



УКРАЇНА

(19) **UA**

(11) **108763**

(13) **U**

(51) МПК

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 11/10 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: **u 2016 01674**

(22) Дата подання заявки: **22.02.2016**

(24) Дата, з якої є чинними
права на корисну
модель: **25.07.2016**

(46) Публікація відомостей
про видачу патенту: **25.07.2016, Бюл.№ 14**

(72) Винахідник(и):

**Пономарьова Людмила Петрівна (UA),
Сучков Ігор Олександрович (UA)**

(73) Власник(и):

**ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ І.І. МЕЧНИКОВА,
вул. Дворянська, 2, м. Одеса, 65082 (UA)**

(54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ РОЗЧИННИХ КОМПОНЕНТІВ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ У ПРОБАХ МОРСЬКОЇ ВОДИ

(57) Реферат:

Спосіб визначення розчинних компонентів органічної речовини в пробах морської води полягає в сорбції органічної речовини на придонних сорбентах з переведенням їх в тверду фазу і піролізу з подальшою реєстрацією. Піроліз зразка здійснюють при 450-480 °С в присутності каталізатора окису-закису кобальту, при масовому співвідношенні його з навіскою зразка (К:Н), рівному (0,5-0,75):1.

UA 108763 U

Корисна модель призначена для використання в геології, геохімії та екології, при пошуках морських родовищ нафти і газу, а також для контролю за рівнем забруднення нафтопродуктами морського середовища.

Для отримання оперативної інформації необхідно мати прості і доступні експресні методи аналізу.

Відомо багато методів визначення органічного вуглецю в донних відкладах і пробах морської води шляхом мокрого і сухого спалювання та ін. Всі вони переважно трудомісткі і тривалі за часом проведення, в кожному з них є і обмеження. Нижче наводяться деякі з них:

1. Відомий метод визначення по Люцареву-Романкевич [1], який полягає в тому, що на початку проба для аналізу проходить стадію попередньої підготовки, яка полягає в тому, що навіску проби обробляють в фарфоровому тиглі соляною кислотою, обсяг якої залежить від передбачуваної карбонатності (2-3 мл). Потім додають дистильовану воду. Розчини в тиглях упарюють досуха на водяній бані, після чого вміст в тиглях переносять в кварцовий човник для спалення в струмі кисню при температурі 950 °С. Газу, що виділяється при згоранні проби, оксиди вуглецю, сірки та азоту - з потоком кисню направляють через газопромивний посуд з розчином сильного відновника (гіпосульфату натрію і йодиду калію) і очищають додатково грубозернистим гідропіритом і ангідроном. Таким чином видаляють оксиди азоту та сірки, що заважають аналізу, а потік газу направляють в кулонометричний елемент з розчином хлористого барію, де проводиться визначення вуглецю в навісці проби.

Недоліком даного методу є отримання недостовірних даних у зв'язку з кислотною обробкою проб, при якій видаляється частина органічної речовини, що не враховується в кінцевому результаті аналізу, трудомісткість проведення процесу підготовки проби для аналізу і тривалість за часом виконання.

2. Відомий метод визначення органічного вуглецю в морських донних відкладах за методом Горбаренко С.А. [2]. Спочатку в пробі визначають карбонатний вуглець шляхом розкладання проби 4 %-ним розчином соляної кислоти з підігрівом в реакторі. Потім визначають загальний вуглець методом спалювання проби при температурі 1000-1100 °С в струмі кисню і по різниці визначають вміст органічного вуглецю. Час визначення 40-60 хв. Однак, при використанні даного методу отримують неточні результати. Обробка кислотою досить трудомістка операція і, крім того, частково, органічна складова піддається соляно-кислотному гідролізу, зменшуючи достовірність визначення в результаті втрат, які становлять 15-20 %. Недоліком способу є також тривалість проведення процесу, оскільки на один аналіз з підготовкою витрачається більше однієї години.

3. Найбільш близьким з відомих способів, взятий за прототип, є метод С.В. Люцарева [3], де окислення органічної речовини проводиться за допомогою окислювальних сумішей (сірчанохромової або персульфатної) з реєстрацією CO_2 , що дає можливість визначення органічного вуглецю безпосередньо у воді, без попереднього випарювання. Автором внесена суттєва зміна - автоматизоване кулонометричне титрування CO_2 і реєстрація отриманих результатів, що дозволяє стежити за процесом спалення. Точність 3 % при концентрації 2 мг/л, тривалість одного аналізу 1,5 години. Також була зменшена величина холостого досліду, що було досягнуто прогріванням окислювальної суміші безпосередньо в приладі перед аналізом з відведенням CO_2 , що утворюється. Недолік методу полягає в тому, що попереднє видалення з води неорганічної CO_2 при 60-70 °С шляхом надлишкового підкислення і 5-хвилинної продувки очищеним повітрям може бути джерелом втрати органічної речовини.

