



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011132553/05, 02.08.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.08.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 02.08.2011

(45) Опубликовано: 27.02.2013 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2383014 C1, 27.02.2010. RU 2232718 C1,
20.07.2004. RU 2297626 C2, 20.04.2007. CN
101382514 A, 11.03.2009. SU 998911 A1,
23.02.1983. US 2003183539 A1, 02.10.2003.

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, Алтайский
государственный университет, отдел
инновационного развития и охраны
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования
"Алтайский государственный университет"
(RU)****(54) ЭКСТРАКЦИОННО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ЦИНКА, КАДМИЯ, СВИНЦА И МЕДИ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к экстракционно-вольтамперометрическому способу определения цинка, кадмия, свинца и меди, позволяющего осуществлять поэлементный мониторинг природных вод и водных экосистем. Способ заключается в экстрагировании металлов из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающейся системы и определении концентрата металлов на электроде. Для приготовления экстракционного реагента

смешивают тиопирин и салициловую кислоту в мольном соотношении 2:1 и сплавляют при температуре 166-170°C. Затем добавляют 10 мл модельного водного раствора с соответствующими добавками металлов и определяют цинк, кадмий, свинец и медь инструментальными методами. Достижимый при этом технический результат заключается в создании более безопасного и эффективного способа, позволяющего извлекать из растворов халькофильные металлы. 1 ил., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 1/28 (2006.01)
G01N 27/48 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011132553/05, 02.08.2011**

(24) Effective date for property rights:
02.08.2011

Priority:

(22) Date of filing: **02.08.2011**

(45) Date of publication: **27.02.2013 Bull. 6**

Mail address:

**656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, Altajskij
gosudarstvennyj universitet, otdel
innovatsionnogo razvitija i okhrany
intellektual'noj sobstvennosti**

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasil'evich (RU),
Loginova Ol'ga Borisovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego
professional'nogo obrazovanija "Altajskij
gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) EXTRACTION-VOLTAMMETRIC METHOD OF DETERMINING ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves extraction of metals from a liquid aqueous phase into the organic component of a demixing system and determining the metal concentrate on an electrode. The extracting agent is prepared by mixing thiopyrine and salicylic acid in molar ratio of 2:1 and fusion at temperature

of 166-170°C. Further, 10 ml of a model aqueous solution with corresponding metal additives is added and zinc, cadmium, lead and copper are determined using instrumental techniques.

EFFECT: safer and efficient method which enables to extract chalcophilic metals from solutions.

1 dwg, 2 tbl

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды и направлено на разработку средств аналитического контроля ионных форм металлов, нормируемых в природных экосистемах.

Известен способ (аналог) электрохимического определения цинка, кадмия, свинца и меди в воде природной, питьевой, очищенной сточной [Э.А.Захарова, Г.Б.Слепченко. Методика количественного химического анализа вод на содержание цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии. МВИ 08-47/008. Томск. ТПУ.1995].

Способ основан 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 электрорастворения 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 сравнения. Потенциалы максимумов, регистрируемых предельных диффузионных анодных пиков (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 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 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 и смещает максимум токов пиков элементов из-за комплексующего действия растворенного органического вещества на определяемые элементы. Для разложения избыточного органического вещества в воде используют физическое воздействие: температуру, ультразвук и другие, либо химическое, например кислотную обработку сухого остатка воды после выпаривания. Подобного рода предварительная обработка водных образцов удлиняет аналитическую процедуру.

Недостатки аналога:

- использование на стадии подготовки аналитических образцов природного материала кислотного «мокрого» озоления для химического разложения; такое разложение в смеси серной, азотной и хлористоводородной кислот требует соблюдения строгих правил техники 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;

Решающим недостатком аналога является сложность определения цинка и низких концентраций менее 1 мкг/г свинца, кадмия и цинка в клинических образцах.

