



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003125024/04, 11.08.2003

(24) Дата начала действия патента: 11.08.2003

(45) Опубликовано: 10.02.2005 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: НЕМОДРУК А.А., Аналитическая химия сурьмы, М, Наука, 1978, с.44-51. SU 1270696 А, 15.11.1986. SU 1430887 А1, 15.10.1988. SU 1453326 А1, 23.01.1989. SU 1061046 А, 15.12.1983. SU 1458816 А1, 15.02.1989.

Адрес для переписки:

199034, Санкт-Петербург, Университетская наб.,
 7/9, Университет, Департамент
 интеллектуальной собственности, патентов и
 лицензий, Т.И. Матвеевой

(72) Автор(ы):

Москвин Л.Н. (RU),
 Булатов А.В. (RU),
 Назарова Н.В. (RU)

(73) Патентообладатель(ли):

Санкт-Петербургский государственный
 университет (RU)

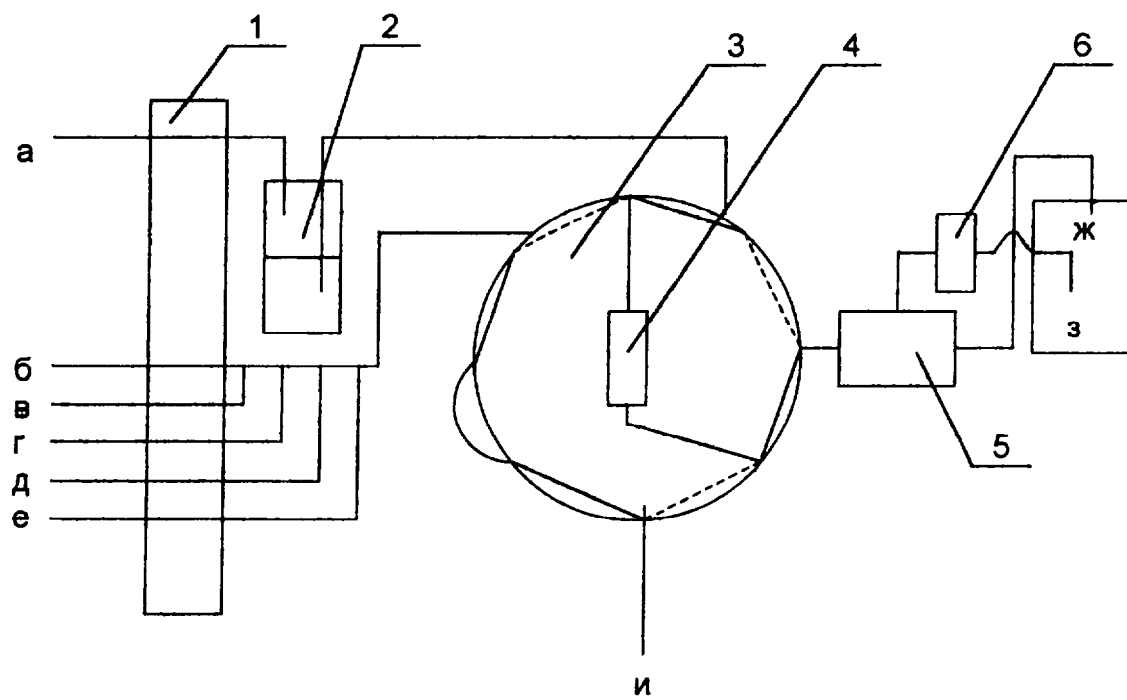
(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ СУРЬМЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА АКВАТОРИЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к областям аналитической и экологической химии и может быть использовано для определения микроконцентраций сурьмы в природных водах для экологического мониторинга. Способ включает отбор пробы, подкисление ее смесью кислот $\text{HCl-H}_2\text{SO}_4$, добавление $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в качестве окислителя и удаление его избытка восстановителем $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, добавление роданина С в качестве органического реагента и последующую экстракцию образовавшегося комплекса, отделение органической фазы от водной и измерение

