https://doi.org/10.26565/2220-637X-2018-30-06

УДК 628.54

ДВОЧАСТОТНИЙ УЛЬТРАЗВУК В ПІДГОТОВЦІ ПРОБ ПРИРОДНИХ РОЗСОЛІВ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ МЕРКУРІЮ АБСОРБЦІЄЮ «ХОЛОДНОЇ ПАРИ»

О.І. Юрченко[*], Т.В. Черножук[*], Л.В. Бакланова[†], О.М. Бакланов[†], О.А. Кравченко[*]

** Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, хімічний факультет, майдан Свободи, 4, Харків, 61022, Україна*

† Українська інженерно-педагогічна академія, кафедра охорони праці та екологічної безпеки, вул. Миру, 5, м. Бахмут, 84500, Україна

Вивчено використання двочастотного ультразвуку (УЗ) при підготовці проб розсолів для визначення Меркурію абсорбцією «холодної пари». При цьому УЗ був використаний: для руйнування органічних сполук Меркурію, для проведення процесу екстракції Меркурію розчином дитизону в тетрахлориді карбону та для руйнування й гомогенізації екстрактів Меркурію. Експериментально встановлено, що для руйнування органічних сполук меркурію та для руйнування й гомогенізації екстрактів Меркурію оптимальним є використання одночасного впливу УЗ високої та низької частот. Порівняння результатів, отриманих з використанням високочастотного УЗ частотою 0.9-5.0 МГц та низькочастотного ультразвуку частотою 18-100 кГц показало, що найкращі результати були отримані при використанні високочастотного УЗ частотою 1.5-2.5 МГц. Зміна частоти низькочастотного УЗ при руйнуванні меркурійорганічних сполук з 18 до 100 кГц практично не впливає на величину вилучення Меркурію. При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1.5-2.5 Вт/см^2, а високочастотного – 2.5-3.0 Вт/см^2. Встановлено залежність між ступенем вилучення Меркурію та вмістом фульвокислот (ФК) у розсолах. Показано, що для розсолів з вмістом ФК до 10 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію складає 95-98%, для розсолів з вмістом ФК 10-20 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію – 90-95%, а для розсолів з вмістом ФК понад 20 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію – менше 90%. При використанні стандартної методики для визначення Меркурію в розсолах з вмістом ФК понад 30 мг/кг, ступінь вилучення Меркурію – менше ніж 80%. При руйнуванні екстрактів Меркурію (меркурій(II) дитизонати в тетрахлориді карбону) максимально можлива величина вилучення Меркурію досягалася при використанні одночасної дії УЗ двох частот - УЗ 18-100 кГц і інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см^2 та УЗ частотою 1.0-2.5 МГц й інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см^2 протягом 15-30 с. При екстракції Меркурію під дією УЗ максимально можлива ступінь вилучення Меркурію спостерігалася при частоті УЗ 500-800 кГц та інтенсивності 0.3-0.5 Вт/см^2 протягом 1-3 хв. Розроблена методика визначення Меркурію в природних розсолах з нижньою межею визначення 0.0005 мкг/л. При цьому відносне стандартне відхилення отриманих результатів складає 0.06-0.09, а за стандартною методикою S_r ≥0.12. Поліпшення відтворюваності отриманих результатів дозволяє більш точно простежити тенденцію коливання вмісту Меркурію в природних розсолах як внаслідок антропогенного забруднення, так і внаслідок використання розсолів різних родовищ та з різної глибини свердловин.

Ключові слова: ультразвук, Меркурій, природні розсоли, атомно-абсорбційний метод «холодної пари», фульвокислоти, аналіз, метрологічні характеристики.

Вступ

Найбільш ефективним для визначення мікрокількостей Меркурію вважається метод, заснований на відновленні її до атомарного стану станум(II) хлоридом та визначенні його вмісту абсорбцією "холодної пари" [1].

Для зниження межі виявлення вищеописаного методу авторами роботи [2] запропоновано екстрагувати Меркурій розчином дитизону в метилізобутилкетон з подальшою гомогенізацією екстракту етанолом і відновленням Меркурію до атомарного стану станум(II) хлоридом. Однак, наявність в водах, розсолах і розчинах кухонної солі органічних речовин не дозволяє повністю перевести Меркурій в екстракт; крім того повнота відновлення Меркурію до атомарного стану з хелатного комплексу знижується [2].