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической сущности к заявляемому объекту прототипом служит «Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди в природных водах» [Патент РФ №2383014 / С.В.Темерев, О.Б.Логина // 27.02.2010, БИ №6], заключающийся в экстракции металлов совместно с ртутью из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающей системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота - тиоцианат калия и последующем определении сконцентрированных на графитовом электроде металлов.

Недостатки прототипа:

- многокомпонентность - введение высаливателя (роданид калия) как комплексующего реагента;
- степень извлечения металлов в органическую фазу составляет: $R_{Cu}=(84\pm 5)\%$, $R_{Cd}=(76\pm 4)\%$, $R_{Pb}=(75\pm 5)\%$, $R_{Zn}=(75\pm 5)\%$.

Вышеперечисленные недостатки прототипа устраняет заявляемый экстракционный способ извлечения определения цинка, кадмия, свинца и меди, заключающийся в извлечении (сорбции) веществ из экстракта природных вод поверхностью индикаторного электрода.

Заявляемый способ включает подготовку аналитических образцов путем экстрагирования органической фазой расслаивающейся системы вода - производное пиразолон - органическая кислота с последующей регистрацией аналитического сигнала металлов в гидрато-сольватном концентрате двумя независимыми методами анализа: оптическим и электрохимическим.

Способ превращает недостаток аналога в преимущество, так как реализуется на этапе подготовки экстрагента расслаивающейся системы вода (водный раствор катионов анализируемых металлов) - тиопирин - салициловая кислота путем предварительного приготовления легкоплавкого реагента-гидратосалицилата тиопириния. В случае дисперсного объекта анализа: взвесь, почва, частицы снежной массы, биологические или клинические ткани, органическая фаза системы (гидратосалицилата тиопириния) применяется отдельно от водной для экстрагирования цинка, свинца, меди и кадмия. Полученный концентрат цинка, кадмия, свинца и меди удовлетворяет требованиям «зеленой химии» и безопасен в сравнении с агрессивным «кислотным минерализатором» аналога.

Заявляемый способ обладает рядом преимуществ перед прототипом:

- безопасен, так как не использует ртуть для извлечения аналитов;
- гидратосалицилат тиопириния как активный концентрат ОФ трехкомпонентной расслаивающейся системы с тиопирином позволяет расширить перечень извлекаемых элементов до ряда халькофильных, сочетается с оптическим и электрохимическим методами регистрации аналитического сигнала определяемых элементов. Устраняет недостатки прототипа.

Предлагаемый способ отличается от прототипа тем, что замена нуклеофильного заместителя у производного пиразолон, а именно атома кислорода антипирина на атом серы в тиопирине, увеличивает степень извлечения в среднем на 10-15%, а коэффициент распределения увеличивается в 10 раз, что позволяет исключить четвертый компонент - тиоцианат из расслаивающейся системы за счет смены механизма ионного обмена анионами на координационный механизм концентрирования катионов металлов халькофильным реагентом-тиопирином в составе комплексной соли гидратосалицилата антипирина. При оптимизации (количества реагентов) условий приготовления концентратов микроэлементов

достигается количественное извлечение халькофильных металлов.

Сущность изобретения.

Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди заключается в концентрировании элементов в органическую фазу (ОФ) расслаивающейся системы вода - тиопирин - салициловая кислота с последующим двухканальным определением цинка, кадмия, свинца и меди, например инструментальными методами: ААС с электротермической атомизацией концентрата металлов в графитовой кювете или вольтамперометрией с последующей регистрацией анодной вольтамперограммы в виде пиков анодного окисления элементов в концентрате, на индикаторном электроде.

Осуществление изобретения.

