



УКРАЇНА

(19) UA (11) 36250 (13) U

(51) МПК (2006)

G01N 31/00

G01N 29/00

G01N 22/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ У РОЗЧИНАХ

1

(21) u200802873

(22) 05.03.2008

(24) 27.10.2008

(46) 27.10.2008, Бюл.№ 20, 2008 р.

(72) АДЄЄНКО АНАТОЛІЙ ПЕТРОВИЧ, UA, БАК-  
ЛАНОВ ОЛЕКСАНДР МИКОЛАЙОВИЧ, UA, БЕ-  
ЛОВА ОЛЕНА ОЛЕКСАНДРІВНА, UA(73) ДОНБАСЬКА ДЕРЖАВНА МАШИНОБУДІВНА  
АКАДЕМІЯ, UA(57) Спосіб визначення ртуті у розчинах, що вклю-  
чає попереднє руйнування органічних речовин  
ртуті дією ультразвуку, екстракційне концентру-  
вання ртуті розчином дитизону у чотирехлористо-  
му вуглеці, руйнування екстракту ртуті дією ульт-  
развуку і визначення вмісту ртуті абсорбцією

2

"холодної пари", який відрізняється тим, що руй-  
нування органічних речовин ртуті проводять одно-  
часною дією ультразвуку частотою 18...100 кГц,  
інтенсивністю 1,5...2,5 Вт/см<sup>2</sup> та ультразвуку частотою 1,0...2,5 МГц, інтенсивністю 2,5...3,0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 20...40 с, екстракцію проводять розчином дитизону у чотирехлористому вуглеці під дією ультразвуку частотою 500...800 кГц, інтенсивністю 0,3...0,5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1...3 хв., а руйнування органічного екстракту ртуті проводять одночасною дією ультразвуку частотою 18...100 кГц і інтенсивністю 1,5...2,5 Вт/см<sup>2</sup> та ультразвуку частотою 1,0...2,5 МГц і інтенсивністю 2,5...3,0 Вт/см<sup>2</sup> протягом 15...30 с.

Корисна модель відноситься до аналітичної хімії, а саме до способів визначення ртуті і може бути використана при аналізі природних вод, розсолів і розчинів кухонної солі при контролі стану навколишнього середовища, якості продукції в соляній та фармацевтичній галузях промисловості.

Відомий спосіб визначення ртуті, заснований на попередній хімічній підготовці, що включає розчинення проби в сірчаній кислоті в присутності перманганату калію, відновлення ртуті до атомарного стану хлоридом олова (II) і визначення вмісту ртуті „абсорбцією холодної пари” [Гладышев В.П. Аналитическая химия ртути. -М.: Наука, 1974, 150с.].

Є також спосіб визначення ртуті, що полягає в екстрагуванні ртуті розчином дитизону в метилізо-  
бутилкетоні, гомогенізації екстракту ртуті етанол-  
ом, відновленні ртуті до атомарного стану хлори-  
дом двох валентного олова [Шевчук И.А., Метиль  
Н.Н. Повышение чувствительности непламенного  
атомно-абсорбционного определения ртути в во-  
дах// Химия и технология воды, 1987. - Т.9, №3, -  
С.247-249].

Найбільш близьким до способу що заявляється  
(найближчий аналог) є спосіб визначення ртуті  
у природних водах, розсолах і розчинах кухонної

солі, що включає попереднє руйнування органіч-  
них речовин ртуті дією ультразвуку (УЗ) частотою  
18-44кГц, інтенсивністю 10-15Вт/см<sup>2</sup> на протязі 60-  
80с, екстракційне концентрування ртуті розчином  
дитизону у чотирехлористому вуглеці, руйнуван-  
ня екстракту ртуті дією УЗ частотою 18-24кГц, ін-  
тенсивністю 12,5-20Вт/см<sup>2</sup>, відновлення ртуті до  
атомарного стану хлоридом олова (II) і визначення  
вмісту ртуті абсорбцією „холодної пари” [Чмиленко  
Ф.О., Бакланов О.М., Чуйко В.Т., а. с. СРСР  
№1730657, А1, 30.04.1992р., Бюл №16].

