



(51) МПК
C01G 13/00 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)
G01N 31/00 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013103099/05, 23.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 23.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.01.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2313076 C1, 20.12.2007; . RU
 2339016 C1, 20.11.2008; . SU 1357759 A1,
 07.12.1987; . JP 2000144148 A, 26.05.2000

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн. 106,
 ФГБОУ ВПО "Алтайский государственный
 университет", отдел охраны интеллектуальной
 собственности

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ЭКСТРАКЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ РТУТИ (II) ИЗ ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРОВ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в аналитической химии для контроля полноты очистки технологических растворов от ионов ртути. Способ экстракционного извлечения ртути (II) из хлоридных растворов включает экстракцию ртути из водной фазы в органическую компоненту расслаивающей системы вода-антипирин-органическая кислота. Для количественного концентрирования ртути (II) в гидрофобный расплав органической фазы ацетилсалицилата

антипириния используют антипирин и ацетилсалициловую кислоту в мольном соотношении 1:1. При этом осуществляют нагрев на водяной бане до температуры 90°C в течение 20-30 минут, интенсивное встряхивание и перемешивание. Осадок органической фазы представляет собой концентрат ртути и может быть использован в качестве аналитического образца. Изобретение позволяет уменьшить расход антипирина. 1 ил., 2 табл.

RU
 2 5 2 3 4 6 7
 C 1

RU
 2 5 2 3 4 6 7
 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 523 467**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C01G 13/00 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)
G01N 31/00 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013103099/05, 23.01.2013

(24) Effective date for property rights:
23.01.2013

Priority:

(22) Date of filing: 23.01.2013

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn. 106,
FGBOU VPO "Altajskij gosudarstvennyj
universitet", otdel okhrany intellektual'noj
sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Temerev Sergej Vasil'evich (RU)

(73) Proprietor(s):

Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)

(54) **METHOD OF MERCURY (II) EXTRACTION FROM CHLORIDE SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of mercury (II) extraction from chloride solutions includes extraction of mercury from a water phase into an organic component of a stratifying system water-antipyrine-organic acid. To provide quantitative concentration of mercury (II) in a hydrophobic melt of an organic phase of antipyrinum acetylsalicylate antipyrine and acetylsalicylic acid in a molar ratio 1:1 are used. In the course of the process

heating on the water bath to a temperature of 90°C for 20-30 minutes, intensive shaking up and mixing are carried out. Sediment of the organic phase represents a mercury concentrate and can be used as an analytic sample.

EFFECT: invention makes it possible to reduce antipyrinum consumption.

1 dwg, 2 tbl

RU
2 5 2 3 4 6 7
C 1

RU
2 5 2 3 4 6 7
C 1

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды и направлено на разработку средств аналитического контроля водных экосистем, фонового мониторинга природных вод и водных технологических растворов на содержание ртути.

5 Ртуть(II) - токсикант первого класса опасности и способы концентрирования и извлечения ртути из растворов актуальны для эффективной очистки технологических растворов и лабораторных стоков с последующим определением инструментальными методами. Для селективного извлечения алкилированных форм ртути используются органические растворители, например гексан, спирты, в комбинации с криогенными
10 ловушками, специальными полисорбентами с последующим элюированием в жидкостном варианте хроматографии либо программируемой термодесорбцией с поверхности сорбента в тракт газового хроматографа с масс-селективным детектированием металлоорганических форм ртути. Ртуть контролируют в биологических образцах (растениях, рыбе и гидробионтах). Из воздуха пары ртути концентрируют на золотой
15 сорбент методом амальгамации с последующим определением сигнала резонансной абсорбции монохроматического излучения при 253,7 нм. [Л.И. Кузубова, О.В. Шуваева, Г.Н. Аношин. Метилртуть в окружающей среде (распределение, образование в природе, методы определения). Аналитический обзор, Серия Экология, ВЫП.59/ГПНТБ СО РАН. Ин. неорг. химии. - Новосибирск, 2000, - 82 с.]

20 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
25 определением методом «холодного» атомарного пара. Данный метод не позволяет воспроизводимо определять ультрамалые количества ртути, содержащиеся в жидкой водной среде, требуется дополнительное концентрирование, например экстракционное.

Рассмотрим способ концентрирования ионов ртути (II) с применением систем с расслаиванием без органического растворителя [Темерев С. В. Определение ртути в
30 водных экосистемах // Журнал аналитической химии. Т. 63, №3, С.322 - 326]. Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту, прототипом, является способ [«Способ определения ртути в воде», патент РФ №2313076 от 20.12.07 / С.В. Темерев, Б.И. Петров // Б.И. 2007, №35], заключающийся в концентрировании ртути из водной фазы раствора в
35 органическую компоненту (фазу) расслаивающейся системы H₂O - AntH (антипирин) - HSSA (сульфосалициловая кислота). Концентрирование ртути происходит из жидкой пробы в режиме «in situ», то есть во время формирования нижней фазы расслаивающейся системы.