Органическую фазу (ОФ) расслаивающейся системы вода - тиопирин - салициловая кислота для экстрагирования готовят следующим образом. Для приготовления экстракционной системы тиопирин и салициловую кислоту сплавляют при температуре 166-170°C в соотношении реагентов 2:1 (1,5 ммоль тиопирин и 0,7 ммоль салициловой кислоты), добавляют анализируемый водный раствор или воду (10 мл) с соответствующими добавками металлов (0,50 мкг меди, 0,02 мкг кадмия, 0,50 мкг свинца, 0,10 мкг цинка). Затем отбирают аликвоту 5 мкл ОФ и наносят на торец чистого стеклоглеродного электрода, который помещают в ячейку с 0,1 моль /л НО, без задержки ведут электролиз в течение 30 секунд. Затем без задержки регистрируют вольтамперограмму в пределах -1,00 до 0,00 В в ступенчатом режиме с пиками анодного окисления Zn, Cd, Pb и Cu наблюдаемых в виде максимумов предельных диффузионных токов, линейно зависящих от концентрации металлов в ОФ расслаивающейся системы. Вольтамперометрия аликвоты экстракта проводится без добавок ртути. Предельные диффузионные токи выявляются вследствие плотности, реактивности в отношении халькофильных элементов и электрической проводимости ОФ гидратосалицилата антипириния.

Пример. В кварцевой чашке смешивают сухие порошкообразные вещества - химические реагенты: 1,5 ммоль тиопирин (брутто формула $C_{11}H_{12}N_2S$, температура плавления 166°C, молекулярная масса 204,28 г/моль), 0,7 ммоль салициловой кислоты (брутто формула $C_7H_6O_3$, температура плавления 159,5°C, молекулярная масса 138,12 г/моль). Затем сплавляют данные реагенты, добавляют 10 мл анализируемой воды или водного раствора с соответствующими добавками металлов (0,50 мкг меди, 0,02 мкг кадмия, 0,50 мкг свинца, 0,10 мкг цинка).

Объем органической компоненты (нижняя фаза плотностью около 2,1 г/см³) составляет 0,2 мл (1/50) от общего объема системы (50-кратное объемное концентрирование). Органическую компоненту, расслаивающейся системы, используют для получения аналитического сигнала двумя методами: электрохимическим или оптическим.

Методом ААС с электротермической атомизацией определяют степень извлечения металлов в ОФ, результаты представлены в табл.1.

Образующаяся органическая фаза (ОФ), состоящая из ионного ассоциата, органической соли, салицилата тиопириния и тиопириния извлекает тяжелые металлы вследствие образования сложного комплекса металлов с ионной по природе и органической по составу жидкости плотностью около 2,1 г/см³ с ограниченной растворимостью в воде. Органическая фаза (ОФ) в виде ионной жидкости ярко-желтого цвета используется для модификации стеклоглеродного электрода (фоновый концентрат ОФ).

Далее концентрат модельных растворов, приготовленных из ГСО металлов, отбирают хроматографическим шприцем 5 мкл нижней органической фазы ОФ и равномерно наносят на подготовленную поверхность графитового электрода. Перед каждой серией вольтамперограммы поверхность стеклоуглеродного электрода промывают в растворе спирта, затем в дистиллированной воде. На сухую поверхность электрода наносят 5 мкл органической фазы с помощью хроматографического шприца, равномерно распределяя по торцевой поверхности электрода. Такой пленочный электрод помещают в ячейку с 10 мл 0,1 НСl в качестве фонового раствора. Растворенный в электролите кислород удаляют путем барботирования аргоном в течение 3-5 минут. Электросорбционное концентрирование металлов проводят в течение 30 с и регистрируют анодную вольтамперограмму со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с в волновом режиме в области потенциалов от - 1,0 В до +0,0 В. Типичные вольтамперограммы представлены на рис.1.

Максимумы предельных диффузионных токов наблюдают примерно при тех же потенциалах, характерных для водных растворов, пик окисления цинка наблюдается при (-0,80) В, кадмия - (-0,50) В, свинца - (-0,35) В и меди - (-0,05) В. Величины потенциалов соответствуют водным растворам электролитов потому, что вода служит единственным гомогенизирующим растворителем.

