



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008139840/28, 07.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
07.10.2008

(45) Опубликовано: 20.02.2010 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2232718 C1, 20.07.2004. SU 1377708 A1,
29.02.1988. SU 264759 A, 12.06.1970. WO
9830738 A2, 16.07.1998.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.801,
Алтайский государственный университет,
отдел информации, Н.А. Богатыревой

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),
Логинова Ольга Борисовна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)**(54) ЭКСТРАКЦИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ ПРИРОДНЫХ
ОБЪЕКТОВ**

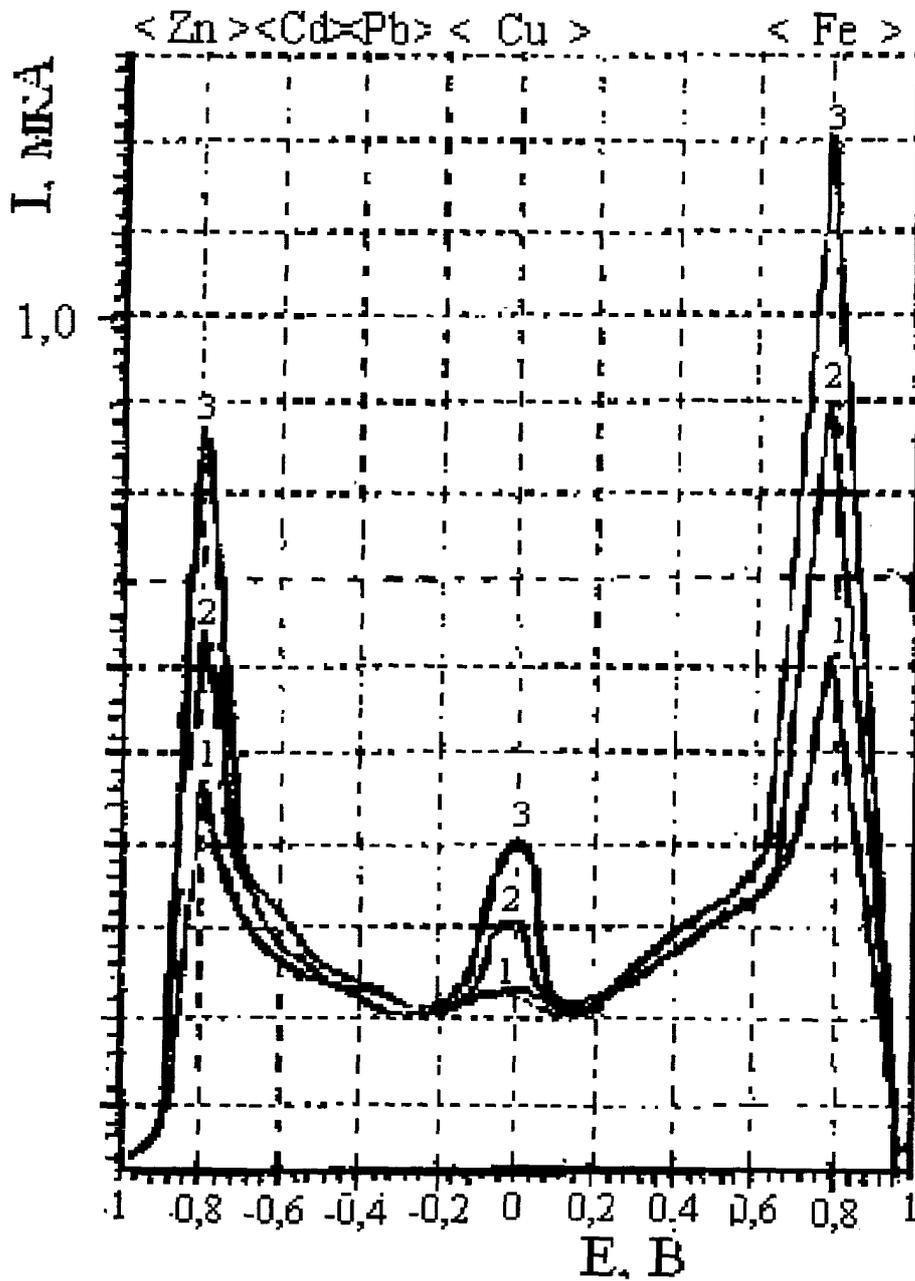
(57) Реферат:

Способ заключается в том, что для экстрагирования металлов из твердых частиц природного материала используют водно-органическую расслаивающуюся систему, для приготовления экстракционного реагента смешивают 2 М растворы фармакопейного антипирина и 2-водной сульфосалициловой кислоты марки ч.д.а. в объемном соотношении растворов реагентов 2:1 и вводят анионы тиоцианата в виде соли роданида калия марки ч.д.а. из расчета 0,1

моль KSCN на литр смеси реагентов с последующим катодным концентрированием и поэлементным количественным определением металлов вольтамперометрическим методом в режиме «ex situ» в одном акте химического анализа. Изобретение обеспечивает возможность определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в одном акте химического анализа в атомизаторе, снижение токсичности, использования в массовых мониторинговых исследованиях. 3 табл., 2 ил.

RU 2 382 355 C1

RU 2 382 355 C1



Вольтамперограмма концентрата Zn, Cd, Pb, Cu и Fe стандартных растворов ГСО

1 - Фон (5 мкл ОФ); 2 - Фон + Zn - 15 нг, Cd - 0,03 нг, Pb - 0,3 мкг, Cu - 0,12 мкг, Fe - 0,75 мкг; 3 - Фон + Zn - 30 нг, Cd - 0,09 нг, Pb - 0,6 мкг, Cu - 0,24 мкг, Fe - 1,5 мкг.

Фиг.1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2008139840/28, 07.10.2008**

(24) Effective date for property rights:
07.10.2008

(45) Date of publication: **20.02.2010 Bull. 5**

Mail address:
**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.801,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
informatsii, N.A. Bogatyrevoj**

(72) Inventor(s):
**Temerev Sergej Vasil'evich (RU),
Loginova Ol'ga Borisovna (RU)**

(73) Proprietor(s):
**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **EXTRACTION-VOLTAMMETRY METHOD OF DETERMINING ZINC, CADMIUM, LEAD, COPPER AND IRON IN SOLID SAMPLES OF NATURAL OBJECTS**

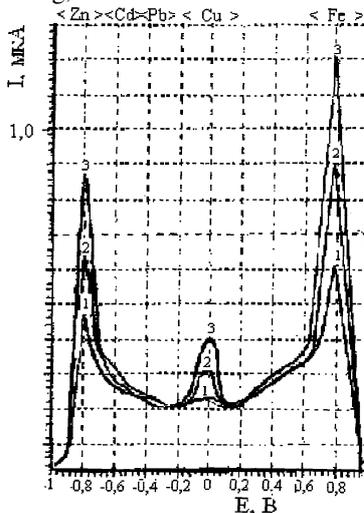
(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves using a water-organic immiscible system to extract metals from solid particles of natural material. To prepare the extraction agent, 2M solutions of pharmacopoeial antipyrine and analytically pure 2 - aqueous sulphosalicylic acid are used in volume ratio of reagent solutions equal to 2:1 and thiocyanate anions are added in form of an analytically pure salt of potassium rhodanate in amount of 0.1 mol KSCN per litre of the mixture of reagents with subsequent cathode concentration and element-by-element gravimetric analysis of metals using a votammetric method in ex situ mode in a single chemical analysis act.

EFFECT: possibility of determining zinc, cadmium, lead and iron in a single chemical analysis act in an atomiser, reduced toxicity, use in large-scale monitoring.

2 dwg, 3 tbl



Вольтамперограмма концентрата Zn, Cd, Pb, Cu и Fe стандартных растворов ГСО

1 - Фон (5 мкА ОФ); 2 - Фон + Zn - 15 нг, Cd - 0,03 нг, Pb - 0,3 мкг, Cu - 0,12 мкг, Fe - 0,75 мкг; 3 - Фон + Zn - 30 нг, Cd - 0,09 нг, Pb - 0,6 мкг, Cu - 0,24 мкг, Fe - 1,5 мкг.

