



(51) МПК
C22B 19/00 (2006.01)
G01N 33/20 (2006.01)
G01N 31/00 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C22B 19/00 (2021.08); G01N 33/20 (2021.08); G01N 31/00 (2021.08); B01D 11/04 (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2020135094, 26.10.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 26.10.2020

Дата регистрации:
 17.03.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.10.2020

(45) Опубликовано: 17.03.2022 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
 "Алтайский государственный университет",
 ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),
 Егорова Людмила Сергеевна (RU),
 Индюшкин Игорь Викторович (RU),
 Ганиман Светлана Павловна (RU),
 Колесникова Татьяна Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
 образовательное учреждение высшего
 образования "Алтайский государственный
 университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
 о поиске: SU 1606933 A1, 15.11.1990. Дегтев
 М.И. и др. Оценка экстракционной
 способности водных расслаивающих систем
 на примере извлечения ионов кадмия (II) и
 цинка (II) из солянокислых растворов.
 Известия вузов. Химия и хим. технология,
 2019, т. 62, вып. 11, опубл. 15.10.2019, с. 57-62.
 SU 1157391 A1, 23.05.1985. RU 2640337 C1,
 27.12.2017. WO 2007097468 (см. прод.)

(54) Легкоплавкий экстрагент и способ извлечения цинка (II) из кислых водных растворов

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии, и направлено на аналитическое применение легкоплавкого экстрагента с температурой ниже кипения воды, и предназначено для практического применения в аналитических, экоаналитических и медицинских лабораториях для извлечения ионных форм цинка из кислых водных хлоридных растворов. Экстракционное извлечение ионных форм цинка из кислого водного раствора проводят легкоплавким расплавом, в качестве которого используют гексилдиантипирилметан с ацетилсалициловой кислотой при молярном соотношении 1:2 с получением расплава диацетилсалицилата гексилдиантипирилметана с температурой плавления $77 \pm 1^\circ\text{C}$ и плотностью

$2,28 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$. При этом экстракционное извлечение проводят путем прибавления к кислому 3,0 М раствору HCl, содержащему ионы цинка, внесенному в пробирку с пробкой, 1,00 г упомянутого расплава, после чего упомянутую пробирку помещают на водяную баню и нагревают при температуре $85-90^\circ\text{C}$ в течение 5 мин, интенсивно встряхивают в течение 2-3 мин для количественного извлечения ионов цинка. Действия повторяют 4-5 раз, после чего концентрат ионов цинка отделяют центрифугированием, растворяют в 2 мл спирта и регистрируют атомно-адсорбционным методом. Способ обеспечивает простоту концентрирования ионов из кислого водного раствора, удобство выполнения подготовки концентрата и

эффективность извлечения ионов цинка их кислого хлоридного раствора. 1 ил., 2 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

A1, 30.08.2007. CN 111257258 A, 09.06.2020.

R U 2 7 6 7 3 1 3 C 1

R U 2 7 6 7 3 1 3 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C22B 19/00 (2006.01)
G01N 33/20 (2006.01)
G01N 31/00 (2006.01)
B01D 11/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C22B 19/00 (2021.08); G01N 33/20 (2021.08); G01N 31/00 (2021.08); B01D 11/04 (2021.08)(21)(22) Application: **2020135094, 26.10.2020**(24) Effective date for property rights:
26.10.2020Registration date:
17.03.2022

Priority:

(22) Date of filing: **26.10.2020**(45) Date of publication: **17.03.2022** Bull. № 8

