

**RU**

(11)

2 232 718

(13)

C1

(51) МПК

[C01G 11/00 \(2000.01\)](#)[G01N 1/28 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: [2003103928/15](#), 10.02.2003(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.02.2003

(45) Опубликовано: 20.07.2004 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.
Экстракция металлов ацилпиразолонами. -
М.: Наука, 1977, с.53-54. Химическая
энциклопедия. - М.: Большая российская
энциклопедия, 1992, т. 3, с.521-522. SU
1734088 A1, 15.05.1992.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Темерев С.В. (RU),
Егорова Л.С. (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет
(RU)

(54) **ЭКСТРАКЦИОННЫЙ СПОСОБ ПОДГОТОВКИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области подготовки твердых проб объектов окружающей среды для количественного определения кадмия физико-химическими методами. Способ заключается в том, что для извлечения кадмия с поверхности и из объема природного объекта используют расслаивающую систему, состоящую из тиопирина в количестве 0,002-0,003 моль, трихлоруксусной кислоты в количестве 1,2-1,6 моль, ортофосфорной кислоты в количестве 0,03-0,05 моль и дистиллированной воды до 1 литра, которой при комнатной температуре 25°C в течение 30 минут обрабатывают

природный материал. Предложенный способ обеспечивает максимальное извлечение кадмия за короткое время при комнатной температуре. 1 табл.

Изобретение относится к области подготовки твердых проб объектов окружающей среды (твердых частиц снежного покрова, взвешенного вещества рек и озер, почвы, донных осадков и других твердых образцов) для количественного определения кадмия оптическим, полярографическим или другим методом анализа.

Известны способы сухого [ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов] и мокрого озоления [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. - М.: Химия, 1984. - 427 с. Chemical analysis/A series of monographs on analytical chemistry//Selected methods of trace metal analysis: Biological and Environmental Samples/Jon C. Van Loon. 1985/NY/Toronto/Vol.80. - 351 pp] твердых частиц образцов природных объектов с целью извлечения (десорбции) токсичных элементов, например кадмия, с поверхности и из объема частиц в смесь минеральных кислот. Как правило, в качестве экстрагентов кадмия и тяжелых металлов применяют смесь серной, азотной и соляной концентрированных кислот в различных объемных соотношениях в зависимости от объекта анализа. Серная и азотная кислота действуют на твердую компоненту образца как деструктурирующий и окисляющий агенты кислотной смеси, разрушая и окисляя природные соединения органического и неорганического состава. Соляная кислота действует в кислотной смеси как комплексообразующий кадмий и тяжелые металлы агент, который связывает ионы тяжелых металлов в хлоридные комплексы. Подобным образом действует "царская" водка (смесь азотной и соляной кислот в объемном соотношении 3:1) на металлическое золото при его растворении. Однако сухое озоление требует тщательного контроля за температурой озоления. Так, при увеличении температуры более 550°C необратимо теряются кадмий и другие легко летучие металлы (висмут, мышьяк, ртуть, свинец, олово). Дополнительно необходима тугоплавкая дорогостоящая кварцевая посуда. Мокрое озоление частично устраняет потери металлов при "вскрытии" твердых образцов. Однако применяемая в методе мокрого озоления смесь кислот требует особой осторожности (вытяжной шкаф, индивидуальные защитные средства), дополнительных временных и трудовых затрат.

Предлагаемый способ подготовки проб устраняет полностью перечисленные недостатки, обеспечивая требуемую степень извлечения кадмия, близкую к 100%.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является способ пробоподготовки по ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения токсичных элементов. Общими для прототипа и заявляемого изобретения являются применение кислот для десорбции кадмия в раствор с поверхности и из объема твердых частиц пробы. Следует перечислить основные недостатки прототипа:

- использование агрессивных минеральных кислот (серной, азотной, соляной);
- длительный (более 90 мин) нагрев аналитической пробы.

Предлагаемый способ отличается от прототипа тем, что агрессивные (серная, азотная, соляная) кислоты заменены в заявке на фосфорную (высаливатель) и трихлоруксусную (твердое органическое вещество) кислоты. Кислоты обеспечивают безопасную экстракцию кадмия в виде комплекса с органическим реагентом - тиопирином (отсутствует в прототипе), переводя металл в органическую фазу из водного раствора кислот в процессе расслаивания четырехкомпонентной системы (вода, трихлоруксусная и фосфорная кислоты, тиопирин). В заявляемом способе не требуется длительного нагревания, которое может вызвать необратимые потери кадмия. В отличие от прототипа в заявляемом способе обеспечивается необходимое

извлечение кадмия за меньшее время в течение 30 мин при комнатной температуре. При этом извлечение кадмия из твердого образца обеспечивается серусодержащим органическим азотистым реагентом - тиопирином.