Фиг.1

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды и направлено на разработку средств аналитического контроля параметров экосистем и полиэлементного мониторинга природных вод и водных экосистем.

5 Известен способ вольтамперометрического определения цинка, кадмия, свинца и меди в почвах и биологических объектов [авторы Э.А.Захарова, Г.Б.Слепченко и другие], разработанный в лаборатории НИЛ микропримесей ТПУ и рекомендованный к реализации с помощью компьютерных вольтамперометрических анализаторов типа ТА 1, ТА 2, СТА и других (табл.1) внедренческой
10 научно-производственной фирмой «ЮМХ».

Методика (аналог) основана на проведении инверсионно-вольтамперометрических измерений с накоплением цинка, кадмия, свинца и меди на индикаторном электроде (ртутно-пленочном, ртутно-графитовом) при заданном отрицательном потенциале электролиза - 1,4 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Процесс
15 электро растворения элементов с поверхности электрода и регистрация аналитических сигналов (анодных пиков) на вольтамперограмме проводится при ступенчатой развертке потенциала 100 мВ/с в анодном направлении от -1,2 В до +0,15 В относительно электрода. Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков
20 (аналитических сигналов) цинка, кадмия, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты соответственно равны (-0,9±0,1) В; (-0,6±0,1) В; (-0,4±0,1) В; (-0,05±0,10) В.

Растворенный кислород удаляют инертным газом.

Подготовка индикаторного ртутно-пленочного или ртутно-графитового электрода перед аналитической процедурой включает стадию формирования ртутной пленки на
25 поверхности соответствующего рабочего (серебряного, графитового) электрода. В случае природных вод и других жидких проб аналог требует длительной, около одного часа, трудоемкой подготовки аналитического образца, например ультрафиолетового облучения (УФО) с фотокатализатором - двуокисью титана. УФО
30 может занимать до двух часов в зависимости от наличия в пробе органического вещества. Наличие в водах органического вещества в миллиграммовых количествах отрицательно влияет на аналитические сигналы элементов вследствие сорбции его на поверхности ртутной пленки или графите.

Сорбция органического вещества уменьшает величины предельных диффузионных токов элементов, с одной стороны, и смещает максимум токов пиков элементов из-за
35 комплексующего действия растворенного органического вещества на определяемые элементы. Для разложения избыточного органического вещества в воде используют физическое воздействие: температуру, ультразвук и другие, либо химическое,
40 например кислотную обработку сухого остатка воды после выпаривания. Подобного рода предварительная обработка водных образцов удлиняет аналитическую процедуру.

Недостатки аналога:

- 45 - решающим недостатком является сложность определения низких концентраций, менее 1 мкг/г свинца, кадмия и цинка в образцах,
- использование на стадии подготовки образцов природного материала кислотного озоления для химического разложения; такое разложение в смеси серной, азотной и хлористоводородной кислот требует соблюдения строгих правил техники
50 безопасности при работе с агрессивными кислотами;
- в качестве активного коллектора аналита используется ртуть в виде металла или раствора; ртуть также по гигиеническим нормативам относится к веществу первого класса опасности;

- методика-аналог не позволяет определять железо, которое не образует амальгаму (ртутный сплав) и поэтому ионы железа не определяют на ртутных индикаторных электродах.

Недостаток аналога, заключающийся в сорбции органического вещества природных вод поверхностью индикаторного электрода (ртутно-пленочного на серебряной или графитовой подложке), заявляемый способ превращает в преимущество, так как реализует на этапе подготовки экстрагента введение тиоцианата в систему вода - антипирин - сульфосалициловая кислота для образования комплексных ионов цинком, кадмием, свинцом и медью при их экстрагировании из твердых природных объектов (взвесей, почв, частиц снежной массы, биологических или клинических объектов) органической фазой гидратотиоцианата сульфосалицилата антипириния.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту является экстракционный способ подготовки аналитических образцов (Патент РФ № 2232718) / С.В.Темерев, Л.С.Егорова // 20.07.2004, БИ № 20 (прототип), заключающийся в том, что для десорбции кадмия из твердых частиц природного материала используют расслаивающую систему, содержащую реагент тиопирин 0,002-0,003 моль, органическую трихлоруксусную кислоту 1,2-1,6 моль и неорганическую ортофосфорную кислоту 0,03-0,05 моль, и дистиллированную воду до литра при комнатной температуре 25°C в течение 30 мин. Данный способ обеспечивает максимальное извлечение кадмия за короткое время при комнатной температуре.

