



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **107989** (13) **C2**
(51) МПК (2015.01)
G01N 1/00
G01N 33/18 (2006.01)
G01N 33/24 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

<p>(21) Номер заявки: а 2013 05219</p> <p>(22) Дата подання заявки: 23.04.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 10.03.2015</p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: 10.12.2013, Бюл.№ 23</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.03.2015, Бюл.№ 5</p>	<p>(72) Винахідник(и): Линник Петро Микитович (UA), Жежеря Владислав Анатолійович (UA), Дика Тетяна Петрівна (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ІНСТИТУТ ГІДРОБІОЛОГІЇ НАЦІОНАЛЬНОЇ АКАДЕМІЇ НАУК УКРАЇНИ, пр. Героїв Сталінграда, 12, м. Київ, 04210 (UA)</p> <p>(74) Представник: Сазонов Володимир Вікторович, реєстр. №183</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2057725 C1, 10.04.1996 FR 2845983 A1, 23.04.2004 Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / [под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова]. - М: Химия, 1984. - С. 98, 102-104, 112, 213, 241-242 Tessier A., Campbell P. G. C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Anal. Chem. - 1979. - Vol. 51, № 7. - P. 844-851 Dolezal J., Lenz J., Sulcek Z. Decomposition by pressure in inorganic analysis // Anal. Chim. Acta. - 1969. - Vol. 47, Issue 3. - P. 517-527</p>
--	--

(54) СПОСІБ ДВОСТАДІЙНОЇ ОБРОБКИ ПРОБ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН І ДОННИХ ВІДКЛАДІВ

(57) Реферат:

Винахід належить до галузі гідрохімії і може бути використаний для підготовки проб завислих речовин і донних відкладів для швидкого і рутинного хімічного аналізу. Заявлено спосіб, у якому на першій стадії обробляють проби методом "мокрого спалювання" в суміші концентрованих нітратної і сульфатної (HNO_3 і H_2SO_4) кислот градації "хімічно чиста" у кварцових стаканах. А на другій стадії для руйнування силіційвмісних мінералів і силіційвмісних решток біологічного походження, які залишаються у твердій фазі після першої стадії обробки, обробляють $3,2$ моль/дм³ розчином натрію гідроксиду (NaOH) з використанням сталюого гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем за температури 230 °C протягом 4-5 годин.

UA 107989 C2

Запропонований метод може бути використаний в галузі гідрохімії для підготовки проб завислих речовин і донних відкладів з метою швидкого і рутинного хімічного аналізу. Він особливо придатний для фотометричного визначення хімічних елементів, під час якого заважають фторид-іони.