Органічна речовина є сумішшю розчинних (рідких вуглеводнів) і нерозчинних компонентів (гумінових кислот і гуматів). Кількість розчинних компонентів знаходиться в прямій залежності від органічного вуглецю, що дозволяє отримувати перші відомості для рекогносцирувальної оцінки наявності їх в досліджуваних об'єктах морського середовища.

В основу корисної моделі поставлена задача розробки способу визначення сумарної кількості розчинних компонентів органічної речовини за органічним вуглецем в пробах морської води із забезпеченням експресності, доступності, точності при виконанні аналізів.

Поставлена задача вирішується способом визначення розчинних компонентів органічної речовини у пробах морської води, що включає сорбцію на природних сорбентах з переведенням у тверду фазу і піроліз з подальшою кількісною реєстрацією, і відрізняється тим, що піроліз вихідного зразка здійснюється при 450-480 °С у присутності каталізатора окису-закису кобальту, при масовому співвідношенні його з навіскою проби (К:Н), рівному (0,5-0,75): 1.

Здійснюється спосіб наступним чином.

Відбирають проби морської води, відповідно до стандартних методик. Готують сорбент на основі морських мулів, потім навіску сорбенту поміщають у бакпечатку з поліхлорвінілу, яка перемішується з пробною морською водою і витримується протягом однієї години. Після цього

шляхом упарювання при t 40-60 °С доводять до повітряно-сухого стану. Сухий сорбент з сорбованою органічною речовиною піддають піролітично-кулонометричному визначенню при t 450-480 °С у присутності каталізатора окису-закису кобальту. За результатами аналізу судять про вміст органічного вуглецю у пробі морської води. Як показали дослідження, часу на проведення аналізу за пропонуваним способом витрачається у два рази менше, а точність і відтворюваність результатів краще відносно відомих.

Дослідження проводилися у науково-дослідній лабораторії морської геології і геохімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова. Визначення органічного вуглецю проводилося з використанням аналізатора АН-7560 піролітично-кулонометричним методом.

Для відбору проб морської води використовували ємності для малих об'ємів, зручні та практичні бакпечатки з поліхлорвінілу з пробками, що щільно закриваються та забезпечують герметичність і повне збереження проб при транспортуванні. Також вони дешеві і придатні для багаторазового використання при випаровуванні у діапазоні температур від 40 до 60 °С.

Проведені дослідження з вибору кількості сорбенту і обсягу водних проб для сорбції органічної речовини у межах від 1 г до 10 г та від 10 мл до 100 мл. Дослідним шляхом встановлено найбільш оптимальне співвідношення сорбенту і водної проби 5 г: 10 мл і 5 г: 20 мл, тобто 1:2 і 1:4. При значеннях співвідношень 1:10 результат фіксується з більшою аналітичною погрешністю, а при більших (1:20) збільшується час підготовки зразка з переведенням у тверду форму для аналізу.

Наступним важливим фактором при проведенні експериментальних досліджень по визначенню розчинних компонентів органічної речовини є температурний режим і часові інтервали (постійна часу) для контролю завершення процесу піролізу. Досліди проводилися з використанням ДСО з атестованими значеннями Сорг і Сзаг (СДО-1, СДО-2, СДО-3 з різними літологічними характеристиками). Для здійснення низькотемпературного піролізу як каталізатор використовувався закис-окис кобальту з відпрацюванням оптимального співвідношення його до навіски аналізованої проби К:Н. У таблицях 1, 2 і 3 наведені результати досліджень на стандартних зразках, які дозволили вибрати необхідні умови для проведення аналізу водних проб пропонуваним способом: оптимальне співвідношення К:Н - (0,5-0,75):1 (табл.1); тимчасові інтервали t -2,0-2,5 хв. (t - постійна часу) для контролю завершення процесу піролізу (табл. 2); температура піролізу 450-480 °С (табл. 3).

Як можна бачити з таблиці 1, взяті інтервальні значення К:Н<0,5:1 недостатні для проведення низькотемпературного піролізу, а значення >0,75:1 призводять до перегріву каталізатора та сприяє підвищенню температури, що призводить до збільшення органічного вуглецю за рахунок піролізу нерозчинних компонентів органічної речовини - гумінових кислот і гуматів, що починається. У зв'язку з цим оптимальне співвідношення (К:Н) прийнято (0,5-0,75):1.