Недостатки прототипа:

- необходимость целевого синтеза тиопиринина как комплексообразующего кадмий реагента и его недоступность для приобретения аналитиками для массовых мониторинговых исследований;

- агрессивность и большая токсичность трихлоруксусной кислоты;

- невозможность определения нескольких элементов в одном акте химического анализа в кварцевой печи, графитовой кювете или другом атомизаторе;

- невозможность повторного концентрирования аналита в атомно-абсорбционном методе в сравнении с электрохимическим групповым концентрированием элементов на электроде при потенциале накопления.

Вышеперечисленные недостатки устраняет заявляемый способ.

Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов заключается в извлечении металлов из твердых частиц природных материалов в органическую фазу (ОФ) расслаивающейся системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота - тиоцианат с последующим катодным концентрированием и получением анодной вольтамперограммы в виде пиков анодного окисления элементов, и полиэлементным количественным определением в режиме «ex situ» металлов в одном акте химического анализа.

В данном способе используют более доступные для аналитиков реагенты, смешивают 2 М растворы фармакопейного антипиринина (HAnt - 2,3-диметил-1-фенил-3-пиразолин-5-он) и 2-водной сульфосалициловой кислоты (дигидрат $HSSA \times 2H_2O$) марки ч.д.а. в объемном соотношении растворов реагентов 2:1 и вводят анионы тиоцианата в виде соли роданида калия марки ч.д.а. из расчета 0,1 моль $KSCN$ на литр смеси реагентов.

В отличие от прототипа в качестве комплексообразующего определяемые элементы:

Zn, Cd, Pb, Cu, Fe агента в заявляемом способе используется твердое вещество тиоцианат калия KSCN. Именно такая органическая фаза расслаивающейся системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота - тиоцианат калия используется в качестве экстрагента цинка, кадмия, свинца, меди и железа из твердых частиц природного материала, например твердой компоненты снежного покрова (particulate matter). Кроме того, сульфосалициловая кислота - фотометрический реагент на ионы железа.

Заявляемое изобретение реализует неразрушающий метод, дающий информацию о формах элементов в концентрате.

Осуществление изобретения.

Органическую фазу (ОФ) расслаивающейся системы H_2O -HAnt-HSSA-KSCN для экстрагирования готовят следующим образом.

Сначала готовят двумолярные (2М) отдельно растворы реагентов:

- фармакопейного антипирина (брутто формула $C_{11}H_{12}N_2O$, температура плавления $113^{\circ}C$, молекулярная масса 188,23 г/моль) и двухводной сульфосалициловой кислоты (ГОСТ 4478-78, брутто формула $C_7H_6O_6 \cdot 8 \times 2H_2O$, молекулярная масса 254,21 г/моль).

Затем смешивают эти растворы HAnt и HSSA в объемном соотношении 2:1 и добавляют твердый тиоцианат калия из расчета 0,1 моль KSCN на литр смеси реагентов. Формирование нижней фазы системы ведут путем интенсивного встряхивания с последующим отстаиванием при комнатной температуре $25^{\circ}C$ в высоком сосуде или центрифугированием. Такое отношение реагентов приводит к быстрому расслаиванию в течение 15-20 минут, при котором объем органической фазы (ОФ) занимает $\frac{1}{4}$ от общего объема системы (4-кратное объемное концентрирование). Все приготовления ОФ занимают не более 30 минут. Навеску твердых частиц природного материала 0,1000-0,5000 г помещают в бюксы, добавляют по 2 мл органической фазы, тщательно перемешивают стеклянной палочкой 20-30 минут при $25^{\circ}C$. Затем отбирают аликвоту 5 мкл и равномерно наносят на торец чистого графитового электрода. Модифицированный графитовый электрод помещают в трехэлектродную ячейку с 0,1 моль/л KSCN, без задержки ведут электролиз при -1,4 В в течение 30 секунд. Затем без задержки регистрируют вольтамперограмму в пределах -1,00 до +1,00 В с пиками анодного окисления цинка, кадмия, свинца, меди и железа, наблюдаемым в виде максимумов предельных диффузионных токов примерно при тех же потенциалах, характерных для водных растворов (-0,900...-0,800 В)Zn, (-0,640...-0,610 В)Cd, (-0,450...-0,390 В)Pb, (-0,100...0,000 В)Cu, (+0,78...+0,79 В)Fe.