Загальними суттєвими ознаками відомого спо-  
собу і того, що заявляється є руйнування органіч-  
них речовин ртуті дією УЗ, екстрагування ртуті  
розчином дитизону у чотири-хлористому вуглеці,  
руйнування екстракту ртуті дією УЗ, відновлення  
ртуті до атомарного стану хлоридом олова (II) і  
визначення вмісту ртуті абсорбцією „холодної па-  
ри”.

Недоліками способу є низька точність і недо-  
статня відтворюваність результатів визначення  
ртуті (відносне стандартне відхилення результатів  
визначення ртуті  $S_r \geq 0,15$ ), що пов'язано з немож-  
ливістю повного руйнування органічних речовин  
ртуті дією УЗ тільки однієї частоти, неповною екст-  
ракцією ртуті при механічному струшуванні і втра-

(13) U

(11) 36250

(19) UA

тами ртуті, унаслідок використання УЗ високої інтенсивності ( $12,5\text{--}20\text{Вт/см}^2$ ) для руйнування екстракту ртуті.

Використання УЗ двох частот для руйнування органічних речовин ртуті у розчинах кухонної солі, розсолах і природних водах та для руйнування екстрактів ртуті обумовлено більш високою ефективністю двочастотного УЗ у порівнянні з УЗ однієї частоти. Це пояснюється особливостями утворення і схлопування кавітаційних пухирців при двочастотній дії УЗ при якій переважно (більше 90%) утворюються малих сферичних кавітаційних пухирців, при схлопуванні саме яких і інтенсифікуються дані процеси.

У таблиці 1 наведені результати порівняння способу визначення ртуті за найближчим аналогом та способом, що пропонується.

У способі за найближчим аналогом. Параметри УЗ при руйнуванні органічних речовин ртуті у розчинах кухонної солі, природних водах та розсолах були наступні: частота УЗ  $22\text{кГц}$ , інтенсивність  $12\text{Вт/см}^2$ , час дії  $60\text{с}$ . Параметри УЗ при руйнуванні екстрактів ртуті: частота УЗ  $22\text{кГц}$ , інтенсивність  $15\text{Вт/см}^2$ , час дії  $25\text{с}$ .

У способі, що заявляється. Параметри УЗ при руйнуванні органічних речовин ртуті у розчинах кухонної солі, природних водах та розсолах були наступні: частота УЗ  $22\text{кГц}$ , інтенсивність  $2,0\text{Вт/см}^2$  та частота УЗ  $1,0\text{МГц}$ , інтенсивність  $2,5\text{Вт/см}^2$ , час дії  $30\text{с}$ . Параметри УЗ при проведенні екстракції ртуті були такі: частота  $500\text{кГц}$ , інтенсивність  $0,4\text{Вт/см}^2$ , час дії  $2\text{хв}$ . Параметри УЗ при руйнуванні екстрактів ртуті були наступні: частота УЗ  $22\text{кГц}$ , інтенсивність  $2,0\text{Вт/см}^2$  та частота УЗ  $1,0\text{МГц}$ , інтенсивність  $2,5\text{Вт/см}^2$ , час дії  $30\text{с}$ .

З табл. 1 випливає, що найбільш точні результати визначення ртуті виходять при використанні способу, що пропонується. При використанні способу за найближчий аналогом відносне стандартне відхилення результатів аналізу становить  $S_r = 0,150\text{--}0,170$ ; а у способі, що пропонується  $S_r = 0,073\text{--}0,090$ .

Подальші досліді проводили на пробах, підготовлених таким чином: ртуть із розчинів, що досліджуються, була попередньо видалена, потім після підкислення розчинів до рН 1, знову введена у розчини проб до концентрації  $2,000\text{мкг/л}$ . У кожній пробі визначали вміст ртуті. Далі розраховували ступінь витягу ртуті як відношення кількості знайденої ртуті до кількості введеної у % і заносили отримані результати у таблиці 2-10.