Эффективность и метрологические характеристики заявляемого способа иллюстрируют табл.1 и 2.

Результаты статистического анализа, представленные в табл.2, показывают, что определение элементов в концентрате статистически незначимо и определяется эффективностью извлечения элементов вследствие образования сложного комплекса металлов с ионной по природе и органической по составу жидкостью. Несмотря на неизбежные случайные погрешности, результаты определений различаются в пределах доверительных интервалов и представительно характеризуют заявляемый способ.

Заявленный экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди позволяет регистрировать аналитические сигналы микроэлементов в концентрате расслаивающейся системы вода - тиопирин - салициловая кислота как электрохимическими, так и оптическими методами. На модельных образцах показана эффективность извлечения цинка, свинца, кадмия и меди в органическую фазу системы вода - тиопирин - салициловая кислота, табл.1

$$R_{Cu}=(95\pm3)\%, R_{Cd}=(88\pm4)\%, R_{Pb}=(96\pm3)\%, R_{Zn}=(85\pm4)\%.$$

Замена нуклеофильного заместителя у производного увеличивает степень извлечения в среднем на 10-15%, а коэффициент распределения в 10 раз, что позволяет исключить тиоцианат из системы за счет координации ионов металлов с тиопирином.

Расслаивающаяся система с тиопирином позволяет расширить перечень извлекаемых элементов до ряда халькофильных по классификации Гольдшмидта.

Таблица 1				
Эффективность извлечения элементов в ОФ системы вода - тиопирин - салициловая кислота				
Элемент	Введено, мкг	Найдено в ОФ, мкг	Степень извлечения в ОФ R, %	Коэффициент распределения D
Cu	0,500	0,47±0,02	94±4	283±4
Cd	0,025	0,021±0,001	84±4	251±4
Pb	0,500	0,49±0,01	98±2	296±1
Zn	0,070	0,061±0,003	87±4	268±4

Таблица 2	
Сравнение результатов анализа концентратов методами ААС и ИВА	

Определяемый метод	Степень извлечения, %			
	цинк	кадмий	свинец	медь
ИВА	85±4	88±4	96±3	95±4
ААС	87±4	84±4	98±2	94±4
5	Критерий Стьюдента (t)			
	$t_Э=1,96 < t_T=9,18$	$t_Э=2,34 < t_T=9,18$	$t_Э=2,08 < t_T=9,18$	$t_Э=1,82 < t_T=9,18$
Примечание: $t_Э$ - критерий, полученный экспериментально, t_T - теоретический критерий Стьюдента для четырех измерений. ААС - атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией, ИВА - инверсионная вольтамперометрия.				

10

Формула изобретения

Экстракционно-вольтамперометрический способ определения цинка, кадмия, свинца и меди, заключающийся в экстрагировании металлов из жидкой водной фазы в органическую компоненту расслаивающейся системы и определении концентрата металлов на электроде, отличающийся тем, что для приготовления экстракционного реagenta смешивают тиопирин и салициловую кислоту в мольном соотношении 2:1, сплавляют при температуре 166-170°C, добавляют 10 мл модельного водного раствора с соответствующими добавками металлов, с последующим определением цинка, кадмия, свинца и меди инструментальными методами.