40 Недостатком является гидрофильность или сродство к главному гомогенизирующему компоненту системы - воде. Для расслаивания используется мольное соотношение реагентов (2:1) антипирин:сульфосалициловая кислота.

В предлагаемом изобретении отличительные признаки:

- гидрофобность ацетилсалициловой кислоты как анионной компоненты ацетилсалицилата антипириния - органической по составу соли;
- 45 • замена сульфосалициловой кислоты на более слабую ацетилсалициловую уменьшает кислотность системы, и количество антипириния, которое необходимо для оптимального расслаивания системы на водную (отдающую) и органическую (извлекающую) фазы.

Сущность изобретения

Способ экстракционного извлечения ртути (II) из хлоридных растворов, заключающийся в том, что для количественного концентрирования ртути (II) в гидрофобный расплав органической фазы ацетилсалицилата антипириния к 5 мл хлоридного анализируемого раствора с рН менее 3,0 добавляют 1,00 г (5,3 ммоль) антипириния и 1,00 г (5,6 ммоль) ацетилсалициловой кислоты, нагревают на водяной бане до температуры 90°C в течение 20-30 минут, интенсивно встряхивая и перемешивая для химического взаимодействия между антипирином и ацетилсалициловой кислотой в виде солевого расплава ионной жидкости.

В заявляемом изобретении соотношение реагентов соблюдается в пределах единицы. Избыток антипириния экономически нецелесообразен, а избыток аспирина может вызвать образование твердых осадков в водной фазе или на границе органической и водной фаз. Если анализируемый раствор имеет щелочную реакцию, то его следует подкислить хлороводородной кислотой до $\text{pH} < 3$.

Способ экстракционного извлечения ртути (II) из хлоридных растворов ($\text{pH} < 3$): ионы ртути извлекаются в результате воздействия органической соли - ацетилсалицилата антипириния, которая формируется *in situ* в нижней части раствора без органического растворителя. Для эффективности извлечения ионов из хлоридного раствора необходимо соблюдать оптимальное мольное соотношение реагентов (антипириния и ацетилсалициловой кислоты составляет 1: 1) и температуру не более 90°C в течение 20-30 минут, интенсивное встряхивание пробирки для перемешивания водной и органической фазы.

Осуществление изобретения

Предварительно методом «введено-найдено» определяют степень извлечения ртути данной системой из модельных водных растворов (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 (антипириния и ацетилсалициловой кислоты) в соотношении 1:1 методом последовательного разбавления в диапазоне от 0,1 мкг до 10 мкг ртути в 1 л раствора.

В стеклянную пробирку для концентрирования общим объемом 10 мл вводят 5 мл хлоридного раствора с рН менее 3,0, затем добавляют сухие порошкообразные вещества - химические реагенты:

- антипирин «фармакопейный» (брутто формула $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$, температура плавления 113°C, молекулярная масса 188,23 г/моль),

- ацетилсалициловую кислоту (брутто формула $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ температура плавления 136°C, молекулярная масса 180,16 г/моль),

в количествах 5,3 ммоль и 5,6 ммоль соответственно, обеспечивающих расслаивание на две жидкие фазы в системе (общий объем 6,0-6,5 мл) с единственным растворителем - водой 5,0 мл, затем пробирку плотно закрывают пробкой, встряхивают до растворения твердых порошков реагентов, помещают на водяную баню (при температуре не более 90°C) и выдерживают 20-30 минут, периодически интенсивно встряхивают пробирку для перемешивания водной и органической фазы.

В результате химического взаимодействия система расслаивается на верхнюю водную и нижнюю органическую фазы. Последняя количественно концентрирует ртуть (II) в гидрофобный расплав органической фазы ацетилсалицилата антипириния (Таблица 1).

Затем аликвоту концентрата ртути анализируют в графитовой кювете атомно-абсорбционным или другим инструментальным методом.

При расчете общего содержания ртути в органической фазе необходимо четко измерять объем концентрата и объем (массу) аликвоты концентрата для анализа

инструментальным методом. Процесс расслаивания можно ускорить центрифугированием. Ртуть количественно концентрируется в гидрофобный расплав органической фазы ацетилсалицилата антипириния (таблица 1).

Концентрирование ртути происходит из водного раствора в режиме «in situ», то есть во время формирования нижней фазы системы в результате протолитического взаимодействия между антипирином и аспирином.

Результаты определения ртути (II) методом «введено-найдено» представлены в табл.1 в модельной системе вода-ацетилсалициловая кислота-антипирин при молярном соотношении реагентов 1:1. Общий объем системы от 6,0 до 6,5 мл. Объем водной фазы 5,0 мл. Объем органической фазы до 1,5 мл. После экстракции ртути (II) из модельных растворов концентрация ртути в водной фазе составляла менее 0,01 мкг/мл. Площади пиков контрольного «холостого» опыта вычитали. Минимальные определяемые концентрации ртути составляют в пределах 0,5 мкг/л.