Запропоновано метод визначення Меркурію у водах, розсолах і розчинах кухонної солі, який включає руйнування меркурійорганічних сполук дією УЗ частотою 18-44 кГц, інтенсивністю 10-15 Вт/см^2 протягом 60-80 с, екстракційне концентрування Меркурію розчином дитизону в тетрахлориді карбону, руйнування екстракту Меркурію дією ультразвуку (УЗ) частотою 18-24 кГц, інтенсивністю 12.5-20 Вт/см^2, відновлення Меркурію до атомарного стану станум(II)

© Юрченко О.І., Черножук Т.В., Бакланова Л.В., Бакланов О.М., Кравченко О.А., 2018

yurchenko@karazin.ua

хлоридом та визначення вмісту Меркурію абсорбцією "холодної пари" [3]. Недоліками методу є низька точність і недостатня відтворюваність результатів визначення Меркурію (відносне стандартне відхилення результатів $S_r \geq 0.15$), що пов'язано з неможливістю повного руйнування меркурійорганічних сполук дією УЗ тільки однієї частоти.

Для інтенсифікації фізико-хімічних процесів запропоновано використання одночасної дії УЗ двох частот, що сильно розрізняються. При цьому швидкість одних фізико-хімічних процесів змінювалась, наприклад - окиснення KI з утворенням I_2, зменшувалася, інших (емульгування, диспергування) - збільшувалася. За даними Маргуліса М.А. причина лежить в особливостях утворення та схлопування кавітаційних бульбашок [4]. При дії двочастотного УЗ, при якому переважно (більше 90%) утворюються та схлопуються малі сферичні кавітаційні бульбашки, інтенсифікуються саме останні процеси [4]. Слід також зазначити, що кожному поєднанню двох частот відповідає утворення кавітаційних пухирців, що впливають на відповідні фізико-хімічні процеси [4]. Тобто необхідні експериментальні дослідження щодо використання двочастотного УЗ зі зміною параметрів УЗ для інтенсифікації різних фізико-хімічних процесів.

Було запропоновано [5] використання УЗ двох частот для руйнування меркурійорганічних сполук в розчинах кухонної солі, розсолах і природних водах, а також для руйнування екстрактів Меркурій перед його відновленням.

Авторами роботи [6] було використано одночасну дію УЗ високої та низької частот для переведення з'єднань Плюмбуму, Купруму та Кадмію в розчинах цукру в кінетично лабільні сполуки.

Метою даної роботи є розробка експресної методики атомно-абсорбційного визначення Меркурію в природних розсолах з використанням одночасної дії УЗ високої на низької частот.

Експериментальна частина

УЗ обробку проводили модернізованим УЗ диспергатором УЗДН-1М (Україна) з набором магнітострикційних трубчастих випромінювачів, що працюють в діапазоні від 18 до 100 кГц при інтенсивності від 0.5 до 25 Вт/см^2. Операційні параметри УЗ диспергатору УЗДН-1М: вихідна електрична потужність – до 400 Вт, номінальна напруга живлення від мережі однофазного змінного струму частотою 50 Гц – 220 В, регулювання вихідної потужності – плавне, номінальні робочі частоти генератору – змінні від 18 до 100 кГц, витрата води для охолодження випромінювачів – 0,75 л/хв.

Використовували також ультразвуковий генератор типу 24–УЗГИ–К–1.2 (компанія «Релтек» Росія) до якого підключали магнітострикційні й п'єзоелектричні випромінювачі, що дозволяють створювати в досліджуваних розчинах ультразвукові коливання частотою 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 440, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 880, 900, 950, 1000, 1200, 1500, 2000, 2500, 3000, 4000 та 5000 кГц. Застосовували стандартні магнітострикційні та п'єзоелектричні ультразвукові випромінювачі типу ЦТС–19, виготовлені із цирконату титану–свинцю із захисним покриттям з фторопласту виробництва компанії «Релтек» (Росія), також використовували вищеописані ультразвукові випромінювачі виготовлені за ліценцією компанії «Релтек» (Росія) на дослідно-експериментальному машинобудівному заводі Українського науково-дослідного інституту соляної промисловості [7].

Вміст Меркурію визначали з використанням ртутного фотометру (Юлія – 2 (Україна, робочий діапазон 0.05 – 5.00 мкг/л).

Параметри зовнішнього акустичного поля визначали розрахунковим і експериментальним шляхом за методикою [8,9]. Використовували реактиви кваліфікації не нижче х.ч. Розчини приготовляли на бідистильованій воді.

