



(51) МПК
B01D 11/02 (2006.01)
G01N 1/10 (2006.01)
C02F 1/26 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013103100/05, 23.01.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 23.01.2013

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.01.2013

(45) Опубликовано: 20.07.2014 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2404024 C2, 20.11.2010. RU 2460760 C1, 10.09.2012. RU 2408657 C2, 10.01.2011. МХРА 03007299 А, 14.02.2005. CN 101225472 А, 23.07.2008. KR 20100083474 А, 22.07.2010. EA 14408 В1, 30.12.2010

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн. 106,
 ФГБОУ ВПО "Алтайский государственный
 университет", отдел охраны интеллектуальной
 собственности

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),
 Петров Борис Иосифович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ЭКСТРАКЦИИ ЦИНКА ИЗ ДОННЫХ ОСАДКОВ ИОННОЙ ЖИДКОСТЬЮ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области аналитической химии объектов окружающей среды и направлено на разработку средств аналитического контроля параметров экосистем и полиэлементного фонового мониторинга природных вод и водных экосистем. Способ экстракции цинка из донных осадков ионной жидкостью включает подготовку аналитического образца. Экстракцию цинка из твердого образца

осуществляют с использованием ионной жидкости 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфата с добавками тиоцианата аммония и иодида калия с последующим количественным определением ионов цинка (II) в концентрате органической фазы ионной жидкости. Достижимый при этом технический результат заключается в обеспечении степени извлечения элемента близкой к 100%. 1 ил., 2 пр., 2 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 523 469**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

B01D 11/02 (2006.01)

G01N 1/10 (2006.01)

C02F 1/26 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013103100/05, 23.01.2013

(24) Effective date for property rights:
23.01.2013

Priority:

(22) Date of filing: 23.01.2013

(45) Date of publication: 20.07.2014 Bull. № 20

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn. 106,
FGBOU VPO "Altajskij gosudarstvennyj
universitet", otdel okhrany intellektual'noj
sobstvennosti

(72) Inventor(s):

Temerev Sergej Vasil'evich (RU),
Petrov Boris Iosifovich (RU)

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF ZINC EXTRACTION FROM BOTTOM SEDIMENTS WITH IONIC LIQUID**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of zinc extraction from bottom sediments with an ionic liquid includes preparation of an analytic sample. Extraction of zinc from the solid sample is performed with application of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexaphosphate with additives of ammonium thiocyanate and potassium

iodide with further quantitative determination of zinc (II) ions in a concentrate of an organic phase of the ionic liquid.

EFFECT: providing degree of element extraction close to one hundred percent.

1 dwg, 2 ex, 2 tbl

R U
2 5 2 3 4 6 9
C 1

R U
2 5 2 3 4 6 9
C 1

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

Известны способы сухого и мокрого озоления твердых частиц образцов природных объектов с целью извлечения (десорбции) токсичных элементов с поверхности и из объема частиц в смесь минеральных кислот [Кингстон Г.М., Джерси Л.Б. Пробоподготовка в микроволновых печах. - М.: Мир. 1991. - 333 с.]

Сухое озоление требует тщательного контроля за температурой озоления. Так, при увеличении температуры более 550°C необратимо теряются висмут, мышьяк, ртуть, свинец, цинк, олово и легко летучие металлы. Дополнительно необходима тугоплавкая дорогостоящая кварцевая посуда.

Способ мокрой минерализации основан на полном окислении органических веществ сильными окислителями при температуре 150-200°C. Данные способы не требуют высоких температур, поэтому не сопряжены с большими потерями летучих веществ; это их преимущество. Мокрое озоление частично устраняет потери металлов при «вскрытии» твердых образцов. Метод мокрого озоления - смесь серной и хлороводородной концентрированных кислот требует особой осторожности (вытяжной шкаф, индивидуальные защитные средства), дополнительных временных и трудовых затрат квалифицированного персонала. Серная, азотная кислота действуют на твердую компоненту образца как разрушающий, окисляющий и комплексообразующий реагенты, разрушая, окисляя природные соединения органического и неорганического состава. Хлороводородная кислота действует в кислотной смеси как комплексообразующий ионы тяжелых металлов агент, связывающий ионы ТМ в хлоридные комплексы.

Недостатки способа мокрого озоления: использование агрессивных минеральных кислот (серной, азотной, хлороводородной); длительный (более 90 мин) нагрев аналитической пробы [Логинов Ю.М., Похлебкина Л.Л., Соколова Н.В. Автоклавный способ пробоподготовки почв для определения в них тяжелых металлов / Агрехимия. 1994. №7-8. С.114-118].

