



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 01.04.77 (P. 197178)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 09.10.78

Opis patentowy opublikowano: 30.01.1981

Int. Cl.² G01N 33/18
G01N 21/56
G01N 1/28
G01J 3/30

CZYTELNIĄ

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku: Henryk Zbigniew Wrembel

Uprawniony z patentu: Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Słupsk (Polska)

Sposób oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie.

Dotychczas znanych jest kilka sposobów oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie.

E. F. Mc Farren: „New Simplified Methods for Metal Analysis”, Journal American Water Works Association, T. 64, Nr 1, s. 28—31, (1972); J. F. Kopp, M. C. Longbottom, L. B. Lobring: „Cold Vapor Method for Determining Mercury”, Journal American Water Works Association, T. 64, Nr 1 s. 20—25, (1972); J. A. Winter, H. A. Clements: „Analyses for Mercury in Water”, U. S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 1972; R. E. Crowe, A. W. Breidenbach: „Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes”, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, 1974; G. G. Muzykov: „Čustvitelnost opredelnija rtuti atomnoabsorpcyjnym metodom chłodnogo para”, Žurnal Prikladnoj Spektroskopii, T. 23, Nr 5, s. 763—767, (1975) i G. D. Christian, F. J. Feldman: „Atomic Absorption Spectroscopy Applications in Agriculture, Biology and Medicine”, Wiley — Interscience, New York, 1970, opisują sposób oparty na absorpcyjnej spektrometrii masowej umożliwiającej wykrywanie rtęci zawieszonej i częściowo rozpuszczonej w wodzie do minimalnych stężeń rzędu 10^{-9} g/l Hg/H₂O. Wykrywanie rtęci związanej wymaga skomplikowanej wstępnej obróbki chemicznej próbki. Granica wy-

2

krywalności rtęci w tym sposobie wynosi 10^{-11} g Hg.

J. K. Reichert: „Spurenelementanalytik in Gewässern mit Hilfe der Atomemission (AES), Atomabsorption (AAS) und Atomfluoreszenz (AFS)”, Vom Wasser, t. 40, s. 135—149, (1973); K. Haberer: „Reproduzierbare Aufnahme vollständiger Fluoreszenz — Spektren zur Spurenanalyse mit definierbarer Energiediskriminierung”, Zeitschrift für Analytische Chemie, T. 227, s. 401—409, (1967); W. Kölle, Y. K. Park, H. Sontheimer: „Zum Einsatz der Röntgenfluoreszenzanlage bei der Bestimmung von Spurenmetallen in Wässern”, Vom Wasser, T. 38, s. 157—182, (1971); K. Haberer, S. Normann: „Metallspuren im Wasser — ihre Herkunft, Wirkung und Verbreitung”, Vom Wasser, T. 38, s. 157—182, (1971) i J. E. Longbottom: „Inexpensive Mercury — Specific Gas Chromatographic Detector”, Analytical Chemistry, T. 44, s. 1111—1112 (1972), opisują sposób oparty na spektrometrii rentgenowskiej umożliwiającej wykrywanie rtęci w wodzie do minimalnych stężeń 10^{-9} g/l Hg/H₂O, przy czym dla małych stężeń rtęci w wodzie istnieje możliwość oznaczania jedynie rtęci niezwiązanej. Granica wykrywalności rtęci wynosi 10^{-11} g Hg.