- 5 В теперішній час для руйнування проб завислих речовин і донних відкладів використовують широкий спектр методів, а саме послідовну п'ятистадійну обробку проб донних відкладів при дослідженні форм знаходження металів у їхньому складі [Tessier A., Campbell P. G. C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.*-1979. - Vol. 51, № 7. - P. 844-851], "мокре спалювання" в суміші концентрованих нітратної і сульфатної (HNO₃ і H₂SO₄) кислот [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М: Химия, 1984. - 432 с, (С. 213)], руйнування силікатних мінералів у суміші 48 % фтороводневої HF і 70 % перхлоратної HClO₄ кислот [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М.: Химия, 1984.-432 с, (с. 66-70); Аналітична хімія поверхневих вод / Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. - К.: Наукова думка, 2007. - 456 с. (С. 441)], сплавляння в суміші натрію карбонату Na₂CO₃ і натрію тетраборату Na₂B₄O₇ [Fowler R. M., Hazel W. M., Highfill J. P., Stevens R. E. Silicate Analysis // *Anal. Chem.* - 1952. - Vol. 24, № 1. - P. 196-197; Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М.: Химия, 1984.-432 с, (с. 98); Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 541 с, (с. 270-272)], сплавляння з використанням літію метаборату (LiBO₂) [Ingamells C. O. Absorptiometric Methods in Rapid Silicate Analysis // *Anal. Chem.*-1966. - Vol. 38, № 9. - P. 1228-1234; Boar P. L., Ingram L. K. The comprehensive analysis of coal ash and silicate rocks by atomic-absorption spectrophotometry by a fusion technique // *Analyst.*-1970. - Vol.95. - P. 124-130; Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М: Химия, 1984. - 432 с, (С. 102-104)], сплавляння в суміші літію карбонату (Li₂CO₃) і борної кислоти (H₃BO₃) [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М.: Химия, 1984. - 432 с, (С. 102-104)], сплавляння з використанням натрію пероксиду (Na₂O₂) [Guest R J., Macpherson D. R. The use of flame procedures in metallurgical analysis: Part I. Determination of silicon in sulphide and silicate minerals // *Anal. Chim. Acta.* - 1974. - Vol. 71, Issue 2. - P. 233-253; Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред. А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М.: Химия, 1984. - 432 с, (С. 241-242)], руйнування силікатних мінералів у гідротермальном автоклаві з фторопластовим тиглем з використанням 48 % фтороводневої кислоти HF [Bernas B. A new method for decomposition and comprehensive analysis of silicates by atomic absorption spectrometry // *Anal. Chem.*-1968. - Vol.40, № 11. - P. 1682-1686], руйнування силікатних мінералів з використанням 48 % фтороводневої HF, 70 % нітратної HNO₃ і кристалічної борної H₃BO₃ кислот [Simmons M. S. Routine determination of particulate silica in water // *Analytical letters.* - 1980. - Vol. 13, Issue 1. - P. 67-74], руйнування силікатних мінералів у 30 % розчині NaOH або KOH під тиском [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Р. Бок.: пер. с англ. / (под ред: А.И. Бусева и Н.В. Трофимова). - М: Химия, 1984. - 432 с. (С. 112); Dolezal J., Lenz J., Sulcek Z. Decomposition by pressure in inorganic analysis // *Anal. Chim. Acta.* - 1969. - Vol. 47, Issue 3. - P. 517-527]. Використання деяких з вище зазначених способів не завжди прийнятне, оскільки в них застосовується фтороводнева кислота HF. Це зумовлено тим, що фторид-іони заважають при фотометричному визначенні силіцію, яке базується на утворенні синьої (відновленої форми) силіціймолібденової гетерополікислоти [Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А. Д. Семенова. - Л.: Гидрометеиздат, 1977. - 541 с, (С. 268-270)], алюмінію з використанням реагенту хромазурулу S [Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. Спектрофотометрическое исследование комплексообразования Cu, Fe и Al с хромазурулом S в присутствии смеси катионного и неионогенного ПАВ // *Журн. аналит. химии.* - 1992. - Т. 47, № 9. - С. 1613-1617], титану за допомогою хромотропової кислоти [Аналітична хімія поверхневих вод / Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. - К.: Наукова думка, 2007. - 456 с. (С. 254-256)]. Використання методів сплавляння завислих речовин (донних відкладів) у суміші натрію карбонату Na₂CO₃ і натрію тетраборату Na₂B₄O₇ або літію карбонату (Li₂CO₃) і борної кислоти (H₃BO₃), а також з використанням літію метаборату (LiBO₂) або натрію пероксиду (Na₂O₂) вимагає застосовування платинових тиглів та збільшення затрат електричної енергії, оскільки температура повинна становити не менше 900 °С. У запропонованому нами способі руйнування з використанням гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем температура на другій стадії обробки проб завислих речовин та донних відкладів не перевищує 230 °С. Крім того, вдається уникнути проблеми, що виникає при

сплавлянні у платиновому тиглі, а саме втрат дорогоцінного металу платини, який підлягає обліку. Тому зазначені методи порівняно з використанням гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем менш зручні і економічно вигідні. Метод "мокрого спалювання", що найчастіше використовується у пробопідготовці, дозволяє зруйнувати лише органічну складову та мінерали, які зазнають кислотного вилуговування. П'ятистадійна обробка донних відкладів хоча і відзначається більшою інформативністю, ніж запропонований нами спосіб, але дуже громіздка, вимагає багато часу для пробопідготовки (близько п'яти діб), і тому не може бути використана для рутинного аналізу загального вмісту хімічних елементів. Часто вона також малопридатна для пробопідготовки завислих речовин, оскільки потребує значних об'ємів води для їхнього вилучення у достатній кількості. Окрім цього, для руйнування силіційвмісних компонентів донних відкладів авторами зазначеної методики запропоновано використання суміші 48 % фтороводневої HF і 70 % перхлоратної HClO₄ кислот.