Таблиця 1

ДСО	Сорг. атест. знач., мас. %	Органічний вуглець, мас. %			
		К:Н			
		0,25:1	0,5:1	0,75:1	1:1 і >
СДО-1	1,09	0,70	1,06	1,09	1,30
СДО-2	0,32	0,21	0,34	0,36	0,56
СДО-3	0,34	0,19	0,19	0,34	0,89

У таблиці 2 наведені дані з фіксацією результатів аналізу у часових інтервалах (постійних часу і) і визначених значень органічного вуглецю

Таблиця 2

дсо	Атест. значен. мас. %	Органічний вуглець, мас. %					С заг. атест.	С карб.
		t1	t2	t3	t4	С орг.		
Теригенна глина								
СДО-1	1,09	0,90	1,06	1,12	1,19	1,06	2,79	1,73
			Вулканогенно-теригенний мул					
СДО-2	0,32	0,27	0,30	0,34	0,36	0,30	0,85	0,55
Вапняний мул								
сдо-3	0,34	0,25	0,34	0,36	0,40	0,34	8,76	8,42

Примітка: t1-t2-t3-t4 відповідає 1,5-2,0-2,5-3 хв.; С орг. - по t2; С карб. - по різниці.

Як видно з таблиці 2 процес піролізу органічного вуглецю завершується в інтервалах t2-t3 (2,0-2,5 хв).

- 5 В таблиці 3 наведені експериментальні дані вмісту органічного вуглецю у стандартних пробах ДСО в залежності від співвідношення каталізатору до навіски і температури піролізу К:Р/t°C, що і дозволило вибрати оптимальні умови для виконання аналізу.

Таблиця 3

ДСО	Сорг. атест. знач. мас. %	Органічний вуглець, мас. %				
		К:Н/t°C				
		0,25:1/400	0,5:1/450	0,75:1/480	1:1/500	1,25:1/520
СДО-1	1,09	0,60	1,04	1,10	1,15	1,40
СДО-2	0,32	0,15	0,30	0,34	0,40	0,60
СДО-3	0,34	0,16	0,31	0,35	0,39	0,90

- 10 Аналіз результатів, що наведені у таблиці 3, дозволив встановити температуру піролізу у межах 450-480 °С при аналогічних співвідношеннях К:Н, зазначених у таблиці 1. Крім цього, дані таблиці 3 свідчать про те, що при збільшенні співвідношень К:Н і температури відбувається збільшення кількості органічного вуглецю за рахунок початку піролізу гуматів, зазначених раніше.

- 15 Крім зазначених вище експериментів, проводилися також дослідження у порівнянні результатів визначення вмісту органічного вуглецю у водних пробах пропонованим способом з результатами традиційних методів, більш трудомістких і тривалих за часом проведення. Для експерименту були відібрані проби поверхневих і придонних шарів води. Результати зіставлення вмістів органічного вуглецю у морській воді, отриманих різними методами аналізу, наведені у таблиці 4.
- 20

Таблиця 4

№ експерименту і проби	Вміст органічного вуглецю, мас. %		
	Методи аналізу		
	Сухе спалення	Метод добавок	Пропонований метод
1	2	3	4
I Поверхневий шар води			
1	0,14	0,17	0,20
2	0,14	0,18	0,21
3	0,13	0,17	0,19
4	0,12	0,19	0,18
5	0,12	0,20	0,19
6	0,12	0,18	0,22
7	0,11	0,17	0,21
II Придонний шар води			
8	0,33	0,36	0,38
9	0,30	0,38	0,39
10	0,31	0,33	0,37
11	0,29	0,30	0,35
12	0,31	0,32	0,35
13	0,32	0,32	0,36

- Результати досліджень, наведені в таблиці 4, свідчать про те, що пропонований спосіб придатний для будь-яких видів природних водних середовищ, а також показують хорошу допустиму зіставність і точнішу інформацію про вміст розчинних компонентів органічної речовини.
- 25

Пропонований спосіб задовольняє всім вимогам, що пред'являються до аналізів, має значну перевагу по відношенню до відомих - доступність, експресність, точність і достовірність, що розширює сферу застосування для визначення вмісту органічного вуглецю в різних об'єктах

водного середовища, незалежно від матричного складу і концентрацій, для рекогносцирувальних оцінок при пошукових і екологічних дослідженнях.

Джерела інформації:

1. Люцарев С.В., Романкевич Е.А. Органическое вещество донных осадков. Нефтегазогенетические исследования в Индийском океане. - М.: Ин-т океанологии АН СССР, 1982. - С. 84.
2. Горбаренко С.А., Токарчук Т.Н. Методика экспрессного определения CaCO_3 в морских осадках. - В кн.: Современные методы морских геологических исследований. Материалы Всесоюзного совещания. - М., 1987. - Т. 2. - С. 63.
3. Люцарев С.В. Автоматизированный прибор для определения углерода органических веществ в природных водах. - В сб.: Гидрохимические материалы. - 1969. - Т. 49. - 207 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 15 Спосіб визначення розчинних компонентів органічної речовини в пробах морської води, що полягає в сорбції органічної речовини на придонних сорбентах з переведенням їх в тверду фазу і піролізу з подальшою реєстрацією, який **відрізняється** тим, що піроліз зразка здійснюють при 450-480 °С в присутності каталізатора окису-закису кобальту, при масовому співвідношенні його з навіскою зразка (К:Н), рівному (0,5-0,75):1.

20

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601