Преимущества заявляемого способа пробоподготовки:

- устраняет недостатки прототипа,
- обеспечивает требуемую степень извлечения элемента, близкую к 100%,
- соответствует требованиям «зеленой» химии.
- не требуется длительное нагревание, которое может вызвать необратимые потери элементов;
- обеспечивается необходимое извлечение элемента за 30 минут;
- экстракция металла из твердого образца в ионную жидкость с последующей реэкстракцией и количественным определением элемента методом атомной абсорбции.

Способ экстракции цинка из донных осадков ионной жидкостью, заключающийся в том, что для экстракции цинка из твердого образца используют ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат с добавками 0,08 г тиоцианата аммония и 0,08 г иодида калия, с последующим количественным определением ионов цинка (II) в концентрате органической фазы ионной жидкости.

Осуществление изобретения:

Способ экстракционного извлечения цинка из донных осадков ионной жидкостью осуществляют следующим образом: берут образцы массой 0,100 г и обрабатывают 1 мл ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, [BMIm][PF₆], производство Merk) с добавлением 0,08 г тиоцианата аммония и 0,08 г иодида калия, с последующим атомно-абсорбционным определением цинка в концентрате органической

фазы ионной жидкости (ИЖ).

Общий объем органической фазы ИЖ составляет в каждом опыте 1 мл.

Общий объем раствора (водной фазы) поддерживают 1 мл.

Пример 1

5 Извлечение ионов цинка (II) и определение в модельных системах (1 мл ИЖ+1 мл водного раствора цинка)

Образцы массой 0,100 г обрабатывают 1 мл ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, [BMIm][PF₆], производство Merk) с добавлением 0,08 г тиоцианата аммония и 0,08 г иодида калия, с последующим атомно-абсорбционным определением цинка в концентрате органической фазы ионной жидкости (ИЖ). Без ионных добавок тиоцианата (SCN-) и иодида (I-) эффективность ионной жидкости (1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, [BMIm][PF₆]) невысокая, как следует из таблицы 1. Путем введения соответствующих солей: роданида аммония и иодида калия 15 удастся увеличить эффективность извлечения ионов Zn(II) в органическую фазу ионной жидкости.

Представленные концентрации добавок Моль/л тождественны ммоль/мл. Совместное влияние анионных добавок далее проверяют на реальных образцах.

Пример 2

20 Экстракции цинка(II) из донных осадков с последующим атомно-абсорбционным определением в водной фазе после реэкстракции

Берут реальные образцы из экстракционной системы донных отложений озера Б. Яровое, подготавливают, исследуют образцы донных отложений методом «мокрого» кислотного озоления и методом экстракционного концентрирования ионной жидкостью для сравнительного анализа с последующим атомно-абсорбционным определением 25 цинка. Три образца массой в пределах 1,00 г обрабатывают смесью кислот (серной, азотной и хлороводородной). Параллельно взятые три образца массой по 0,100 г обрабатывают 1 мл ионной жидкостью (1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат, [BMIm][PF₆], производство Merk) с добавлением 0,08 г тиоцианата аммония и 0,08 г 30 иодида калия для извлечения и последующего определения цинка в концентрате органической фазы ионной жидкости (ИЖ). Образец с осадком, с добавками 1 мл дистиллированной воды и добавками солей помещают в пробирку с пробкой и энергично встряхивают в течение 5 минут.

35 Подготовленные мокрым озолением пробы элементов, десорбированных в смеси кислот, и реэкстракты (водная фаза после реэкстракции аммиачным буферным раствором pH=9,2) анализируют атомно-абсорбционной спектрометрией в пламенном варианте атомизации (ААС) по максимумам поглощения в области аналитической линии цинка. В качестве источника монохроматического излучения 213,8 нм применяют лампу с полым катодом.

40 Для каждого металла готовят из ГСО (государственный стандартный образец) серии стандартных растворов в областях линейности градуировочных графиков. В качестве фонового электролита применяют «контрольный» раствор хлороводородной кислоты. По полученным данным строят градуировочный график в координатах высота пика абсорбционного поглощения (мм) - концентрация металла (мкг/мл) (рис.1).

45 Для оценки эффективности извлечения цинка в ионную жидкость применяют атомно-абсорбционный (ААС) как метод регистрации аналитического сигнала. Методом «введено - найдено» определяют степень извлечения ионов цинка.

Результаты анализа одних и тех же образцов донных осадков после «кислотного

озоления» (навеска массой в пределах 1,00 г) и экстракции в ИЖ с добавками 0,08 г тиоцианата аммония и 0,08 г иодида калия к навеске осадка (в пределах 0,100 г+1,0 мл дистиллированной воды). Результаты таблицы 2 рассчитаны с учетом влажности исследуемых образцов донных осадков, то есть нормированы на воздушно сухую навеску осадка.