Методика роботи була наступна. З досліджуваних розсолів загальною мінералізацією 280-320 г/л попередньо видаляли Меркурій [9]. Після цього розсоли підкисляли до pH 1, вводили стандартний розчин Меркурію(II) 0.050 мкг/л, впливали двочастотним УЗ і проводили екстракційне концентрування Меркурію з подальшим його визначенням в екстракті методом «холодної пари». Розраховували ступінь вилучення Меркурію як відношення кількості знайденого Меркурію до кількості введеного (%). Також проводили дослідження з використанням синтетичних розсолів на основі натрій хлориду х.ч. для спектрального аналізу (300 г/л), вводили відповідні кількості фульвокислот та Меркурію 0.050 мкг/л. Результати визначення ступеню вилу-

чення Меркурію обома методами були достатньо близькими (≤ ±0,5%). Фульвокислоти виділяли з розсолу озера Джакси-Клич (Казахстан) згідно методики, описаної в роботі [9].

Результати та їх обговорення

Зміна частоти низькочастотного УЗ при руйнуванні меркурійорганічних сполук з 18 до 100 кГц практично не впливає на величину вилучення Меркурію (табл.1).

Таблиця 1. Вплив частоти низькочастотного УЗ та вмісту фульвокислот на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних сполук

Проба / вміст ФК	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті низькочастотного УЗ (кГц)							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Розсіл Мозирського родовища (республіка Бєларусь), вміст ФК – 5.53 мг/кг	88	98	97	97	97	96	97	90
Розсіл Геніческого солезаводу (Україна), вміст ФК – 12.24 мг/кг	83	95	95	95	94	94	94	81
Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	52	92	93	93	90	90	91	65
*Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	36	80	81	82	81	82	83	39
*Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	36	80	81	82	81	82	83	39
**Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	32	47	61	59	58	35	26	11

*У цій таблиці та в наступних представлено усереднені результати 6 дослідів. Частота високочастотного УЗ 1.5 МГц, інтенсивність – 3 Вт/см^2. Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см^2. Час дії УЗ – 30 с. *Проведення дослідів в умовах використання тільки ультразвуку низької частоти. **Проведення дослідів в умовах не протіканні звукохімічних реакцій, при насиченні проби CO_2[4].*

Проведення дослідів в умовах використання тільки ультразвуку однієї низької частоти показало, що саме використання двочастотного ультразвуку дає необхідний позитивний ефект (табл.1). За даними Маргуліса М.А. [4] це пов'язано з особливостями утворення та схлопування кавітаційних пухирців при двочастотній дії ультразвуку, при якій утворюються малі сферичні кавітаційні пухирці при схлопуванні саме яких і інтенсифікуються дані процеси. При проведенні дослідів в умовах неможливості протікання звукохімічних реакцій, тобто при насиченні проби CO_2 (оскільки CO_2 проникає в кавітаційну порожнину на ранній стадії її розвитку та заважає електричному пробою та ефективно дезактивує збуджені стани) [4] ступінь вилучення Меркурію значно зменшується (табл. 1). Тобто визначальним фактором інтенсифікуючої дії УЗ на дані процеси є протікання звукохімічних реакцій (табл. 1).

За результатами табл.1 також можна дійти висновку, що вміст ФК впливає на ступінь вилучення Меркурію: чим більший вміст ФК, тим менший ступінь вилучення Меркурію (табл.1). Раніше нами було встановлено, що органічні речовини (99 %) природних розсолів представлені фульвокислотами, вміст котрих може досягати від 5.00 до 100.00 мг/кг, зокрема для більшості родовищ природних розсолів, вміст ФК у природних розсолів складає 5.00 – 20.00 мг/кг) [9].

Порівнюючи результати, отримані з використанням високочастотного УЗ частотою 0.9-5.0 МГц показало, що найкращі результати отримано при використанні УЗ частотою 1.5-2.5 МГц (табл. 2). Імовірно, це пов'язано з тим, що саме в цьому частотному діапазоні утворюються відповідні кавітаційні пухирці при схлопуванні саме яких і інтенсифікуються дані процеси [4].

Також із табл. 2 виходить, що використання тільки одного високочастотного ультразвуку призводить до значного зменшення ступеня вилучення Меркурію.

При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ повинна бути 1.5-2.5 Вт/см^2, а високочастотного – 2.5-3.0 Вт/см^2 (табл. 3). При екстракції Меркурію під дією УЗ максимальний ступінь вилучення Меркурію спостерігався при частоті 500-800 кГц та інтенсивності 0.3-0.5 Вт/см^2 протягом 1-3 хв. (табл.5).