оптической плотности, причем в качестве экстрагента используют смесь четыреххлористого углерода с метил-изобутилкетонем, взятых в объемном соотношении 5:1, при отношении объемов экстрагента и пробы 1:1, экстракцию образовавшегося комплекса осуществляют в динамическом режиме путем смыва комплекса экстрагентом, а о содержании сурьмы судят по разности оптических плотностей экстрагента и смеси. Достигается снижение предела обнаружения до значений, сравнимых с ПДК, повышение надежности, сокращение сроков проведения анализа и автоматизация его процедуры. 2 з.п. ф-лы, 3 табл., 1 ил.

RU 2246107 C1



RU 2246107 C1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2003125024/04, 11.08.2003**

(24) Effective date for property rights: **11.08.2003**

(45) Date of publication: **10.02.2005 Bull. 4**

Mail address:

**199034, Sankt-Peterburg, Universitetskaja nab.,
7/9, Universitet, Departament intellektual'noj
sobstvennosti, patentov i litsenzij, T.I. Matveevoj**

(72) Inventor(s):

**Moskvin L.N. (RU),
Bulatov A.V. (RU),
Nazarova N.V. (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Sankt-Peterburgskij gosudarstvennyj universitet
(RU)**

(54) **METHOD OF DETERMINING MICROCONCENTRATIONS OF ANTIMONY IN NATURAL WATERS FOR ENVIRONMENTAL MONITORING**

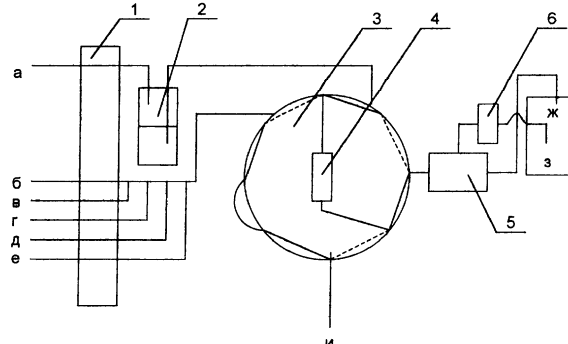
(57) Abstract:

FIELD: analytical methods in environmental monitoring.

SUBSTANCE: method comprises: sampling, acidifying samples with HCl/H₂SO₄ mixture, adding Ce(SO₄)₂ as oxidant and removing its excess with reducing agent NH₂OH.HCl, adding rhodamine C as organic reagent, extracting resulting complex, separating organic phase from aqueous phase, and measuring optical density. Extraction is performed with carbon tetrachloride/methyl isobutyl ketone mixture at 5:1 volume ratio and extractant-to-sample volume ratio 1:1 under dynamic conditions by way of washing away complex with extractant. Content of antimony is judged of from difference of optical densities of extractant and mixture.

EFFECT: lowered measurement threshold to values comparable with allowable limits, increased reliability, reduced analysis time, and automated analytical procedure.

3 cl, 1 dwg, 3 tbl, 3 ex



Изобретение относится к химическим способам анализа микроконцентраций и может быть применено в аналитической химии и экологии, в частности, для определения микроконцентраций сурьмы в водах акваторий для их химического мониторинга.

5 Сурьма относится к числу сравнительно широко распространенных загрязнителей природных вод, что связано с широким применением ее соединений в сельском хозяйстве и промышленности. ПДК сурьмы в воде по санитарно-гигиеническим нормативам составляет 50 микрограмм/л [1], что накладывает соответствующие требования на способы ее определения в воде.

10 Известны способы определения концентраций сурьмы, основанные на способности сурьмы образовывать окрашенные комплексы с неорганическими анионами [2]. Известные способы довольно трудоемки, имеют недостаточно низкие пределы обнаружения.