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",
TSRTPTTUIS**

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasilevich (RU),
Egorova Lyudmila Sergeevna (RU),
Indyushkin Igor Viktorovich (RU),
Ganiman Svetlana Pavlovna (RU),
Kolesnikova Tatyana Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**(54) **LOW-MELTING EXTRACTANT AND METHOD FOR EXTRACTING ZINC (II) FROM ACIDIC AQUEOUS SOLUTIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of analytical chemistry, and is aimed at an analytical application of a low-melting extractant with a temperature below the boiling point of water, and is intended for practical application in analytical, eco-analytical, and medical laboratories for extracting ionic forms of zinc from acidic aqueous chloride solutions. Extraction isolation of ionic forms of zinc from an acidic aqueous solution is executed by a low-melting melt, wherein hexyldiantipyryl methane with acetylsalicylic acid at a molar ratio of 1:2 is used as said melt, producing a melt of hexyldiantipyryl methane diacetyl salicylate with a melting point of $77\pm 1^\circ\text{C}$ and a density of $2.28\pm 0.02\text{ g/cm}^3$. The extraction isolation

is therein executed by adding 1.00 g of said melt to an acid 3.0 M HCl solution containing zinc ions introduced into a test tube with a plug, followed by placing said tube in a water bath and heating at a temperature of 85 to 90°C for 5 minutes, intensely shaking for 2 to 3 minutes for quantitative extraction of zinc ions. The actions are repeated 4 to 5 times, followed by separating the concentrate of zinc ions by centrifugation, dissolving in 2 ml of alcohol, and recording by atomic adsorption method.

EFFECT: method ensures simplicity of concentration of ions from an acidic aqueous solution, convenience of preparation of the concentrate, and effectiveness of extraction of zinc ions from an acidic chloride solution thereof.

1 cl, 1 dwg, 2 tbl, 1 ex

Изобретение относится к области аналитической химии и направлено на аналитическое применение легкоплавкого экстрагента с температурой ниже кипения воды и предназначено для практического применения в аналитических, экоаналитических и медицинских лабораториях для извлечения ионных форм цинка из кислых водных хлоридных растворов.

Известны экстракционно-инструментальные способы определения микроэлементов образцах природных объектов(аналог):

[Темерев С.В., Логинова О.Б. Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов // Патент РФ RU 2382355 C1. Опубл. 20.02.2010. Бюл. №5. - 10 с.]

В качестве ионной жидкости для извлечения ионных форм элементов из твердой компоненты снега использован гидрофильный сульфосалицилат диантипириния, который экстрагирует из твердых частиц снежной массы с эффективностью в пределах 80%.

Изобретение отличается от существующих аналогов применением нового перспективного легкоплавкого экстрагента диацетил салицилата гексилдиантипирилметания, который плавится при $(77\pm 1)^\circ\text{C}$ и образует плотную $(2,28\pm 0,02)$ г/см³ ионную жидкость, извлекающую ионы цинка (II) из кислых водных хлоридных растворов.

В отличие от аналога заявляемый легкоплавкий расплав отличается гидрофобностью, прост и удобен в обеспечении эффективности концентрирования, позволяет достигать больших, чем у аналога соотношений объема водной фазы к объему концентрата (в примере составляет 20, таблица 2). Простота и удобство связаны с простотой оборудования. Для экстракционного концентрирования необходима центрифужная пробирка с пробкой и требуется делительная воронка для разделения водной и органической фаз. Концентрат формируется *in situ* при нагревании на водяной бане при температуре 85-90 градусов Цельсия, энергичном встряхивании расплава и отдающей ионы цинка водной фазы в течение 2-3 минут. После остывания пробирки до комнатной температуры пробирку центрифугируют 2-3 минуты, затем рафинат сливают, а концентрат растворяют в 2 мл спирта и распыляют в воздушно-ацетиленовое пламя и регистрируют аналитический сигнал абсорбции атомов цинка при длине волны 213,9 нм. Однократное концентрирование обеспечивает эффективное извлечение цинка из 3 М раствора хлороводородной кислоты (Таблица 2).

Для количественного извлечения манипуляцию концентрирования в расплав повторяют 4-5 раз.

Таблица 1 – Температура плавления различных мольных соотношений реагентов ГДАМ и АСК

ГДАМ:АСК	Температура плавления, °С
2:1	83±0,2
1:1	80 ±2
1:2	77±1
1:0	111°С
0:1	144°С
Аддитивная температура	127°С

Дополнительно капиллярным методом определена плотность диацетил салицилата гексилдиантипирилметания при 25°С (2,41±0,02) г/см³ и при 77°С (2,28±0,02) г/см³ соответственно.