Таким образом, степень извлечения после определения независимым методом ААС в пламени представлена в табл.2.

Примечание: степень извлечения рассчитана по отношению к параллельным образцам частиц снега, озоленным в смеси 2 мл азотной +1 мл серной +1 мл хлористоводородной концентрированных кислот.

Образующаяся органическая фаза ОФ, состоящая из ионного ассоциата органической соли, сульфосалицилата антипирина и реагента антипирина, имеет кислую реакцию среды, обладает большой буферной емкостью и извлекает из частиц твердого природного материала железо и тяжелые металлы, вследствие образования сложного комплекса металлов с ионной по природе и органической по составу жидкости плотностью около $1,5 \text{ г/см}^3$ с ограниченной растворимостью в воде. ОФ

расслаивающейся системы, формирующаяся в нижней фазе при расслаивании в виде ионной жидкости желтого цвета, используется для модификации графитового рабочего электрода (фоновый концентрат ОФ). В присутствии железа в природном материале ОФ окрашивается в интенсивный малиновый цвет роданида железа.

5 Далее концентрат ГСО или экстракт природного материала (24 образца) «ex situ» отбирают хроматографическим шприцем 5 мкл нижней органической фазы ОФ и равномерно наносят на подготовленную поверхность графитового электрода. Перед каждой серией вольтамперограмм поверхность графитового электрода обновляют, 10 полируют фильтровальной бумагой, обезжиривают в 10 мл 0,1 М HCl с добавкой 0,2 мл 3%-ного щелочного раствора борогидрида натрия и промывают в кипящей дистиллированной воде для удаления избытка кислорода с его поверхности. На сухую графитовую поверхность наносят 5 мкл органической фазы с помощью 15 хроматографического микрошприца, равномерно распределяя по торцевой поверхности электрода (геометрическая площадь 0,13 см²). Такой пленочный электрод помещают в трехэлектродную ячейку с 10 мл 0,1 KSCN в качестве фонового раствора. Фоновый электролит не должен содержать растворенного кислорода. Растворенный в электролите кислород удаляют путем барботирования аргона в течение 3-5 минут. Далее без задержки подают потенциал накопления ртути -1,4 В в течение 30 с. Затем в режиме анодной развертки регистрируют вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме регистрации со скоростью анодной развертки 20 потенциала 150 мВ/с (ТА-2, Томск, ТПУ) с 0,1 М раствором KSCN, не содержащим растворенного кислорода, и накладывают перенапряжение -1,4 В на 30 секунд 25 относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, и регистрируют анодную вольтамперограмму в квадратно-волновом режиме в области потенциалов от -1,0 В до +1,0 В, типичные вольтамперограммы представлены на фиг.1.

Оптимальные условия регистрации вольтамперограмм: цинк, медь и железо 30 определяются при квадратно-волновом режиме регистрации, скорости развертки, равной 150 мВ/с в диапазоне развертки от -1,0 В до 1,0 В, свинец и кадмий оптимально регистрировать в более узком диапазоне развертки потенциала от -0,7 В до -0,2 В и 35 меньшей скорости 50 мВ/с (фиг.2).

Максимумы предельных диффузионных токов наблюдают примерно при тех же 40 потенциалах, характерных для водных растворов (-0,900...-0,800 В)Zn, (-0,640...-0,610 В)Cd, (-0,450...-0,390 В)Pb, (-0,100...0,000 В)Cu, (+0,78...+0,79 В)Fe. Величины потенциалов соответствуют водным растворам электролитов потому, что вода служит 45 единственным гомогенизирующим растворителем.

