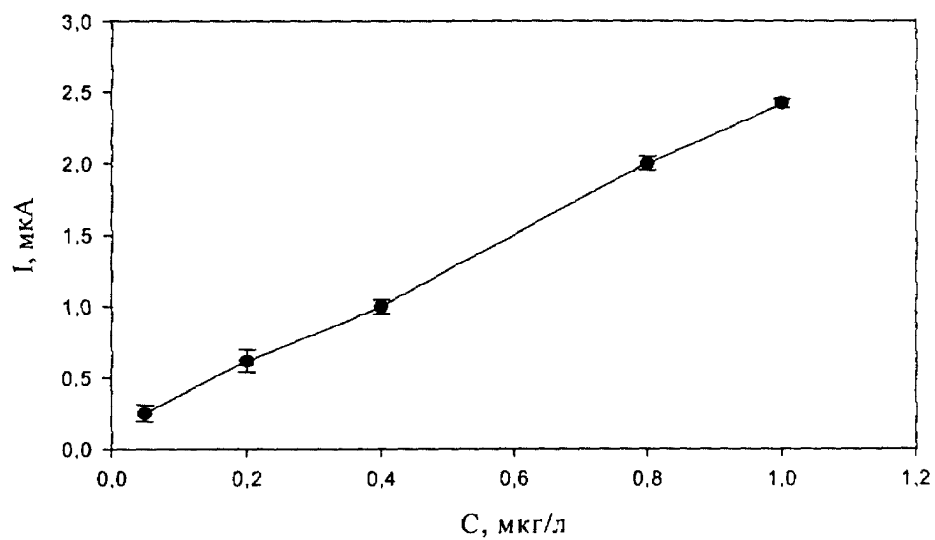
45

50



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



$$I[\mu\text{A}] = 0,16 + 2,27C_{\text{Hg}} [\mu\text{g/L}]$$

($r=0,995$)

График зависимости предельного диффузионного тока от концентрации стандартного раствора ртути

Фиг. 2