Таблиця 2. Вплив частоти високочастотного УЗ та вмісту фульвокислот на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних сполук

Проба / вміст ФК	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті високочастотного УЗ (МГц)							
	0.9	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0
Розсіл Мозирського родовища (республіка Бєларусь), вміст ФК – 5.53 мг/кг	81	90	97	98	97	86	63	32
Розсіл Геніческого солезаводу (Україна), вміст ФК – 12.24 мг/кг	79	89	95	94	94	80	57	28
Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	63	82	93	93	92	76	50	22
****Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	32	47	61	59	58	35	26	11
****Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	5	3	3	1	-	-	-	-

*Частота низькочастотного УЗ 44.0 кГц, інтенсивність – 2 Вт/см^2. Інтенсивність високочастотного УЗ - 3 Вт/см^2. Час дії УЗ – 30 с. ****Проведення дослідів в умовах використання тільки ультразвуку високої частоти.*

Таблиця 3. Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних речовин

Інтенсивность низькочастотного УЗ, Вт/см^2	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см^2					
	2.0	2.5	2.6	2.8	3.0	3.5
Розсіл Мозирського родовища						
1.0	90	90	91	92	93	83
1.5	87	95	96	97	96	84
2.0	86	95	96	97	97	84
2.5	86	95	96	97	98	86
3.0	89	89	88	89	89	86
Розсіл оз. Светлиця						
1.0	60	85	83	84	82	76
1.5	63	90	91	92	93	77
2.0	65	90	91	92	93	74
2.5	67	90	90	90	92	75
3.0	70	73	74	73	71	75

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1.5 МГц. Час дії УЗ – 30 с.

Таблиця 4. Вплив часу дії двочастотного ультразвуку на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні меркурійорганічних речовин

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при часі дії УЗ, с					
	15	20	30	35	40	45
Розсіл Мозирського родовища	90	95	97	98	97	94
Розсіл оз. Світлиця	89	92	93	97	97	93

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см^2. Інтенсивність низькочастотного УЗ - 2 Вт/см^2.

Таким чином, використання саме одночасної дії ультразвуку частотою 18-100 кГц, інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см^2 та УЗ частотою 1.5 - 2.5 МГц, інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см^2 при руйнуванні меркурійорганічних призводить до підвищення ступеню вилучення Меркурію. При цьому час дії УЗ повинен бути 20-40 с (табл. 4).

При руйнуванні екстрактів Меркурію (меркурій(II) дитизонати в тетрахлориді карбону) максимально можлива величина вилучення Меркурію досягалася при використанні одночасної дії УЗ двох частот - УЗ частотою 18-100 кГц та інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см^2; УЗ частотою 1.5-2.5 МГц та інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см^2 протягом 15-30 с (табл. 6-9).

Таблиця 5. Вплив параметрів ультразвуку на ступінь вилучення Меркурію при інтенсифікації екстракції

Інтенсивність УЗ, Вт/см^2	Ступінь вилучення, %	Частота УЗ, кГц	Ступінь вилучення, %	Час дії УЗ, хв.	Ступінь вилучення, %
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 500 кГц протягом 2 хв. При визначенні оптимальної частоти УЗ використовували УЗ інтенсивністю 0.4 Вт/см^2 протягом 2 хв. При визначенні оптимального часу дії УЗ використовували УЗ частотою 500 кГц та інтенсивністю 0.4 Вт/см^2. Дослідження проводили на розсолі Мозирського родовища.

Таблиця 6. Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в CCl_4

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті низькочастотного УЗ (кГц)							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Розсіл Мозирського родовища	39	97	97	98	98	98	95	43
Розсіл оз. Світлиця	36	90	92	92	92	93	93	37

Частота високочастотного УЗ 1.5 МГц, інтенсивність – 3 Вт/см^2. Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см^2. Час дії УЗ – 20 с.

Таблиця 7. Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в CCl_4

Проба	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при частоті високочастотного УЗ (МГц)							
	0.9	1	1.5	2	2.5	3	4	5
Розсіл Мозирського родовища	70	97	97	97	96	72	43	20
Розсіл оз. Світлиця	69	91	92	93	92	71	43	19

Частота низькочастотного УЗ 44.0 кГц, інтенсивність – 2 Вт/см^2. Інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см^2. Час дії УЗ – 20 с.