20

25

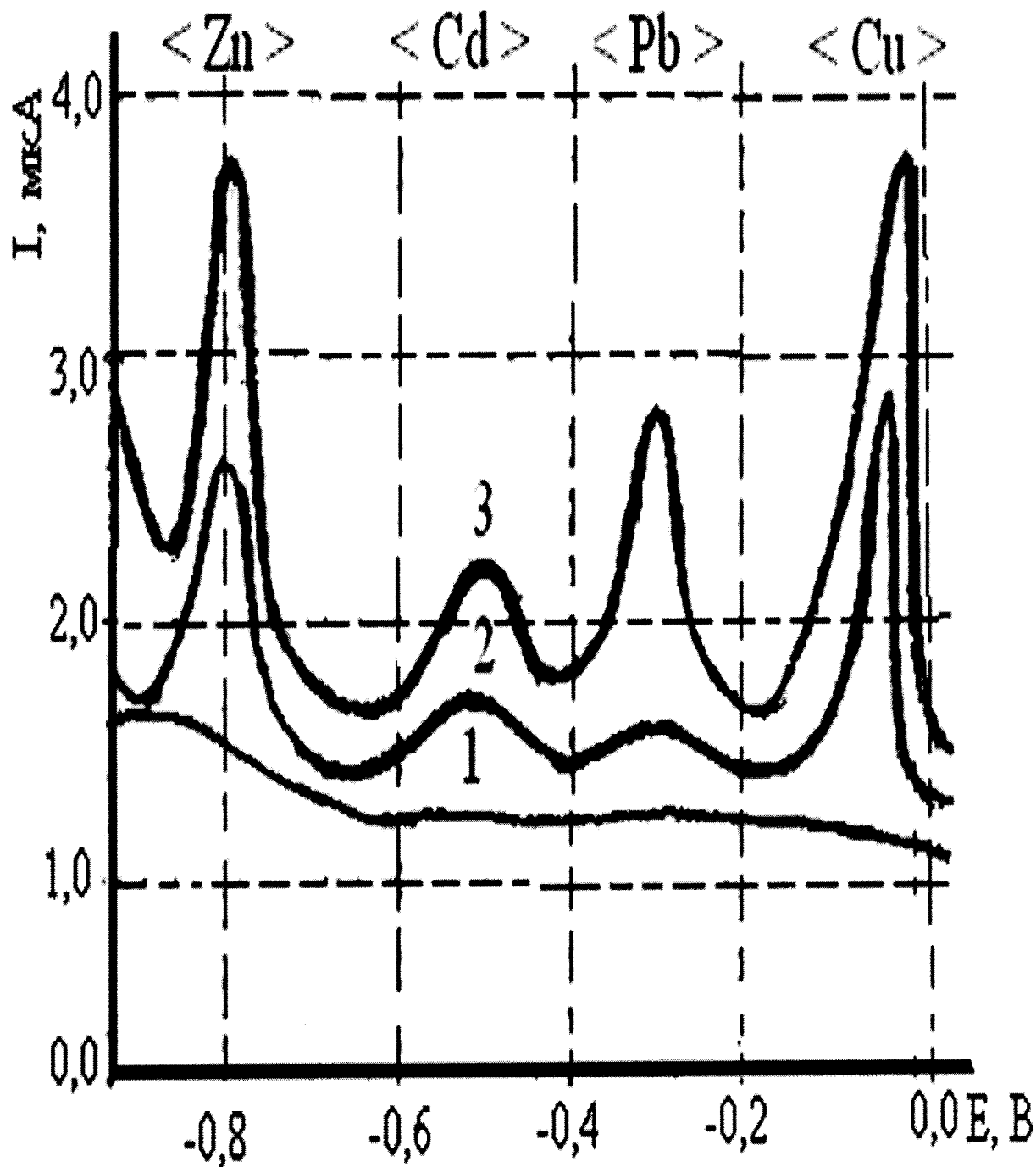
30

35

40

45

50



1 – Фон (5 мкл ОФ); 2 – Фон + Zn – 0,05 мкг, Cd – 0,01 мкг, Pb – 0,20 мкг, Cu – 0,25 мкг;; 3 – Фон + Zn – 0,1 мкг, Cd – 0,02 мкг, Pb – 0,6 мкг, Cu – 0,50 мкг.

Вольтамперограмма модельной системы вода – тиопирин – салициловая кислота с добавками металлов цинка, кадмия, свинца и меди

Рис. 1