15 Известны способы определения сурьмы, основанные на использовании неорганических реагентов, которые способны образовывать окрашенные соединения с сурьмой, для выделения сурьмы было предложено ее выделение в виде гидрида [3]. Образование гидрида включает восстановление образца в кислом растворе и транспортировку гидрида в поглотитель, после выделения сурьмы в виде гидрида возможно ее определение с одним из основных красителей.

20 В основу способа была положена твердофазная реакция хром пиразола I (4-диметиламинофенил-4-метилбензиламинофенил-карбинол) с йодидным комплексом сурьмы (III), образование йодидного комплекса происходит при поглощении стибина кислым раствором смеси йода и йодида, за процессом комплексообразования следует ассоциация йодидного комплекса Sb (III) с хром пиразолом I.

25 Предложенный способ предполагает образование стибина - ядовитого вещества, способного вызывать гемолиз (распад кровяных клеток), что является недостатком способа.

30 Известен способ определения концентраций сурьмы, основанный на принципе, близком к предлагаемому, - определение концентрации сурьмы по оптической плотности образующегося анионного ассоциата, которая пропорциональна содержанию сурьмы в пробе. Экстракцию ассоциата производят с помощью бензола или изопропилового эфира. Для достаточно полного переведения Sb(III) в форму ассоциата требуется окислительная среда с высокой концентрацией соляной кислоты (не менее 6 моль/л). В качестве окислителя наиболее пригоден Се(IV). Для разрушения избытка церия используется солянокислый гидроксилламин. Способ осуществляется в статическом режиме [4].

35 Недостатком известного способа являются его недостаточно низкий предел обнаружения, невысокая надежность, длительность анализа, а также его токсичность для исследователей и окружающей среды, так как в качестве экстрагента применяют бензол - вещество второго класса опасности. Предлагаемый в качестве экстрагента изопропиловый эфир не способен удерживаться на колонке с политетрафторэтиленом, что исключает возможность использования его для концентрирования ассоциата. Заявленное 40 изобретение лишено этих недостатков.

Технический результат заявленного изобретения состоит в повышении предела обнаружения, надежности и безопасности определения микроконцентраций сурьмы в водах акваторий для их экологического мониторинга, а также для лабораторных анализов, в частности, в аналитической химии и экологии. Кроме этого, сам процесс анализа 45 существенно ускоряется за счет его автоматизации при использовании проточно-инжекционного анализатора.

В отличие от прототипа в заявленном изобретении вместо подкисления 6-молярным раствором HCl используется смесь кислот, а в качестве экстрагента используется смесь органических растворителей.

50 Предложенный способ отличается от других тем, что используются более безопасные реагенты, подобранные в таком отношении относительно друг к другу и к пробе, что делает возможным автоматизацию анализа для проточно-инжекционного варианта.

Технический результат автоматизации анализа достигается за счет того, что вместо

предполагаемой ранее 6-молярной соляной кислоты используется смесь соляной и серной кислот, что позволяет проводить анализ в проточно-инжекционном варианте. Повышение предела обнаружения достигается за счет того, что в ходе анализа происходит концентрирование ассоциата родамина С с гексахлорстибатом на экстракционно-хроматографической колонке с политетрафторэтиленом в качестве наполнителя и с экстрагентом в качестве неподвижной фазы.

Сущность метода поясняется конкретными примерами, сведенными в таблицы 1, 2, 3.

В таблице 1 показано, что коэффициент распределения сурьмы в виде ассоциата гексахлорстибата с родамином С в системе 6-молярная HCl - экстрагент для экстрагента состава четыреххлористый углерод - метил-изобутилкетон (объемное отношение 5:1) численно превосходит таковые для других распространенных органических растворителей. Выбор состава экстрагента был проведен в предварительном эксперименте на модельных растворах. Все дальнейшие исследования производились с использованием найденного экстрагента.