Таблиця 8. Вплив інтенсивності УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в CCl_4

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см^2	Ступінь вилучення Меркурію (в %) при інтенсивності УЗ високої частоты, Вт/см^2					
	2.0	2.5	2.6	2.8	3.0	3.5
1.0	70	78	79	84	85	86
1.5	73	97	97	97	97	85
2.0	74	96	98	97	97	84
2.5	75	97	97	97	98	83
3.0	77	81	82	83	84	80

Використано розсіл Мозирського родовища. Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Час дії УЗ – 20 с.

Таблиця 9. Вплив часу дії УЗ на ступінь вилучення Меркурію при руйнуванні екстракту меркурій(II) дитизонату в CCl_4

Проба	Ступінь вилучения Меркурію (в %) при часу дії УЗ, с					
	10	15	20	25	30	35
Розсіл Мозирського родовища	80	94	97	97	97	90
Розсіл оз. Світлиця	65	90	93	93	92	82

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1.5 МГц; інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см^2, інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см^2.

Отже, в результаті проведених досліджень розроблена методика визначення вмісту Меркурію в природних розсолах з використанням ультразвуку для руйнування розчинних меркурійорганічних сполук, для інтенсифікації екстракції Меркурію та для руйнування екстракту Меркурію. Правильність методики перевіряли методом «введено-знайдено» (табл. 10), а також аналізом одних і тих же проб за стандартною методикою [10].

Таблиця 10. Результати визначення Меркурію (n = 6; P = 0.95)

Проба / вміст фульвокислот	Введено Меркурію, мкг/л	Методика, що пропонується		Стандартна методика	
		знайдено Меркурію, мкг/л	S_r	знайдено Меркурію, мкг/л	S_r
Розсіл Слов'янського родовища (Україна), вміст ФК – 2.02 мг/кг	—	0.045	0.08	0.038	0.13
	0.050	0.092	0.07	0.080	0.12
Розсіл Мозирського родовища (республіка Бєларусь), вміст ФК – 5.53 мг/кг	—	0.075	0.06	0.068	0.12
	0.050	0.118	0.07	0.107	0.12
Розсіл Геніческого солезаводу (Україна), вміст ФК – 12.24 мг/кг	—	0.079	0.07	0.071	0.12
	0.050	0.123	0.08	0.111	0.12
Розсіл оз. Світлиця (Казахстан), вміст ФК – 19.11 мг/кг	—	0.067	0.07	0.052	0.14
	0.050	0.106	0.08	0.093	0.14
Розсіл оз. Джакси-Клич (Казахстан), вміст ФК – 23.26 мг/кг	—	0.097	0.07	0.083	0.14
	0.050	0.135	0.09	0.114	0.15
Синтетичний розсіл без введення ФК	—	—	—	—	—
	0.050	0.049	0.06	0.043	0.12
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 5.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.048	0.06	0.042	0.12
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 10.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.047	0.08	0.041	0.13
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 20.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.046	0.09	0.040	0.13
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 25.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.042	0.09	0.032	0.14
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 40.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.040	0.09	0.031	0.15
Синтетичний розсіл з вмістом ФК 50.00 мг/кг	—	—	—	—	—
	0.050	0.035	0.10	0.027	0.16

Концентрація природних розсолів 280-320 г/л, синтетичних розсолів на основі натрій хлориду х.ч. для спектрального аналізу – 300 г/л. Використали фульвокислоти попередньо виділені з оз. Джакси Клич (Казахстан) за методикою [9].

Також слід зазначити, що руйнування екстрактів, отриманих з матриць, в яких різний вміст фульвокислот, також залежить від їх вмісту (табл. 6). Імовірно, що при дії УЗ на природні розсоли відбувається неповне руйнування комплексів меркурію з ФК. При цьому утворюються комплекси Меркурію з ФК менш стійкі ніж дитизонати. Так, за даними авторів роботи [11] при

дії ультразвуку на природні розсоли відбувається неповне руйнування комплексів Плюмбуму, Купруму та Кадмію ультразвуком з утворенням менш стійких комплеків. Також наше припущення підтверджується результатами аналізу одних і тих же проб за стандартною методикою та методикою, що пропонується.

Наведені у табл. 10 результати визначення Меркурію в природних розсолах свідчать, що найбільш точні результати досягаються при використанні розробленої методики за умови вмісту в розсолах фульвокислот ≤ 20 мг/кг. Відносне стандартне відхилення результатів аналізу, отриманих за стандартною методикою становить 0.12-0.17, а з використанням розробленої методики з застосуванням ультразвуку на стадії екстракції та на стадії руйнування –0.06-0.09. Поліпшення відтворюваності отриманих результатів дозволяє більш точно простежити тенденцію коливання вмісту Меркурію в природних розсолах, як внаслідок антропогенного забруднення, так і внаслідок використання розсолів різних родовищ та з різною глибиною свердловин.