Эффективность и метрологические характеристики заявляемого способа 40 иллюстрирует табл.1 на примере определения элементов в 12 пробах частиц снежного покрова, собранных на трековые мембраны диаметром пор 0,11 мкм, после 45 фильтрации снеговых вод, собранных с территорий экосистемы реки Барнаулки с различным уровнем химической нагрузки.

Результаты статистического анализа, представленные в табл.2 показывают, что 45 определение элементов в концентрате статистически незначимо и определяется эффективностью извлечения элементов в форме тиоцианатных комплексов определяемых элементов. Сравнение результатов заявляемым способом определения 50 извлечения элементов в ОФ расслаивающейся системы (Э) с окончанием аналитической процедуры и методом подготовки образцов природного материала мокрым озолением в смеси концентрированных кислот с последующим анализом минерализатов пламенной атомно-абсорбционной спектрометрией представлено в

табл.3.

Несмотря на неизбежные случайные погрешности результаты определений различаются в пределах доверительных интервалов и представительно характеризуют заявляемый способ экстракционной вольтамперометрии (табл.3). Величины предельных диффузионных токов линейно зависят от концентрации металлов в концентрате ОФ расслаивающейся системы.

Преимущества предлагаемого способа:

- удешевляет процедуру анализа из-за применения значительно более простого и недорогого оборудования, не имеющего источников повышенной опасности для аналитика,

- исключает стадии высокотемпературного разложения аналита с целью его атомизации.

- электрохимические анализаторы легче автоматизируются, значительно меньше по размерам и массе, а электрохимические методы позволяют дополнительно концентрировать аналит на поверхности рабочего электрода при потенциале накопления.

- вольтамперометрические анализаторы в полевом варианте позволяют контролировать элементы непосредственно на месте отбора проб воды.

- реализует определение железа по анодному пику тока при потенциале +0,78...+0,79 В.

Таблица 1

Метрологические характеристики аналога				
Объект	Масса образца, г	Аналит	Диапазон в ppm	№ свидетельства МВИ
Рыба и пищевые продукты	1-4	Cd	0,05-50	08-47/042 ГОСТ 51301-99
		Pb	0,04-10	
		Cu	0,05-30	
		Zn	1,0-100	
Почвы	2,5-5	Zn	5,0-400	08-47/056
		Cd	0,1-25	
		Pb	3-70	
		Cu	0,1-25	
Заявляемое изобретение				
Твердые частицы снега (particulate matter)	0,1-0,5	Zn	3-100	Количество образцов 24, двумя независимыми методами
		Cd	0,05-0,80	
		Pb	0,5-30	
		Cu	0,5-60	
		Fe	1000-36000	

Таблица 2

Сравнение результатов анализа концентратов методами ААС и ИВА

№ створа (количество образцов)	Содержание Fe, мг/г		Содержание Zn, мкг/г		Содержание Pb, мкг/г		Содержание Si, мкг/г		Содержание Cd, мкг/г	
	ИВА	ААС	ИВА	ААС	ИВА	ААС	ИВА	ААС	ИВА	ААС
2 (n=4)	17,96±1,07	16,38±1,02	65±5	60±5	28±3	24±2	51±4	44±3	0,6±0,1	0,59±0,03
	Критерий Стьюдента (t) t ₃ =2,12<t _r =3,18									
5 (n=4)	25,42±1,28	25,85±1,15	44±4	39±4	24±2	19±2	49±3	46±4	0,7±0,1	0,60±0,05
	Критерий Стьюдента (t) t ₃ =1,68<t _r =3,18									
6 (n=4)	29,18±1,79	28,28±1,84	49±5	44±5	29±2	22±2	56±5	50±4	0,9±0,2	0,62±0,05
	Критерий Стьюдента (t) t ₃ =2,25<t _r =3,18									

Примечание: t₃ - критерий, полученный экспериментально, t_r - теоретический критерий Стьюдента для четырех измерений. ААС - атомно-абсорбционная спектрометрия после атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени, ИВА - инверсионная вольтамперометрия