Основна задача розробленого способу двостадійної обробки проб завислих речовин і донних відкладів - це підвищення точності визначення загального вмісту хімічних елементів у їхньому складі, а також зменшення тривалості пробопідготовки. Цей спосіб дозволяє також визначити окремо вміст хімічних елементів, які вилучаються за дії реагентів на першій та другій стадіях обробки проб.

Суть запропонованого способу полягає в обробці проб завислих речовин або донних відкладів з використанням двох стадій. На першій стадії застосовується "мокре спалювання" в суміші концентрованих нітратної і сульфатної (HNO₃ і H₂SO₄) кислот градації "хімічно чиста" у кварцових стаканах. Ця стадія обробки дозволяє зруйнувати органічну складову завислих речовин і донних відкладів, а також ті мінерали, які зазнають кислотного вилуговування, та десорбувати метали, що були адсорбовані на поверхні мінеральних частинок зависі і донних відкладів. Для подальшого руйнування компонентів завислих речовин і донних відкладів, які залишаються у твердій фазі після першої стадії обробки, а це головним чином силіційвмісні мінерали і силіційвмісні рештки біологічного походження (переважно кремнеземні панцири діатомових водоростей, рештки золотистих водоростей, спікули губок і таке інше), пропонується друга стадія їхнього руйнування у 3,2 моль/дм³ розчині натрію гідроксиду NaOH градації "хімічно чистий" з використанням сталюого гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем за температури 230 °C протягом 4-5 годин. Для фотометричного визначення силіцію використовують лужний розчин, який отримують безпосередньо після обробки силіційвмісних компонентів зависі і донних відкладів в гідротермальному автоклаві, а для визначення металів цей лужний розчин підкислюють концентрованою хлороводневою кислотою HCl і доводять його рН до 1,0-1,5.

Приклад виконання.

Визначення хімічних елементів у складі завислих речовин природних поверхневих вод передбачає їхнє вилучення з розчину за допомогою методу мембранної фільтрації з використанням нітроцелюлозних фільтрів з діаметром пор 0,4 мкм. Після фільтрації проби води фільтр висушують за кімнатної температури до постійної маси з метою визначення маси завислих речовин. Надалі висушений нітроцелюлозний фільтр підлягає "мокрому спалюванню" в суміші концентрованих нітратної і сульфатної (HNO₃ і H₂SO₄) кислот у кварцових стаканах (перша стадія обробки). Для цього в кварцовий стакан кладуть висушений нітроцелюлозний фільтр із зависсю, додають 2 см³ концентрованої нітратної кислоти HNO₃ і ставлять на електричну плитку для доведення розчину до кипіння з метою розчинення фільтра. Після цього додають 1 см³ концентрованої сульфатної кислоти H₂SO₄ і надалі розчин знову нагрівають до кипіння для обуглення органічних речовин. З появою у кварцовому стакані забарвленого в чорний колір розчину, що свідчить про обуглення органічних речовин, до нього по краплинці додають концентровану нітратну кислоту HNO₃ з метою окиснення органічних речовин. При повторному обугленні органічних речовин до розчину додатково вносять концентровану нітратну кислоту HNO₃ до тих пір, поки після її розкладання він не стане безбарвним. Після охолодження отриманого розчину з силіційвмісними рештками його обережно переносять у мірну пробірку та доводять об'єм проби до 10 см³ бідистильованою водою. Отриманий у такий спосіб розчин центрифугують за швидкості 5000 обертів/хв. протягом 15 хв. для осідання завислих частинок. Надалі рідину над осадом відбирають, уникаючи його скаламучування. В отриманому розчині визначають концентрацію хімічних елементів.