Зміна частоти низькочастотного УЗ при руйнуванні органічних речовин ртуті у розчинах кухонної солі, природних водах та розсолах від  $18$  до  $100\text{кГц}$  на величину витягу ртуті не сказалася (табл. 2). Порівняння результатів, одержаних з використанням високочастотного УЗ частотою

$0,9\text{--}5,0\text{МГц}$  показало, що кращі результати були отримані при використанні УЗ частотою  $1,5\text{--}2,5\text{МГц}$  (табл. 3). При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути  $1,5\text{--}2,5\text{Вт/см}^2$ , а високочастотного -  $2,5\text{--}3,0\text{Вт/см}^2$  (табл. 4). Час дії УЗ повинен бути  $20\text{--}40\text{с}$  (табл. 5).

При екстрагуванні ртуті під дією УЗ максимальна величина витягу ртуті була при частоті  $500\text{--}800\text{кГц}$ , інтенсивності  $0,3\text{--}0,5\text{Вт/см}^2$  протягом  $1\text{--}3\text{хв}$ . (табл. 6).

При руйнуванні екстрактів ртуті максимально можлива величина витягу ртуті досягалася при використанні одночасної дії УЗ двох частот - УЗ частотою  $18\text{--}100\text{кГц}$  і інтенсивністю  $1,5\text{--}2,5\text{Вт/см}^2$  та УЗ частотою  $1,0\text{--}2,5\text{МГц}$  і інтенсивністю  $2,5\text{--}3,0\text{Вт/см}^2$  (табл. 11) протягом  $15\text{--}30\text{с}$ . (табл. 7-9).

Порівняння способу, що заявляється зі способом по найближчому аналогу, показує, що він має на відміну від способу по найближчому аналогу, істотні відзнаки, які дозволяють підвищити точність визначення ртуті та покращати відтворюваність результати аналізу ртуті.

Приклад. У хімічний реактор місткістю  $1500\text{мл}$  приливають  $1000\text{мл}$  розчину проби, що аналізується (природні води, розсоли, розчини кухонної солі) і одночасно діють УЗ частотою  $18\text{--}100\text{кГц}$ , інтенсивністю  $1,5\text{--}2,5\text{Вт/см}^2$  та УЗ частотою  $1,0\text{--}2,5\text{МГц}$ , інтенсивністю  $2,5\text{--}3,0\text{Вт/см}^2$  протягом  $20\text{--}40\text{с}$ . Потім підкисляють оброблений розчин азотною кислотою до рН  $1\text{--}2$ , приливають  $10\text{мл}$   $0,002\%$ -ного розчину дитизону у чотирехлористому вуглецю і діють УЗ частотою  $500\text{--}800\text{кГц}$ , інтенсивністю  $0,3\text{--}0,5\text{Вт/см}^2$  протягом  $1\text{--}3\text{хв}$ . Екстракти за допомогою центрифугування при  $2000\text{об/хв}$ ., осаджують і переносять у хімічний реактор місткістю  $50\text{мл}$ . Перший реактор промивають  $5\text{мл}$  чотирихлористого вуглецю і об'єднують його з екстрактом. К екстрактам приливають  $5\text{мл}$  дистильованої води і проводять руйнування органічного екстракту ртуті одночасною дією ультразвуку частотою  $18\text{--}100\text{кГц}$  і інтенсивністю  $1,5\text{--}2,5\text{Вт/см}^2$  та ультразвуку частотою  $1,0\text{--}2,5\text{МГц}$  і інтенсивністю  $2,5\text{--}3,0\text{Вт/см}^2$  протягом  $15\text{--}30\text{с}$ . Цей процес проводять під тягою у зв'язку з виділенням хлору. Отриманий розчин переносять у реактор аналізатора ртуті і встановлюють вміст ртуті методом абсорбції "холодної пари".

Паралельно ті ж самі проби піддають аналізу на вміст ртуті за найближчим аналогом. Крім того, в розчини, що аналізуються вводять відому кількість ртуті -  $0,050\text{мкг/л}$  і проводять аналіз відповідно до вищеприведеного.

Застосування пропонованого способу дозволяють підвищити точність визначення ртуті та покращати відтворюваність результати аналізу ртуті.