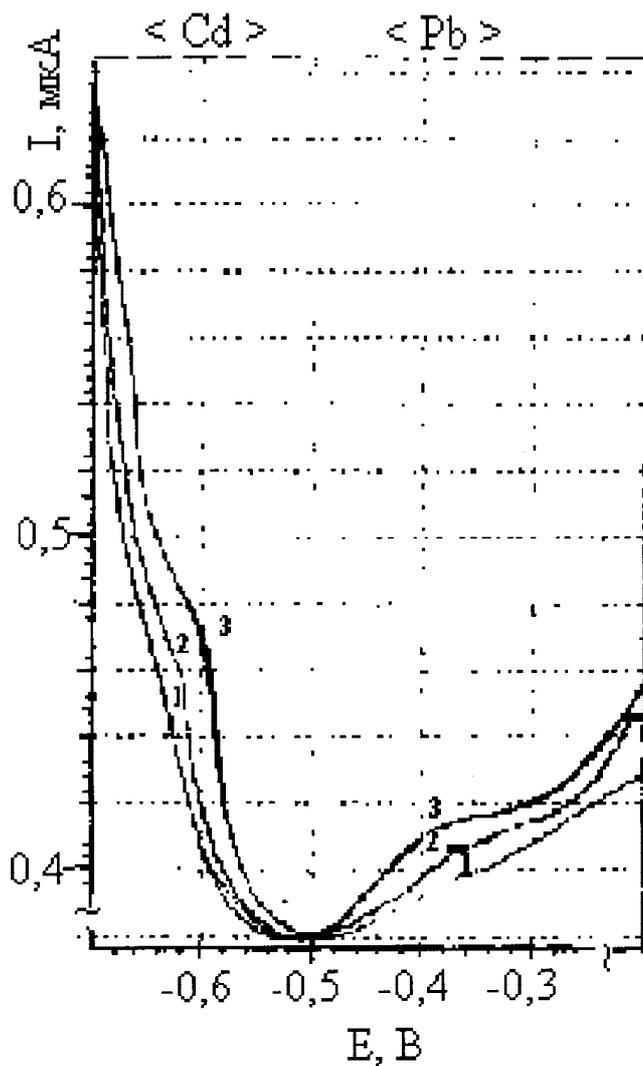
Результаты определения ТМ в минерализатах ЧС метод плазменной атомно-абсорбционной спектрометрии (КО) и экстракционно-вольтамперометрический способ количественного определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов (Э)

№ створа	Fe, мг/г		Zn, мкг/г		Pb, мкг/г		Cu, мкг/г		Cd, мкг/г	
	КО	Э	КО	Э	КО	Э	КО	Э	КО	Э
2	21,28±1,18	22,81±1,30	82±6	86±7	32±3	37±4	52±5	61±5	0,76±0,06	0,72±0,12
5	31,91±1,31	32,28±1,63	52±4	59±5	25±2	32±3	53±5	59±4	0,79±0,07	0,91±0,13
6	35,80±1,48	37,06±2,27	58±6	65±7	28±2	39±3	59±5	67±6	0,82±0,08	1,17±0,26

Примечание: Э представлены для ИВА определений с учетом поправочных концентрационных коэффициентов f (таблица 1)

Формула изобретения

Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца, меди и железа в твердых образцах природных объектов, заключающийся в экстрагировании металлов из твердых частиц природного материала в органическую фазу расслаивающейся системы, отличающийся тем, что для приготовления экстракционного реагента смешивают 2 М растворы фармакопейного антипирина и 2-водной сульфосалициловой кислоты марки ч.д.а. в объемном соотношении растворов реагентов 2:1 и вводят анионы тиоцианата в виде соли роданида калия марки ч.д.а. из расчета 0,1 моль KSCN на литр смеси реагентов с последующим катодным концентрированием и поэлементным количественным определением металлов вольтамперометрическим методом.



Вольтамперограмма концентрата Pb и Cd стандартных растворов ГСО

1 – Фон (5 мкл ОФ); 2 – Фон + Pb - 0,3 мкг, Cd – 0,03 нг; 3 – Фон + Pb – 0,6 мкг, Cd – 0,09 нг.

Фиг.2