Для количественного извлечения ртути (II) из хлоридного раствора (pH<3) ионы ртути извлекаются в результате воздействия органической соли - ацетилсалицилата антипириния, которая формируется in situ в нижней части раствора без органического растворителя. Для эффективности извлечения ионов из хлоридного раствора необходимо соблюдать оптимальное мольное соотношение реагентов (антипирин и ацетилсалициловой кислоты составляет 1:1). Это соотношение соответствует минимальной электропроводности водной фазы (таблица 2).

Результаты исследования соотношений компонентов (объемов водной и органической фаз) представлены в таблице 2. Оптимальное соотношение реагентов в табл.2 выделено жирным шрифтом. Для анализа водной фазы используют гидридный метод восстановления Hg(II) до Hg(0) щелочным 3%-ным раствором NaBH₄. Концентрацию паров определяют по резонансному абсорбционному поглощению УФ света с длиной волны 253,7 нм от лампы полого катода [Жилин Д.М. Экспресс-методика определения ртути (II) в присутствии гумусовых кислот / Д.М. Жилин, И.В. Перминова, В.С. Петросян // Вест.Моск. ун-та, - сер. 2. - Т. 41. - №3. 2000. - С. 214-215].

Типичный градуировочный график в координатах площадь пика адсорбционного поглощения - концентрация ртути мкг/мл представлен на рис.1. Методом градуировочного графика ($S[\text{см}^2]=1,82+0,25C_{\text{Hg}}[\text{мкг/мл}]$) исследуют распределение ртути (II) в модельных системах водный раствор Hg(II) - расплав ацетилсалицилата антипириния методом «введено-найдено». Градуировочные графики строят в день выполнения исследований.

Осадок органической фазы представляет собой концентрат ртути и может быть использован в качестве аналитического образца для определения аналитического сигнала другими инструментальными методами. Способ применяется для аналитического контроля полноты очистки технологических растворов, содержащих ионы ртути.

Таблица 1

№	«Введено» в водную фазу, мкг	«Найдено» в органической фазе, мкг	R, %	D
1	20,00	19,07	99,0	471
2		21,44	96,3	129
3		20,24	99,0	505
			98±4	129-505
Зависимость физико-химических свойств водной фазы от состава				

Таблица 2

№	m(C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O), г	m (C ₉ H ₈ O ₄),г	M(C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O): M (C ₉ H ₈ O ₄)	pH	α, мСм/м	Объем ВФ, мл	Общий объем, мл
1	1,00	1,00	0,95	2,70	121	5,00	6,00-6,50
2		0,75	1,26	2,74	225		
3		0,50	1,89	2,90	258		
4		0,25	3,78	3,10	415		
5		0,15	6,38	3,20	332		
Результаты исследования соотношений объемов водной и органической фаз							

Формула изобретения

10 Способ экстракционного извлечения ртути (II) из хлоридных растворов, заключающийся в экстракции ртути из водной фазы в органическую компоненту расслаивающей системы вода-антипирин-органическая кислота, отличающийся тем, что для количественного концентрирования ртути (II) в гидрофобный расплав органической фазы ацетилсалицилата антипириния используют антипирин и
15 ацетилсалициловую кислоту в соотношении 1:1, нагревая на водяной бане до температуры 90°C в течение 20-30 минут, интенсивно встряхивая и перемешивая.

20

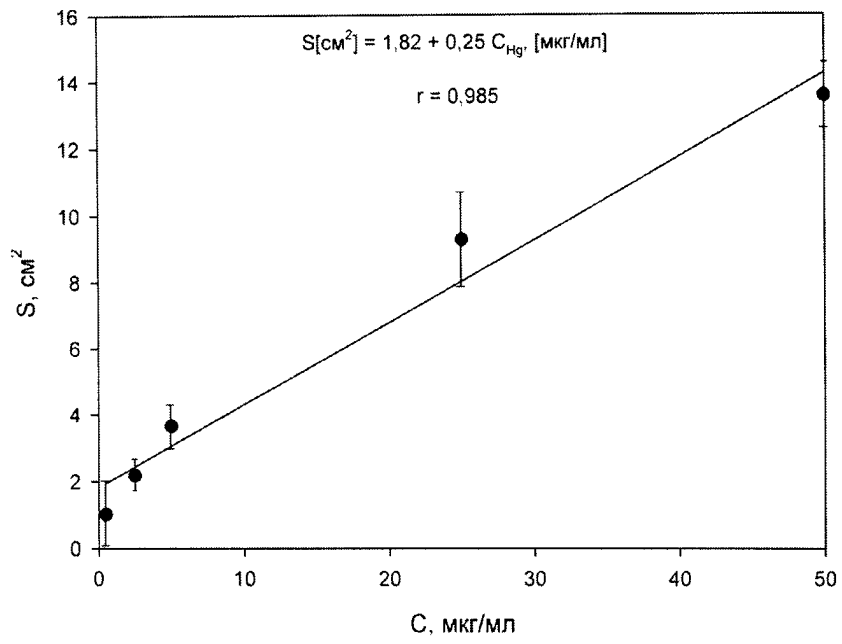
25

30

35

40

45



Градуировочный график модельных растворов ГСО ртути (II)
Рис.1