Znany jest również sposób oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie na drodze emisyjnej spektrometrii atomowej — J. K. Reichert: „Spurenelementanalytik in Gewässern mit Hilfe der Atome-

mission (AES), Atomabsorption (AAS) und Atomfluoreszenz (AFS)", Vom Wasser, T. 40, s. 135—149, 1973 R. C. Dressman: „A New Method of the Gas Chromatographic Separation and Detection of Dialkylmercury Compounds — Application to River Water Analysis", Journal of Chromatographic Science, T. 10, s. 472—475, (1972); K. Pfeilsticker: „Die Spektralanalyse in der Wasserchemie", Vom Wasser, T. 11, s. 238—250, (1937); K. Haberer: „Über den Einsatz der Röntgenfluoreszenz bei Wasseruntersuchungen", Vom Wasser, T. 32, s. 128—167, (1966) — w którym jako źródła wzbudzenia używa się płomienia, iskry lub łuku. Sposób ten umożliwia oznaczanie śladów rtęci w wodzie do minimalnych stężeń 10^{-8} g/l Hg/H₂O oraz wykrywanie w wodzie ilości rtęci związanej. Granica wykrywalności rtęci wynosi 10^{-11} g Hg.

Sposób oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie na drodze emisyjnej analizy widmowej, według wynalazku charakteryzuje się tym, że pozostałość badanej próbki po odparowaniu wody w temperaturze poniżej 0° C pod próżnią, poddaje się wzbudzeniu, przy ciśnieniu obniżonym do 0,1 tora, przemiennym polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości, wywołującym wyładowanie pierścieniowe, a promieniowanie optyczne wytworzonego plazmoidu jest oznaczone w znany sposób za pomocą widmowej analizy emisyjnej.

Wyładowanie pierścieniowe, znane również jako wyładowanie typu H, o indukcyjnym sprzężeniu z źródłem zasilania polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości, jest wyładowaniem bez-elektrodowym.

Opisany sposób pozwala na oznaczanie globalnego stężenia rtęci w wodzie, przy prostej obróbce wstępnej próbki, w postaci zarówno związanej, rozpuszczonej jak i zawieszonej, do minimalnych stężeń rzędu 10^{-10} g/l Hg/H₂O przy granicy wykrywalności rzędu 10^{-13} g Hg.

Sposób według wynalazku ilustruje poniższy przykład.

Przykład. Badaną próbkę wody, pobraną zgodnie z PNC-04500, odparowuje się w kwarcowym naczyniu wyładowawczym w suszarce próżniowej w temperaturze —30°C, po czym naczynie z pozostałym osadem podłącza się do układu próżniowego i umieszcza w zwojnicy wzbudnika komory

wyładowczej, podłączonej do generatora wysokiej częstotliwości. Obniżanie ciśnienia prowadzi się w komorze wyładowczej do 0,1 tora, przy którym realizuje się zapłon plazmoidu wyładowania pierścieniowego.

Na skutek oddziaływania z polem elektromagnetycznym atom rtęci przechodzi ze stanu podstawowego $6s^2 \ ^1S_0$ do stanu wzbudzonego $6s \ 6p \ 3p_1$ dzięki absorpcji energii wzbudzenia. W widmie plazmoidu wyładowania pierścieniowego powstającego w naczyniu wyładowczym w obszarze wzbudnika występuje większość znanych linii rtęci. Do wykrywania obecności rtęci w plazmoidzie szczególnie korzystna jest linia 253, 65 nm dzięki temu, że w jej otoczeniu nie występują linie emisyjne innych pierwiastków o zbliżonym natężeniu. Do wizualnej kontroli występowania rtęci w plazmoidzie wykorzystywana jest linia rtęci 546,07. Ilustruje to fig. 1, 1 — bez Hg, a 2 — stężenie 10^{-8} g/l Hg w próbce.