Таблиця 1

Порівняння способів визначення ртуті за найближчим аналогом та того, що заявляється

Проба	Введено ртуті, мкг/л	Спосіб, що заявляється		Спосіб за найближчим аналогом	
		Знайдено ртуті, мкг/л	Відносне стандартне відхилення $S_r(n=6)$	Знайдено ртуті, мкг/л	Відносне стандартне відхилення $S_r(n=6)$
Розсіл Слов'янського родовища (Україна) 12.09.2007р.	0	0,045	0,079	0,038	0,162
	0,050	0,092	0,073	0,080	0,154
*Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль” (Україна) 12.09.2007р.	0	0,025	0,089	0,020	0,165
	0,050	0,073	0,079	0,064	0,158
Розсіл озера Баскунчак (Росія) 15.08.2007р.	0	0,018	0,090	0,016	0,170
	0,050	0,067	0,078	0,059	0,151
р. Бахмут (Україна) 12.09.2007р.	0	0,034	0,087	0,029	0,164
	0,050	0,082	0,076	0,072	0,150

\*Концентрація хлориду натрію - 100г/л.

Таблиця 2

Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь витягу ртуті при руйнуванні органічних речовин

ПРОБА	Ступінь витягу ртуті, %							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Розсіл Слов'янського родовища	87	97	96	96	95	95	94	88
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”	86	96	97	96	96	95	94	87
Розсіл озера Баскунчак	85	97	97	97	96	96	96	89
р. Бахмут	88	98	98	97	97	97	95	92

Частота високочастотного УЗ 1,0МГц, інтенсивність - 3Вт/см<sup>2</sup>.

Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ - 30с.

Таблиця 3

Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь витягу ртуті при руйнуванні органічних речовин

ПРОБА	Ступінь витягу ртуті, %							
	0,9МГц	1МГц	1,5МГц	2МГц	2,5МГц	3МГц	4МГц	5МГц
Розсіл Слов'янського родовища	90	96	96	95	95	90	65	38
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”	91	97	97	96	96	91	67	39
Розсіл озера Баскунчак	92	97	96	96	96	90	69	41
р. Бахмут	94	98	98	98	97	94	74	45

Частота низькочастотного УЗ 44,0кГц, інтенсивність - 2Вт/см<sup>2</sup>.

Інтенсивність високочастотного УЗ - 3Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ - 30с.

Таблиця 4

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу ртуті при руйнуванні органічних речовин

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь витягу ртуті, % при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см <sup>2</sup>					
	2,0	2,5	2,6	2,8	3,0	3,5
Розсіл Слов'янського родовища						
1,0	89	89	91	92	93	89
1,5	89	95	97	97	96	90
2,0	89	96	97	97	96	90
2,5	89	96	97	97	96	89
3,0	89	90	91	90	90	89
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”						
1,0	93	90	91	92	93	87
1,5	80	95	98	97	96	86
2,0	84	96	98	98	97	88
2,5	84	96	98	98	97	88
3,0	90	90	89	89	90	89
Розсіл озера Баскунчак						
1,0	90	90	91	92	93	89
1,5	87	95	96	96	96	87
2,0	86	96	96	96	97	86
2,5	86	97	97	97	97	85
3,0	89	90	92	91	91	88
р. Бахмут						
1,0	89	92	93	94	93	89
1,5	88	97	98	97	97	88
2,0	89	97	98	98	98	89
2,5	90	97	98	98	97	89
3,0	92	93	94	94	92	90

Частота низькочастотного УЗ - 44кГц, частота високочастотного УЗ - 1МГц.

Час дії УЗ-30с.

Таблиця 5

Вплив часу дії двочастотного ультразвуку на ступінь витягу ртуті при руйнуванні органічних речовин

Проба	Ступінь витягу ртуті, %					
	Час дії УЗ, с					
	15	20	30	35	40	45
Розсіл Слов'янського родовища	90	95	96	97	97	94
Розчин кухонної солі, рудник №1 ПТО „Артемсіль”	91	96	97	97	97	93
Розсіл озера Баскунчак	92	96	97	97	97	93
р. Бахмут	93	96	98	98	98	93

Частота низькочастотного УЗ - 44кГц, частота високочастотного УЗ - 1МГц; Інтенсивність високочастотного УЗ - 3Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2Вт/см<sup>2</sup>.