В таблице 2 показано влияние состава водной фазы на коэффициенты распределения ассоциата гексахлорстибата с родамином С. Видно, что коэффициенты распределения ассоциата в случае его образования в среде 6-молярной HCl и смеси 2-молярной HCl + 2-молярной H₂SO₄ (1:1) отличаются незначительно. Проверка полноты перехода сурьмы в ассоциат осуществлялась по данным параллельных экспериментов его образования в 6-молярной HCl и в смешанных HCl+H₂SO₄ растворах с последующей экстракцией в выбранный экстрагент. Использование смеси кислот позволяет проводить анализ в проточно-инжекционном варианте, поскольку устройство для осуществления анализа подвергается меньшему риску быть испорченным.

Предложенный способ был опробован в одной из химических лабораторий в Санкт-Петербургском государственном университете. Один из примеров реализации способа поясняется чертежом, на котором представлена схема проточно-инжекционного определения сурьмы и специально подобранных условий ее экстракционного выделения, на которой представлены: перистальтический насос (1); склянка с экстрагентом (2); кран-переключатель (3); экстракционно-хроматографическая колонка (4); хроматомембранная ячейка (5); проточно-фотометрический детектор (6); поток дистиллированной воды (а); поток пробы (б); поток смеси растворов кислот (в); поток раствора солянокислого церия (г); поток раствора гидроксиламина (д); поток раствора родамина С (е); линия сброса водной фазы (ж); линия сброса органической фазы (з); линия сброса пробы (и).

Как видно из чертежа, потоки пробы и растворов, создаваемые перистальтическим насосом (1), собираются с помощью двухпозиционного крана-переключателя (3). В первой позиции, соответствующей пунктирным линиям на кране-переключателе, на экстракционно-хроматографической колонке с политетрафторэтиленом в качестве носителя органической фазы (4) выделяется [SbCl₆]⁻. РС. При этом поток пробы (б) последовательно смешивается с растворами HCl+H₂SO₄ (4 моль/литр HCl + 4 моль/литр H₂SO₄) (в), Ce(SO₄)₂ (0,01 моль/литр в 2 моль/литр H₂SO₄) (г), NH₂OH·HCl (0,03%-ный) (е) в соотношениях 2:2:0,5:2:2, определяемых расходами по соответствующим каналам насоса.

Для создания потока экстрагента использовали вытеснительный сосуд (2), в который подавали поток дистиллированной воды со скоростью 2 миллилитра/минуту. Вытесняемый из сосуда экстрагент в первой позиции крана-переключателя, минуя экстракционно-хроматографическую колонку, направляется в хроматомембранную ячейку (5) и далее в приточный фотометрический детектор (6). На экране дисплея анализатора "ПИА-КОН" при этом прописывается линия фонового сигнала, соответствующая "нулевой" концентрации сурьмы в экстрагенте.

Во втором положении крана-переключателя, соответствующем сплошным линиям на схеме крана-переключателя, пробу направляют на сброс (и), а вытесняемый из сосуда экстрагент элюирует из экстракционно-хроматографической колонки ассоциат [SbCl₆]⁻. РС.

Элюат в хроматомембранной ячейке отделяется от вытесняемой из колонки водной фазы и направляется на детектор. Поскольку для хроматомембранного процесса необходимо, чтобы давление полярной фазы во всем объеме массообменного пространства превышало давление неполярной фазы, уровень слива полярной фазы (ж) на выходе из ячейки
 5 устанавливается выше уровня экстрагента (з). Присутствие в элюате ассоциата $[SbCl_6]^-$ PC вызывает изменение оптической плотности, которое в виде пика регистрируется детектором. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре SPEKOL-21, $\lambda = 540$ нм, $l = 10$ мм.

10 Была проведена проверка способа на пробе реальной природной воды, результаты которой представлены в таблице 3, а также отражены в примерах 1-3, в каждом из которых был использован объем пробы природной воды 20 миллилитров.