Також з результатів експериментальних досліджень можна дійти висновку, що вміст у розсолах ФК понад 20 мг/кг вимагає для отримання достовірних результатів аналізу проведення додаткових досліджень. Слід зазначити, що такий вміст ФК має не більше 10 % родовищ розсолів, котрі у теперішній час не мають промислового значення.

Методика визначення вмісту Меркурію в природних розсолах. *Нижня* межа визначення Меркурію – 0.0005 мкг/л. Відносне стандартне відхилення - 0.06 – 0.09. Діапазон вимірювань масової частки Меркурію - 0.0005 – 0.5000 мкг/л.

У хімічний реактор місткістю 1500 мл приливають: 1000 мл природного розсолу та діють УЗ частотою 18-100 кГц, інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см^2 і УЗ частотою 1.5 - 2.5 МГц, інтенсивністю 2.5-3.0 Вт/см^2 протягом 20-40 с. Потім підкислюють оброблений розчин нітратною кислотою до pH 1-2, додають 10 мл 0.002% -ного розчину дитизону в тетрахлориді карбону та діють УЗ частотою 500-800 кГц, інтенсивністю 0.3-0.5 Вт/см^2 протягом 1 -3 хв. Екстракти за допомогою центрифугування при 2000 об/хв. відокремлюють від розчину та переносять в хімічний реактор місткістю 50 мл. Перший реактор промивають 5 мл тетрахлоридом карбону та об'єднують промивний розчин з екстрактом. До екстрактів доливають 5 мл бідистильованої води та проводять руйнування органічного екстракту Меркурію одночасною дією УЗ частотою 18-100 кГц та інтенсивністю 1.5-2.5 Вт/см^2, УЗ частотою 1.5-2.5 МГц та інтенсивністю 2.5- 3.0 Вт/см^2 протягом 15-30 с. Цей процес проводять під тягою в зв'язку з виділенням хлору. Отриманий розчин переносять в реактор аналізатора Меркурію і встановлюють вміст Меркурію методом абсорбції "холодної пари".

Література

1. Гладышев В.П. Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 150 с.
2. Шевчук И.А., Метиль Н.И. Повышение чувствительности непламенного атомно-абсорбционного определения ртути в водах // Химия и технология воды. – 1987. – Т. 9, № 3. – С. 247–249.
3. А.с. 1730575 СССР, МКИ G 01 N 31/00. Способ определения ртути / Ф.А. Чмиленко, А.Н. Бакланов, В.Т. Чуйко (СССР). – № 768147/26; заявл. 08.12.89; опубл. 30.04.92, Бюл. № 16. – 3 с.
4. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция – М.: Химия, 1986. – 288 с.
5. Патент на корисну модель № 36250, Україна, МПК G01N 31/00. Спосіб визначення ртуті у розчинах / Авдєєнко А.П., Бакланов О.М., Бєлова О.О.; заявник та патентовласник Донбаська держав-на машинобудівна академія. – № u 2008 02873; заявл. 05.03.08; опубл. 27.10.08, Бюл. № 20. – 8 с.
6. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmiumin the sugar and products on its basis / Yurchenko O.I., Kalinenko O.S., Baklanov A.N., Belova E.A., Baklanova L.V. // ISJ Theoretical & Applied Science. –2016. – Vol. 33, N 1. – P. 158-163.
7. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form / Yurchenko O.I., Baklanov A.N., Belova E.A., Kalinenko O.S., Baklanova L.V. // ISJ Theoretical & Applied Science – 2015. – Vol. 27, N 7. – P. 122-129.
8. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа: монография / А.С. Алемасова, Т. Н. Симоно-

ва, А.Н. Рокун, Н.Д. Щепина, Н.В. Алемасова, Е.А. Белова, А.Н. Федотов. – Донецк: Вебер, Донецкое отделение. – 2009. – 181 с.
9. Бакланов О.М. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів: монографія / О.М. Бакланов, А.П. Авдєєнко, Ф.О. Чмиленко, Л.В. Бакланова.- Краматроськ, 2011.- 288 с.
10. ДСТУ 13685:2015 Сіль кухонна харчова. Методи випробувань
11. Бакланов А.Н., Чмиленко Ф.А. Состояние примесей металлов в рассолах и растворах поваренной соли // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, № 4. – С. 383–389.