Сущность изобретения заключается в том, что для извлечения кадмия с поверхности и из объема твердых частиц природного объекта (общей массой 0,5-1 грамм) со степенью извлечения 98-100% используется четырехкомпонентная расслаивающаяся система объемом 10 мл, состоящая из реагента - тиопирина (0,00002-0,00003 моль), трихлоруксусной кислоты (0,012-0,016 моль), ортофосфорной кислоты (0,0003-0,0005 моль) и дистиллированной воды - до 10 мл. В отличие от прототипа для достижения технического результата и получения достоверной экспертной оценки, близкой к 100%, процесс десорбции кадмия реализуется при комнатной температуре 25°C в течение 30 мин. Необходимая степень извлечения кадмия достигается путем экстракции металла в органическую фазу объемом 1 мл, образующуюся в процессе расслаивания. Образующаяся органическая фаза с извлеченным кадмием используется для его количественного физико-химического определения (атомная абсорбция, полярография, эмиссионная спектрометрия, спектрофотометрия и т.д.).

Осуществление изобретения достигается следующим образом. Навеску массой 0,5-1 грамма природного материала, например твердых частиц снеговой воды, полученных после фильтрования через мембранный фильтр МФА-МА №6 (ТУ 6-05-1903-81), взвешивают на аналитических весах с точностью $\pm 0,0002$ г и помещают в чистую экстракционную пробирку объемом 15 мл, снабженную притертой пробкой. Экстракт готовят следующим образом. Смешивают 4 мл 4М раствора трихлоруксусной кислоты (ХЧ) плюс 4 мл 0,1М ортофосфорной кислоты (ХЧ) плюс 0,4546 г тиопирина плюс дистиллированная вода до 10 мл. Приготовленную навеску природного материала обрабатывали приготовленным экстрактом в течение 30 минут при температуре 25°C и затем отстаивали до образования органической фазы (≈ 1 мл). Далее отбирали пипеткой 1 мл органической фазы, разбавляли бидистиллированной водой в мерной колбе объемом 25 мл и анализировали на общее содержание кадмия двумя методами: инверсионной вольтамперометрией на ртутном пленочном электроде и атомно-абсорбционной спектрометрией. В качестве сравнительного прототипа параллельные навески твердой компоненты снежного покрова подвергали "мокрому" озолению в смеси азотной, серной и соляной кислот, приготовленных в объемном отношении 2:1:1, и также анализировали.

В таблице представлены сравнительные данные для обоих методов подготовки одних и тех же образцов снега. Из таблицы следует, что независимо от степени загрязнения твердых аэрозолей кадмием концентрации металла, десорбированные заявляемым и известным способом, совпадают в пределах статистических случайных ошибок анализа. При этом предлагаемая технология подготовки проб более привлекательна и технологична (рН 2-3, температура 25°C, время 30 минут, безопасность, водно-органическая система с малыми расходами химических веществ, вода после извлечения кадмия может быть легко очищена).

Прототип, представляющий собой смесь концентрированных серной, азотной и соляной кислот, требует дополнительной осторожности и обязательных индивидуальных защитных средств для аналитика, а также хорошей вытяжной вентиляции для удаления токсичных газообразных выбросов: диоксида серы и оксидов азота, образующихся при обработке твердых частиц природных объектов. Подготовка проб в прототипе требует дополнительного нагрева до 250-300°C, термостойких колб, снабженных обратными холодильниками, время разложения проб больше в 5-6 раз (2,5-3 часа) по сравнению с экстракцией, которая обеспечивает количественный переход металла из анализируемого твердого объекта анализа в жидкую фазу в течение 30 минут.

Сравнительные результаты атомно-абсорбционного определения кадмия в образцах твердой компоненты снеговой воды, подготовленных методом "мокрого" озоления (3) и методом нетрадиционной экстракции (4)

Место отбора	Число образцов	*Общее содержание кадмия, мкг/л	
		озоление (Прототип)	экстракция (Заявка)
г.Барнаул, парк"Юбилейный"	9	<u>18,01</u>	<u>17,56</u>
		18,97	19,97
г.Барнаул, парк"Октябрьский"	10	<u>29,68</u>	<u>29,15</u>
		31,11	30,98
г.Барнаул, пр-т Социалистический	10	<u>18,28</u>	<u>18,51</u>
		23,67	22,64
г.Барнаул, пр-т Красноармейский	11	<u>31,44</u>	<u>32,85</u>
		34,58	33,50
г.Барнаул, пр-т Комсомольский	10	<u>37,05</u>	<u>36,97</u>
		37,94	37,62
г. Усть-Каменогорск, СЦК	3	148,00	147,55
		166,75	165,98
		26,31	26,00
г.Барнаул, п.Южный	1	1,48±0,01	1,52±0,01
Смоленский р-н, с.Линевское	2	8,64±0,01	9,00±0,01
		10,45 ±0,01	10,23±0,01

Примечание: *Пересчитаны на 1 литр снеговой воды.

Формула изобретения

Экстракционный способ подготовки аналитических образцов природных объектов, заключающийся в том, что для десорбции кадмия из твердых частиц природного материала его обрабатывают смесью кислот, отличающийся тем, что для извлечения металла используют водно-органическую расслаивающуюся систему, содержащую реагент - тиопирин - в количестве 0,002-0,003 моль и органическую - трихлоруксусную - 1,2-1,6 моль и неорганическую - ортофосфорную - 0,03-0,05 моль кислоты и дистиллированную воду до литра, которой при комнатной температуре 25°С в течение 30 мин обрабатывают природный материал.

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

(21) Регистрационный номер заявки: [2003103928](#)

Дата прекращения действия патента: **11.02.2005**

Извещение опубликовано: [20.10.2006](#)БИ: 29/2006