Наиболее близким к заявляемому изобретению (прототипом) выступает способ концентрирования ионов элементов из кислых растворов:

[Темерев С.В., Савакова Ю.П. Способ группового концентрирования из кислых растворов и разделения ионов элементов ионной жидкостью // Патент РФ RU 2637236 С2 Оpubл. 01.12.2017. Бюл.№34, -12 с.], основанный на извлечении ионов, в том числе, цинка из кислых хлоридных растворов ионной жидкостью - легкоплавким расплавом ацетил салицилата антипирина с температурой плавления 84-85°С и плотностью 1,2 г/см³.

Заявляемое изобретение обладает следующими преимуществами. Заявляемый легкоплавкий состав (таблица 1) выгодно отличается по плотности (2,28±0,02) г/см³ при 77°С и характеризуется более низкой температурой плавления (77±1)°С Физико-химические свойства обеспечиваются более тяжелым слабым основанием - гексилдиантипирилметаном (ГДАМ). Молярная масса ГДАМ составляет 472 г/моль, в то время как молярная масса антипирина значительно меньше и составляет 188,23 г/моль. При этом растворимость ГДАМ в воде примерно в 20 раз ниже, чем у антипирина. Уменьшение растворимости в водных растворах придает расплаву с гексилдиантипилметаном преимущественную гидрофобность при двух кетогруппах в каждой молекуле и способности присоединять еще одну молекулу ацетилсалициловой кислоты (Фигура 1). Более плотная в сравнении с прототипом органическая по составу и ионная по структуре при температуре плавления жидкость выступает коллектором ионных форм элемента (в примере цинка). Депрессия температуры плавления продукта взаимодействия от температуры аддитивности исходных веществ составила более 40°С. Понижение температуры плавления продукта диацетил-салицилата гексилдиантипирилметания - ионного ассоциата (Фигура 1), образующегося в результате протолитическим взаимодействием слабого основания ГДАМ с ацетилсалициловой кислотой.

При этом ГДАМ представляет собой двухкислотное основание, поэтому предпочтительнее использовать мольное соотношение ГДАМ:АСК = 1:2 с температурой плавления $(77\pm 1)^\circ\text{C}$ (Таблица 1). Расплав отличается от прототипа выраженной гидрофобностью и низкой растворимостью в воде, хлористоводородной кислоте и обеспечивает большую величину отношения объемов водной и органической фаз и использует соотношение не 2:1 (аналог), а 1:2 с вдвое меньшим мольным соотношением производным пиразолона с более низкой температурой плавления (заявляемое изобретение).

Пример:

Для проведения экстракции первоначально готовили расплав ГДАМ с АСК, для этого в термостойкие бюксы вносили 0,33 г гексилдиантипирилметана и 0,67 г ацетилсалициловой кислоты (1:2) и нагревали до температуры около 140°C сухие вещества реагентов до образования жидкости. В предварительно взвешенные центрифужные пробирки помещали 1,00 г полученного расплава прибавляли микропипеткой необходимый объем раствора ионов цинка(II) с концентрацией 10 мкг/мл, приготовленный из ГСО и необходимый объем концентрированной хлороводородной кислоты HCl для создания определенной кислотности 3М раствор по HCl. Общий объем добавляемой водной фазы составлял 10,00 мл. Для экстракции пробирки с внесенными необходимыми растворами помещали на водяную баню и грели до температуры $85-90^\circ\text{C}$ (органическая фаза вновь становилась жидкой) в течение 5 минут, после чего пробирки тщательно встряхивали в течение 2-3 минут и оставляли остывать. Когда органическая фаза полностью застывала, отделяли ее от водной фазы центрифугированием в течение 2-3 минут. Операции нагрева, встряхивания и остывания повторяли 4-5 раз для количественного извлечения ионов цинка из водной фазы в расплав. Водную фазу (маточный раствор рафината) отделили от концентрата, а концентрат ионов цинка в расплаве растворяли в 2 мл спирта и анализировали методом атомной абсорбции после атомизации в воздушно ацетиленовом пламени. Интенсивность атомно-абсорбционного поглощения света от лампы с полым катодом регистрировали по аналитической линии цинка 213,9 нм с помощью спектрометра КВАНТ 2 МТ фирмы Кортек (Москва).