Друга стадія обробки починається з кількісного перенесення силіційвмісних решток з мірної пробірки після "мокрого спалювання" у мірний циліндр шляхом її споліскування бідистильованою водою до об'єму 10 см³. Цей розчин разом із рештками завислих речовин доводять до нейтрального значення рН 8 моль/дм³ розчином натрію гідроксиду NaOH і надалі додають 10 см³ 8 моль/дм³ розчину натрію гідроксиду NaOH, а потім отриманий розчин із

завислими речовинами переливають у фторопластовий тигель. Мірний циліндр споліскують декілька разів бідистильованою водою, яку потім також додають до фторопластового тигля з таким розрахунком, щоб об'єм розчину в ньому становив 25 см³. Отже, руйнування силіційвмісних компонентів зависі відбуватиметься у 3,2 моль/дм⁵ розчині натрію гідроксиду NaOH. Фторопластовий тигель вставляють у сталевий гідротермальний автоклав, герметично закривають та нагрівають у муфельній печі при 230 °С протягом 4,5-5,0 годин. Після цього гідротермальний автоклав виймають із муфельної печі і після його охолодження, яке можна пришвидшити, розмістивши його у ємність з холодною водою, отриманий розчин із фторопластового тигля переливають у поліетиленову ємність. Цей лужний розчин можна аналізувати лише на вміст силіцію, а визначення концентрації металів здійснюють після його підкислення та доведення рН до 1,0-1,5 за допомогою концентрованої хлороводневою кислотою HCl. Якщо після охолодження в лужному розчині наявні колоїдні частинки, то його перед аналізом на вміст силіцію необхідно прокип'ятити у скловуглецевому тиглі і лише після охолодження відразу відібрати необхідний об'єм для аналізу. За умови повторного утворення колоїду лужний розчин розбавляють і знову кип'ятять.

Визначення вмісту хімічних елементів у складі донних відкладів здійснюють після їхнього висушування у муфельній печі або сушильній шафі до постійної маси при 105 °С. Для аналізу необхідно взяти 0,1-0,5 г висушених донних відкладів, обробку яких проводять у такій же самій послідовності, як і проби завислих речовин.

Позитивний ефект.

Використання запропонованого методу дозволяє швидко підготувати проби завислих речовин і донних відкладів для визначення в них загального вмісту хімічних елементів (~ 1 доба), а також надає можливість визначити вміст алюмінію, силіцію і титану фотометричними методами, де фторид-іони заважають їхньому визначенню. Цей метод додатково надає можливість визначити вміст хімічних елементів, які вивільняються за дії кислотного вилуговування (перша стадія обробки). Це та частина хімічних елементів, яка входить до складу органічної складової завислих речовин і донних відкладів, а також адсорбована на поверхні мінеральних частинок. За дії лужного вилуговування (друга стадія обробки) в розчин переходить та частина хімічних елементів, яка входить до складу кристалічних ґраток мінеральних частинок завислих речовин або донних відкладів. Результати вимірювання Si, Al, Fe, Ti і Cu у складі завислих речовин з урахуванням першої і другої стадій їхньої обробки на прикладі деяких водних об'єктів України наведено в таблиці.

Таблиця

Вміст завислої форми Si, Al, Fe, Ti, Cu у воді досліджуваних водних об'єктів і відсоток, який визначається від їхнього вмісту в результаті I і II стадії обробки завислих речовин