Badania próbne zawartości rtęci powierzchniowych wód Bałtyku w obszarze Ławicy Słupskiej wykonano na typowym zestawie pomiarowym przedstawionym na fig. 2, składającym się z zasilacza stabilizowanego 1, generatora wysokiej częstotliwości 2, spektroskopu 3, komory wyładowczej 4, zaworu próżniowego 5, odrzutnika oleju 6, pompy próżniowej 7, próżniomierza 8, szczeliny wejściowej 9, monochromatora 10, fotopowielacza 11, zasilacza wysokonapięciowego 12, kompensatora 13, rejestratora 14, multimetra 15 i elektrometra 16.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób oznaczania śladowych ilości rtęci w wodzie na drodze emisyjnej analizy widmowej, polegający na identyfikacji i pomiarze natężenia promieniowania dowolnej linii emisyjnej rtęci Hg, **znamienny tym**, że pozostałość badanej próbki po odparowaniu wody w temperaturze poniżej 0°C pod próżnią poddaje się wzbudzeniu, przy ciśnieniu obniżonym do 0,1 tora, przemiennym polem elektromagnetycznym wysokiej częstotliwości wywołującym wyładowanie pierścieniowe, a promieniowanie optyczne wytworzonego plazmoidu jest oznaczone w znany sposób za pomocą widmowej analizy emisyjnej.

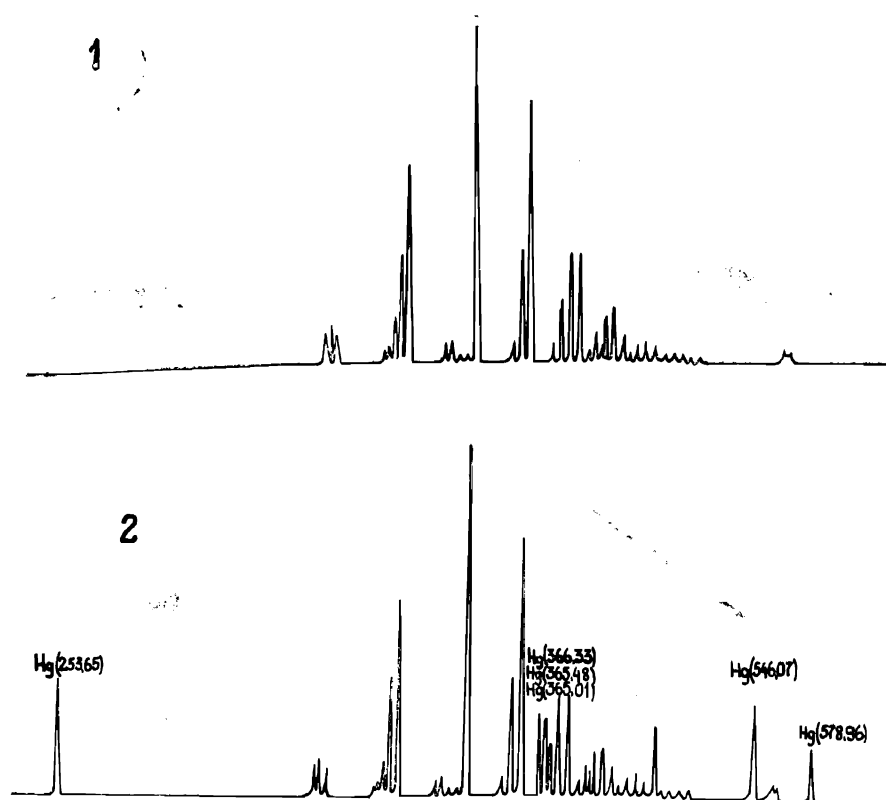


Fig. 1

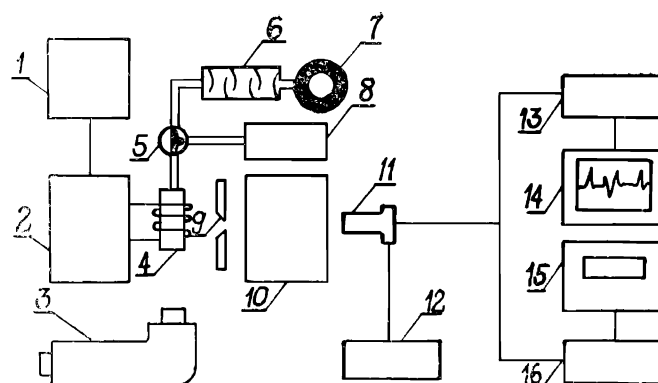


Fig. 2