Таблиця 6

Вплив параметрів ультразвуку на ступінь витягу ртуті при інтенсифікації екстракції

Інтенсивність УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь витягу, %	Частота УЗ, кГц	Ступінь витягу, %	Час дії УЗ, хв.	Ступінь витягу, %
0,1	91	490	92	0,5	91
0,2	97	500	97	1,0	95
0,3	96	600	98	2,0	97
0,4	97	750	96	2,5	97
0,5	98	800	95	3,0	96
0,6	92	810	91	3,5	92

При визначенні оптимальної інтенсивності УЗ використовували УЗ частотою 500кГц на протязі 2хв. При визначенні оптимальної частоти УЗ використовували УЗ інтенсивністю 0,4Вт/см<sup>2</sup> на протязі

2хв. При визначенні оптимального часу дії УЗ використовували УЗ частотою 500кГц і інтенсивністю 0,4Вт/см<sup>2</sup>. Дослідження проводили на розсолі Слов'янського родовища.

Таблиця 7

Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь витягу ртуті при руйнуванні екстракту

ПРОБА	Ступінь витягу ртуті, %							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Розсіл Слов'янського родовища	34	98	97	98	98	96	96	49
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”	36	98	97	97	97	96	96	54
Розсіл озера Баскунчак	35	98	97	97	98	96	96	56
р. Бахмут	37	98	98	98	98	97	96	62

Частота високочастотного УЗ 1,0МГц, інтенсивність - 3Вт/см<sup>2</sup>.

Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ - 20с.

Таблиця 8

Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь витягу ртуті при руйнуванні екстракту

ПРОБА	Ступінь витягу ртуті, %							
	0,9МГц	1МГц	1,5МГц	2МГц	2,5МГц	3МГц	4МГц	5МГц
Розсіл Слов'янського родовища	73	97	97	97	96	77	47	21
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”	74	97	97	96	96	77	45	21
Розсіл озера Баскунчак	75	97	98	98	97	78	46	21
р. Бахмут	78	98	98	98	97	81	48	24

Частота низькочастотного УЗ 44,0кГц, інтенсивність - 2Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність високочастотного УЗ - 3Вт/см<sup>2</sup>. Час дії УЗ - 3хв.

Таблиця 9

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу ртуті при руйнуванні екстракту

Інтенсивність низько-частотного УЗ, Вт/см <sup>2</sup>	Ступінь витягу ртуті, % при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см					
	2,0	2,5	2,6	2,8	3,0	3,5
Розсіл Слов'янського родовища						
1,0	73	78	79	84	85	86
1,5	76	96	98	98	98	87
2,0	77	96	98	97	97	88
2,5	78	97	97	97	98	89
3,0	80	80	81	84	93	93
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”						
1,0	73	76	78	79	83	87
1,5	75	97	98	97	97	86
2,0	76	97	98	98	97	88
2,5	79	97	98	98	97	88
3,0	80	81	82	83	85	89
Розсіл озера Баскунчак						
1,0	74	90	91	92	93	82
1,5	74	96	97	96	96	83
2,0	76	97	97	97	97	83
2,5	77	97	97	97	97	84
3,0	79	83	85	88	89	89
р. Бахмут						
1,0	77	78	79	80	83	84
1,5	78	98	98	97	97	85
2,0	79	97	98	97	98	86
2,5	79	97	97	98	97	87
3,0	82	83	84	84	86	87

Частота низькочастотного УЗ - 44кГц, частота високочастотного УЗ - 1МГц.

Час дії УЗ - 30с.

Таблиця 10

Вплив часу дії двочастотного ультразвуку на ступінь витягу ртуті при руйнуванні екстракту

Проба	Ступінь витягу ртуті, %					
	Час дії УЗ, с					
	10	15	20	25	30	35
Розсіл Слов'янського родовища	82	95	97	97	97	94
Розчин кухонної солі, рудник №1 ГПО „Артемсіль”	83	95	97	97	97	93
Розсіл озера Баскунчак	82	96	97	97	97	93
р. Бахмут	84	96	97	98	98	93

Частота низькочастотного УЗ - 44кГц, частота високочастотного УЗ - 1МГц; Інтенсивність високочастотного УЗ - 3Вт/см<sup>2</sup>. Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2Вт/см<sup>2</sup>.