Водні об'єкти	Si _{зав} ³ мг/дм ³	% Si _{зав} (I стадія)	% Si _{зав} (II стадія)	Al _{зав} ³ мкг/дм ³	% Al _{зав} (I стадія)	% Al _{зав} (II стадія)	Fe _{зав} ³ мкг/дм ³	% Fe _{зав} (I стадія)	% Fe _{зав} (II стадія)	Ti _{зав} мкг/дм ³	% Ti _{зав} (I стадія)	% Ti _{зав} (II стадія)	Cu _{зав} ³ мкг/дм ³	% Cu _{зав} (I стадія)	% Cu _{зав} (II стадія)
18.04.2012 - Канівське вдсх. (Оболонська зат.) поверхня	0,344	1,2	98,8	50,5	79,2	20,8	148,0	96,4	3,6	18,7	71,7	28,3	1,31	48,1	51,9
18.04.2012 - Канівське вдсх. (Оболонська зат.) дно	0,410	2,4	97,6	58,7	84,7	15,3	198,0	93,2	6,8	21,5	74,4	25,6	2,48	37,5	62,5
08.05.2012 - Канівське вдсх. (Оболонська зат.) дно	0,265	5,7	94,3	68,6	85,3	14,7	173,2	98,8	1,2	44,1	67,6	32,4	1,69	51,5	48,5
21.05.2012 Кілійська дельта Дунаю (Кілійський рукав) поверхня	5,640	0,7	99,3	701,0	64,5	35,5	2171,0	93,8	6,2	391,0	96,3	3,7	3,43	93,3	6,7
22.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (Очаківський рукав, витік) поверхня	3,940	1,0	99,0	826,0	51,2	48,8	1611,0	93,2	6,8	299,0	93,3	6,7	1,62	92,6	7,4
22.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (Старостамбульський рукав, витік) поверхня	6,000	1,0	99,0	1446,3	29,5	70,5	2818,0	89,8	10,2	534,6	94,0	6,0	1,71	87,7	12,3
23.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (Старостамбульський рукав, гирло) поверхня	6,300	1,0	98,9	1444,0	30,3	69,7	2370,0	89,1	10,9	424,0	97,0	3,0	4,78	96,2	3,8
24.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (рукав Бистрий, витік) поверхня	5,100	1,2	98,8	1221,0	33,7	66,3	2247,0	92,2	7,8	322,3	93,7	6,3	4,94	91,1	8,9
24.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (рукав Бистрий, гирло) поверхня	4,700	1,7	98,3	1043,0	39,9	60,1	1716,0	89,9	10,1	216,0	91,6	8,4	1,79	89,4	10,6

Вміст завислої форми Si, Al, Fe, Ti, Cu у воді досліджуваних водних об'єктів і відсоток, який визначається від їхнього вмісту в результаті I і II стадії обробки завислих речовин

Водні об'єкти	Si _{зав.} мг/дм ³	% Si _{зав.} (I стадія)	% Si _{зав.} (II стадія)	Al _{зав.} мкг/дм ³	% Al _{зав.} (I стадія)	% Al _{зав.} (II стадія)	Fe _{зав.} мкг/дм ³	% Fe _{зав.} (I стадія)	% Fe _{зав.} (II стадія)	Ti _{зав.} мкг/дм ³	% Ti _{зав.} (I стадія)	% Ti _{зав.} (II стадія)	Cu _{зав.} мкг/дм ³	% Cu _{зав.} (I стадія)	% Cu _{зав.} (II стадія)
25.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (рукав Восточний, витік) поверхня	5,300	2,6	97,4	1517,0	28,6	71,4	2295,0	93,3	6,7	295,2	95,2	4,8	3,06	94,8	5,2
25.05.2012 - Кілійська дельта Дунаю (рукав Восточний, гирло) поверхня	5,800	1,6	98,4	1393,0	32,2	67,8	2403,0	95,4	4,6	385,7	97,3	2,7	1,97	91,4	8,6

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Спосіб двостадійної обробки проб завислих речовин і донних відкладів, в якому здійснюють пробопідготовку завислих речовин і донних відкладів з використанням хімічних методів, який **відрізняється** тим, що здійснюють послідовно обробку проб завислих речовин і донних відкладів у дві стадії, на першій стадії обробляють проби методом "мокрого спалювання" в суміші концентрованих нітратної і сульфатної (HNO₃ і H₂SO₄) кислот градації "хімічно чиста" у кварцових стаканах, а на другій стадії для руйнування силіційвмісних мінералів і силіційвмісних решток біологічного походження, які залишаються у твердій фазі після першої стадії обробки,
- 10 обробляють 3,2 моль/дм³ розчином натрію гідроксиду (NaOH) з використанням сталюого гідротермального автоклаву з фторопластовим тиглем за температури 230 °С протягом 4-5 годин.

Комп'ютерна верстка М. Мацело

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