Данные таблицы 2 свидетельствуют о совпадении в пределах случайных погрешностей результатов анализа.

Заявляемый способ не требует особых условий подготовки образца к анализу, а именно вытяжного шкафа, специального автоклава с минерализаторами из специального материала. Способ экстракционного извлечения цинка из донных осадков ионной жидкостью с последующим количественным определением ионов цинка (II) в концентрате органической фазы ионной жидкости обеспечивает требуемую степень извлечения элементов, близкую к 100%, соответствует требованиям «зеленой» химии.

Добавки тиоцианата аммония									
Моль/л	0,00	0,10	0,25	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
R, %	<0,1	1,0	10,0	28,0	71,0	88,0	90,0	86,0	80,0
Добавки иодида калия									
Моль/л	0,00	0,025	0,05	0,10	0,50	1,00	2,00	-	-
R, %	<0,1	3,0	3,0	9,0	19,0	24,0	84,0	-	-

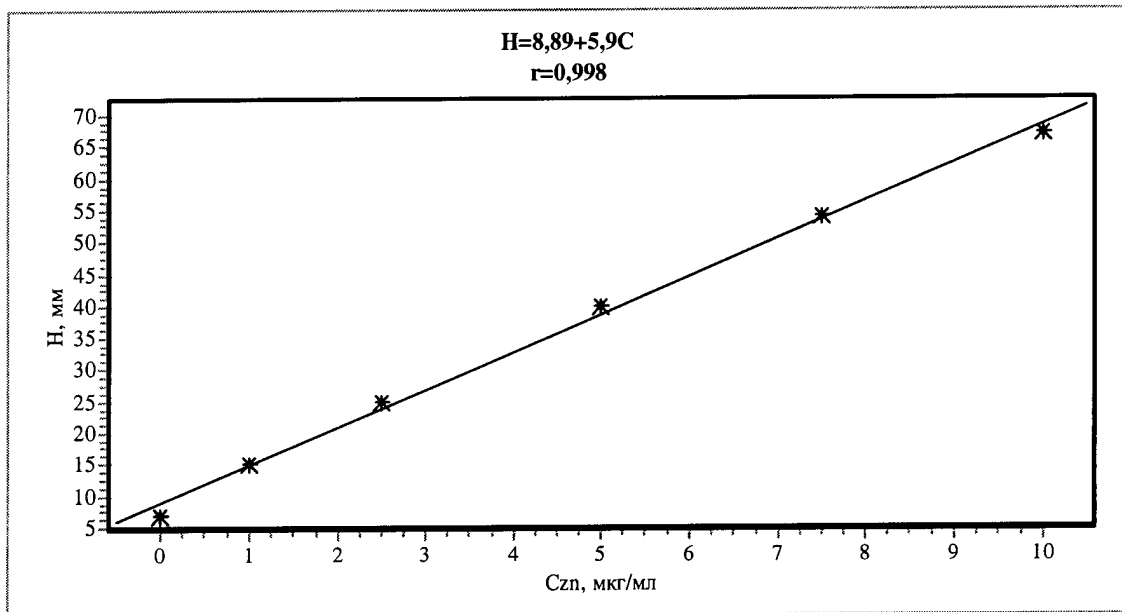
Степень извлечения ионов цинка (II) в органическую фазу ИЖ R(%) при экстракции в различных растворах с солевыми добавками.

Шифр пробы	Экстракционное концентрированно				Кислотное разложение			
	$m_{\text{навески}}, \text{Г}$	H, мм	$\bar{C}_{\text{zn}} \pm \delta$, МКГ/МЛ	Содерж. в пробе, $\bar{m} \pm \delta$, мкг/г	$m_{\text{навески}}, \text{Г}$	H, мм	$\bar{C}_{\text{zn}} \pm \delta$, МКГ/МЛ	Содерж. в пробе, $\bar{m} \pm \delta$, мкг/г
1Д1	0,1161	17,3	1,4±0,5	24±8	0,9716	54,3	6,2±0,3	32±2
6Д2	0,1191	21,7	2,2±0,5	37±8	0,9298	48,7	6,7±0,5	36±3
7Д3	0,1014	17,4	1,0±0,2	19±4	0,9486	34,0	4,3±0,4	23±2

Атомно-абсорбционное определение цинка в донных отложениях озера Б.Яровое.

Формула изобретения

Способ экстракции цинка из донных осадков ионной жидкостью, включающий в себя подготовку аналитического образца, отличающийся тем, что для экстракции цинка из твердого образца используют ионную жидкость 1-бутил-3-метилимидазолия гексафторфосфат с добавками тиоцианата аммония и иодида калия, с последующим количественным определением ионов цинка (II) в концентрате органической фазы ионной жидкости.



Градуировочный график ионов цинка(II)
Рис. 1