Пример 1. Подбор состава экстрагента. Для экстракционного выделения сурьмы в форме $[SbCl_6]^-$ PC рекомендованный состав водной фазы - 6 моль/л HCl. В
 15 предварительном эксперименте на модельных растворах $[SbCl_6]^-$ в 6-ти моль/л HCl проведен выбор состава экстрагента, дающего возможность экстракционно-хроматографического выделения сурьмы в форме ассоциата $[SbCl_6]^-$ PC.

Для определения коэффициентов распределения сурьмы в виде ассоциата ее хлоридного комплекса с родамином С ($[SbCl_6]^-$ PC) в статических условиях применяли
 20 метод повторной экстракции. Отношение объемов пробы и экстрагента составляло 1:1. Условия для экстракционно-хроматографического определения сурьмы создавали согласно [4], для чего в делительную воронку вносили 10 миллилитров 0,5 миллиграмм/л раствора Sb (III) в 6-молярной HCl и 0,1 молярный раствор сульфата церия, тщательно перемешивали в течение 10 минут при комнатной температуре для завершения реакции
 25 окисления Sb (III) до Sb (V). Затем добавляли 0,1 миллилитр 1%-ного раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления избытка церия. Для образования экстрагируемого соединения вносили 0,5 миллилитр 0,2%-ного родамина С и 10 миллилитров экстрагента, после этого перемешивали с помощью экстрактора ПЭ-8020 (1 мин, 500 оборотов/мин) (ЗАО "НПО ЭКРОС", Санкт-Петербург). Отделяли органическую
 30 фазу от водной и далее проводили повторную экстракцию тем же объемом экстрагента. По результатам спектрофотометрического анализа рассчитали коэффициенты распределения (K_d): $K_d = A_1/A_2$, где A_1 и A_2 - оптические плотности первого и второго экстрактов соответственно. Как видно из таблицы 1, условия получены для легко доступной смеси растворителей: метил-изобутилкетон - четыреххлористый углерод (1:5). Все последующие
 35 исследования выполнены с использованием найденного экстрагента.

Пример 2. Изучение влияния кислотности. Для получения максимального выхода окрашенного продукта изучили влияние концентрации HCl. Была исследована возможность
 40 создания в условиях ПИА необходимой кислотности с помощью смешанных в объемных отношениях между собой HCl+H₂SO₄ растворов. Объемное отношение смеси кислот и пробы 1:1. Проверка полноты перехода сурьмы в ассоциат $[SbCl_6]^-$ PC осуществлялась по данным параллельных экспериментов его образования в 6 моль/л HCl и в смешанных HCl+H₂SO₄ растворах с последующей экстракцией в выбранный экстрагент. Установлено, что из раствора 2 моль/л HCl + 2 моль/л H₂SO₄ сурьма экстрагируется практически также
 45 эффективно, как и из 6 моль/л (табл.2).

Пример 3. Определение концентрации сурьмы в природной воде. Определение концентрации сурьмы в природной воде производили по методу введено - найдено. Стандартный раствор сурьмы с концентрацией 1 грамм/л готовили растворением точной
 50 навески Sb₂O₃ в 100 миллилитрах 6 моль/л соляной кислоты с последующим разбавлением раствора до 1 л соляной кислотой с концентрацией 1 моль/л. Полученный раствор стандартизировали йодометрическим титрованием [6]. В качестве рабочих растворов использовали 0,03% раствор солянокислого гидроксиламина, а также 0,04% раствор родамина С. Раствор Ce(SO₄)₂ с концентрацией 0,5 моль/л готовили растворением 5 грамм Ce(SO₄)₂·H₂O в 1 л с 6 моль/л серной кислоты.