References

1. Gladyshev V.P. Analiticheskaya himiya rtuti. - M.: Nauka, 1974. - 150 s.
2. Shevchuk I.A., Metil N.I. Povyshenie chuvstvitelnosti neplamennogo atomno-absorbcionnogo opredeleniya rtuti v vodah // Himiya i tehnologiya vody. - 1987. - T. 9, № 3. - S. 247-249.
3. A.s. 1730575 SSSR, MKI G 01 N 31/00. Sposob opredeleniya rtuti / F.A. Chmilenko, A.N. Baklanov, V.T. Chuyko (SSSR). - № 768147/26; zayavl. 08.12.89; opubl. 30.04.92, Byul. № 16. - 3 s.
4. Margulis M.A. Zvukohimicheskie reakcii i sonolyuminescenciya - M.: Himiya, 1986. - 288 s.
5. Patent na korisnu model № 36250, Ukraina, MPK G01N 31/00. Sposib viznachennya rtuti u rozchinah / Avdeenko A.P., Baklanov O.M., Belova O.O.; zayavnik ta patentovlasnik Donbaska derjavna mashinobudivna akademiya. - № u 2008 02873; zayavl. 05.03.08; opubl. 27.10.08, Byul. № 20. - 8 s.
6. Ultrasound in the determination of lead, copper and cadmiumin the sugar and products on its basis / Yurchenko O.I. [et al.] // ISJ Theoretical & Applied Science. Section 9. Chemistry and chemical technology. -2016. - V. 1, No 33. - P. 158-163.
7. Ultrasound to intensify of food dry mineralization by the oxidants in vapor form / Yurchenko O. I. [et al.]// ISJ Theoretical & Applied Science. Section 9. Chemistry and chemical technology. - 2015. - V. 7, No 27. - P. 122-129.
8. Modificirovanie koncentratov v kombinirovanny'h i gibridnyh atomnyh i molekulyarnyh absorbcionnyh metodah analiza: monografiya / A.S. Alemasova, T. N. Simonova, A.N. Rokun, N.D. Shepina, N.V. Alemasova, E.A. Belova, A.N. Fedotov. - Doneck: Veber, Doneckoe otdelenie. - 2009. - 181 s.
9. Baklanov O.M. Analitichna himiya kuhonnoi soli ta rozsoliv: monografiya / O.M. Baklanov, A.P. Avdeenko, F.O. Chmilenko, L.V. Baklanova.- Kramatrosk, 2011.- 288 s.
10. DSTU 3583:2015 Síl' kukhonna kharchova. Metodi viprobuvan'
11. Baklanov A.N., Chmilenko F.A. Sostoyaniye primesey tyazhelíkh metal lov v rassolakh i rastvorakh povarennoy soli // Khimiya i tekhnologiya vody. – 2000. – T. 22, № 4. – S. 383–389.

Поступила до редакції 19 квітня 2018 р.

О.И. Юрченко, Т.В. Черножук, Л.В. Бакланова, О.Н. Бакланов, А. А. Кравченко. Двухчастотный ультразвук в подготовке проб природных рассолов для определения ртути абсорбцией «холодного пара».

Изучено использование двочастотного ультразвука (УЗ) при подготовке проб рассолов для определения ртути абсорбцией «холодного пара». При этом УЗ был использован: для разрушения органических соединений ртути, для проведения процесса экстракции ртути раствором дитизона в тетрахлориде углерода и для разрушения и гомогенизации экстрактов ртути. Экспериментально установлено, что для разрушения органических соединений ртути и для разрушения и гомогенизации экстрактов ртути оптимальным является использование одновременного влияния УЗ высокой и низкой частот. Сравнение результатов, полученных с использованием высокочастотного УЗ частотой 0.9-5.0 МГц и низкочастотного ультразвука частотой 18-100 кГц показало, что лучшие результаты были получены при использовании высокочастотного УЗ частотой 1.5-2.5 МГц. Изменение частоты низкочастотного УЗ при разрушении ртутьорганических соединений с 18 до 100 кГц практически не влияет на величину извлечения ртути. При этом интенсивность низкочастотного УЗ должна быть 1.5-2.5 Вт/см^2, а высокочастотного – 2.5-3.0 Вт/см^2. Установлена зависимость между степенью извлечения ртути и содержанием фульвокислот (ФК) в рассолах. Показано, что для рассолов с содержанием ФК до 10 мг/кг, степень извлечения ртути составляет 95-98%, для рассолов с содержанием ФК 10-20 мг/кг, степень извлечения ртути– 90-95%, а для рассолов с содержанием ФК более чем 20 мг/кг, степень извлечения ртути– меньше 90%. При использовании стандартной методики для оп-