В таблице 2 представлены результаты распределения цинка после однократной экстракции. Для количественного извлечения ионов цинка из водной фазы кислого раствора необходимо повторить нагрев, встряхивание, остывание, центрифугирование 4-5 раз, а затем следует слить рафинат водной фазы, растворить концентрат ионов цинка в 2 мл спирта, а затем определять концентрат на содержание цинка инструментальным методом химического анализа.

40

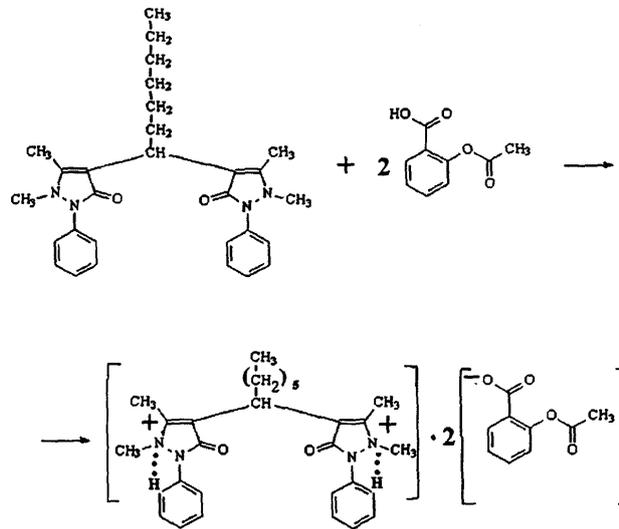
45

Таблица 2 – Распределение цинка(II) в системе ГДАМ – АСК – HCl–H₂O.
 Соотношение объема ВФ (10 мл) к расплаву (1,00 г : 2,23 г/см³) = 0,50 мл
 составляло 20.

Концентрация HCl, моль/л	Введено Zn, мкг	Найдено, мкг		$\bar{D} \pm \varepsilon$	$\bar{R} \pm \varepsilon, \%$
		ВФ	ОФ		
1,0	63,0	16,70±0,06	46,30±0,08	55±4	78±2
2,0		8,70±0,05	54,30±0,05	124±3	89±2
3,0		6,20±0,02	56,80±0,04	179±2	92±2
4,0		12,30±0,03	50,70±0,04	82±3	84±2

(57) Формула изобретения

Способ экстракционного извлечения ионных форм цинка из кислого водного раствора легкоплавким расплавом, отличающийся тем, что в качестве упомянутого расплава используют гексилдиантипирилметан с ацетилсалициловой кислотой при молярном соотношении 1:2 с получением расплава диацетилсалицилата гексилдиантипирилметана с температурой плавления $77 \pm 1^\circ\text{C}$ и плотностью $2,28 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$, при этом экстракционное извлечение проводят путем прибавления к кислому 3,0 М раствору HCl, содержащему ионы цинка, внесенному в пробирку с пробкой, 1,00 г упомянутого расплава, после чего упомянутую пробирку помещают на водяную баню и нагревают при температуре $85-90^\circ\text{C}$ в течение 5 мин, интенсивно встряхивают в течение 2-3 мин для количественного извлечения ионов цинка, причем действия повторяют 4-5 раз, после чего концентрат ионов цинка отделяют центрифугированием, растворяют в 2 мл спирта и регистрируют атомно-адсорбционным методом.



Фигура 1 - Схема кислотно-основного взаимодействия гексилдиантипирилметана (ГДАМ) и ацетилсалициловой кислоты (АСК)