Метил-изобутилкетон, четыреххлористый углерод, циклогексан, нитробензол, диметилформамид, дихлорэтан использовали без дополнительной очистки. Так, при введении 10 микрограмм сурьмы найдено 10,4 микрограмм, следовательно, можно судить о наличии 0,4 микрограмм сурьмы в пробе воды со средним квадратическим отклонением 0,02. При введении 20 микрограмм найдено 20,3 микрограмм, следовательно, в пробе воды содержится 0,3 микрограмм сурьмы со средним квадратическим отклонением 0,01.

Предложенный способ по сравнению с прототипом показывает более низкий предел обнаружения, более высокую надежность, безопасность проведения анализа, а также возможность автоматизации процесса, что существенно сокращает сроки проведения анализа. Все это позволяет успешно использовать предложенный способ в аналитической химии и экологии, в частности, для определения микроконцентраций сурьмы в водах акваторий для их экологического мониторинга.

ИСТОЧНИКИ ИНФОРМАЦИИ.

1. Контроль химических и биологических параметров окружающей среды/Под ред. Исаева Л.К. Санкт-Петербург: "Крисмас+", 1998, с.160.

2. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978, с.41.

3. Колесникова А.М., Лазарев А.И. Спектрофотометрическое определение сурьмы с применением хром пиразола I после отделения в виде гидрида./ЖАХ. 1971. Т. 48. Вып. 9, с.1493.

4. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М. Наука, 1978, с.50.

5. Талипов Ш.Т., Джиянбаева Р.Х., Абдишева А.В. Фотометрическое определение сурьмы (III) 4-(2-N-метиланабазиназо)-резорцином./ЖАХ, 1972, Т. 27. Вып. 8, с.1550.

6. Немодрук А.А. Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978, с.7.

25

Таблица 1		
Экстрагент	K _d	S _r
Четыреххлористый углерод-дихлорэтан (5:1)	2	0,06
Четыреххлористый углерод-диметилформамид (5:1)	2	0,05
Четыреххлористый углерод-нитробензол (5:1)	23	0,04
Четыреххлористый углерод-циклогексанон (5:1)	35	0,03
Четыреххлористый углерод-метил-изо-бутилкетон (5:1)	88	0,02
Таблица 2		
Состав водной фазы	K _d	S _r
6 моль/литр HCl	97	0.01
1 моль/литр HCl + 3 моль/литр H ₂ SO ₄	32	0.05
1,5 моль/литр HCl + 2,5 моль/литр H ₂ SO ₄	60	0.02
2 моль/литр HCl + 2 моль/литр H ₂ SO ₄	94	0.01
Таблица 3		
Введено Sb(III), микрограмм	Найдено Sb(W), микрограмм	S _r
10,0	10,4	0,02
20	20,3	0,01
8,4	8,6	0,05

30

35

40

Формула изобретения

1. Способ определения микроконцентраций сурьмы в природных водах для экологического мониторинга акваторий, включающий отбор пробы, подкисление ее смесью кислот HCl и H₂SO₄, добавление Ce(SO₄)₂ в качестве окислителя и удаление его избытка восстановителем NH₂OH·HCl, добавление родамина С в качестве органического реагента и последующую экстракцию образовавшегося комплекса, отделение органической фазы от водной и измерение оптической плотности, отличающийся тем, что в качестве экстрагента используют смесь четыреххлористого углерода с метил-изобутилкетон, взятых в соотношении 5:1, при отношении экстрагента и пробы 1:1, экстракцию образовавшегося комплекса осуществляют в динамическом режиме путем смыва комплекса экстрагентом, а о содержании сурьмы судят по разности оптических плотностей экстрагента и смеси.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что HCl и H₂SO₄ взяты в отношении 1:1 при отношении их смеси и пробы 1:1, причем концентрации растворов кислот составляют 2 моль/л.

5 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве экстрагента используют смесь четыреххлористого углерода и метил-изобутилкетона, взятых в отношениях 5:1 между собой и 1:1 по отношению к пробе.

10

15

20

25

30

35

40

45

50