ределения ртути в рассолов с содержанием ФК более чем 30 мг/кг, степень извлечения ртути– меньше 80%. При разрушения экстрактов ртути (ртутьдитизонаты в тетрахлориде углерода) максимально возможная величина извлечения ртути достигалась при использование одновременного влияния УЗ двух частот - УЗ 18-100 кГц и интенсивностью 1.5-2.5 Вт/см^2 и УЗ частотой 1.0-2.5 МГц и интенсивностью 2.5-3.0 Вт/см^2 на протяжении 15-30 с. При экстракции ртути под действием УЗ максимально возможная степень извлечения ртути наблюдалась при частоте УЗ 500-800 кГц и интенсивности 0.3-0.5 Вт/см^2 на протяжении 1-3 мин. Разработана методика определения ртути в природных рассолах с нижней границей определения 0.0005 мкг/л. При этом относительное стандартное отклонение полученных результатов составляет 0.06-0.09, а по стандартной методике Sr ≥0.12. Улучшение воспроизводимости полученных результатов позволяет более точно проследить тенденцию колебаний содержания ртути в природных рассолах как впоследствии антропогенного загрязнения, так и впоследствии использования рассолов разных месторождений и с разных глубин скважин.

Ключевые слова: ультразвук, ртуть, природные рассолы, атомно-абсорбционный метод «холодного пара», фульвокислоты, анализ, метрологические характеристики.

O.I. Yurchenko, T.V. Chernozhuk, L.V.Baklanova, A.N. Baklanov, O. A.Kravchenko. Two frequency ultrasound in preparation of the samples of natural brines to determine mercury by “cold vapor” absorption.

Using of two-frequency ultrasound (US) in preparation of the samples of brines to determine Mercury by “cold vapor” absorption was studied. At this process US was used for: to destruct organic Mercury compounds, to carry out the process of Mercury extraction by ditizone in Carbon tetrachloride solution and to destruction and homohenization of Mercury extracts. It was found out by experiment that: to destruct organic Mercury compounds, also to destruct and homohenizate Mercury extracts using of simultaneous action of US of high and low frequencies is optimal. Comparison of the results, obtained with use of US of high (0.9-5.0 MHz)and low (18-100 kHz) frequencies show us that the best results were obtained with use of US of high (1.5-2.5 MHz) frequency. Change of frequency of low frequency US from 18 up to 100 kHz does not make the significant influence on the value of Mercury extraction at destruction of organic Mercury compounds. At this process intensity of low frequency US should be 1.5-2.5 W/cm^2, of high frequency-2.5-3.0 W/cm^2. The dependence between the degree of Mercury extraction and contain of fulvic acids (FA) in brines was determined. It was shown that for brines with contains of FA up to 10 mg/kg, the degree of Mercury extraction is 95-98%, for brines with contains of FA 10-20 mg/kg, the degree of Mercury extraction is 90-95%, and for brines with contains of FA above 20 mg/кg, the degree of Mercury extraction less than 90%. At using the standard methodic to determine Mercury in brines with contains of FA above 30 mg/kg, the degree of Mercury extraction less than 80%. At the destruction of Mercury extracts (Mercury (II) dithizonates in Carbon tetrachloride) the maximal possible value of Mercury extraction was observed at simultaneous action of US of two frequencies- 18-100 kHz and intensity 1.5-2.5 W/cm^2 , of frequency- 1.0-2.5 MHz and intensity 2.5-3.0 W/cm^2 during 15-30 s. At Mercury extraction under US action the maximal possible value of Mercury extraction was observed at frequency- 500-800 kHz and intensity 0.3-0.5 W/cm^2 during 1-3 min. The methodic to determine Mercury in natural brines with low end 0.0005 mkg/l was developed. The standard deviation of the obtained results is 0.06-0.09, according to standard methodic S_r ≥0.12. Simplification of reproducibility of the obtained results let us to control the tendency of fluctuations of Mercury content in natural brines as a result of anthropogenic pollution also as a result to using brines from various sources from various depth of the well.

Keywords: ultrasound, Mercury, natural brines, atomic- absorption “cold vapor” method, fulvic acids, analysis, metrological characteristics.