



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
G01N 1/38 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018120998, 06.06.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
06.06.2018

Дата регистрации:  
03.04.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 06.06.2018

(45) Опубликовано: 03.04.2019 Бюл. № 10

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Темерев Сергей Васильевич (RU),  
Петухов Виктор Анатольевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 2476853 C1, 27.02.2013.

ТЕМЕРЕВ С.В., ПЕТУХОВ В.А.  
ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ  
АНАЛИТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ,  
РАСТЕНИЙ И ЖИВОТНЫХ К  
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОМУ  
ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ  
МЕТАЛЛОВ, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В  
ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ материалы II  
Международной школы молодых ученых.  
Новосибирский государственный аграрный  
университет. 2017, Новосибирский  
государственный (см. прод.)

(54) Способ экстрагирования неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердых образцов природных объектов

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии компонентов экосистем. Способ экстрагирования неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердых образцов, заключающийся в извлечении неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердой фазы природного объекта в жидкую фазу ионной жидкости, отличающийся тем, что для извлечения цинка, кадмия, свинца и меди из твердого образца природного объекта к точной навеске пробы, помещенной в сухой чистый бюкс, добавляют 1,000 г эквимольного расплава салицилата

тиопириния и 1,0 мл этилового спирта, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до температуры 40-50°C в течение 15-20 минут, перемешивая периодически стеклянной палочкой, остужают 10 минут, а затем добавляют 2,0 мл этилового спирта, перемешивают и экстракт неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди анализируют на содержание цинка, кадмия, свинца и меди. Технический результат – эффективное извлечение неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердой фазы природного объекта. 2 табл.

(56) (продолжение):

аграрный университет (Новосибирск). RU 2383014 C1, 27.02.2013. WO 9830738 A2, 16.07.1998. US 2003183539 A1, 02.10.2003.

R U 2 6 8 4 0 9 1 C 1

R U 2 6 8 4 0 9 1 C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*G01N 1/38 (2018.08)*

(21)(22) Application: **2018120998, 06.06.2018**

(24) Effective date for property rights:  
**06.06.2018**

Registration date:  
**03.04.2019**

Priority:

(22) Date of filing: **06.06.2018**

(45) Date of publication: **03.04.2019** Bull. № 10

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Temerev Sergej Vasilevich (RU),  
Petukhov Viktor Anatolevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe  
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego  
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj  
universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF EXTRUDING INORGANIC FORMS OF ZINC, CADMIUM, LEAD AND COPPER FROM SOLID SPECIMENS OF NATURAL OBJECTS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the analytical chemistry of ecosystem components. Method of extraction of inorganic forms of zinc, cadmium, lead and copper from solid samples, which consists in extracting inorganic forms of zinc, cadmium, lead and copper from the solid phase of a natural object into the liquid phase of an ionic liquid, characterized in that for the extraction of zinc, cadmium, lead and copper from a solid sample of a natural object, to an accurate sample of the sample placed in a dry clean tube, add 1.000 g of an equimolar melt of salicylate thiopiriny and 1.0 ml

of ethyl alcohol, thoroughly mixed with a glass rod, heated to a temperature of 40–50 °C for 15–20 minutes, stirring periodically with a glass rod, cool 10 minutes, and then add 2.0 ml of ethyl alcohol, mix and extract the inorganic forms of zinc, cadmium, lead and copper to analyze the content of zinc, cadmium, lead and copper.

EFFECT: efficient extraction of inorganic forms of zinc, cadmium, lead and copper from the solid phase of a natural object.

1 cl, 2 tbl

Изобретение относится к химическому мониторингу и приводит в соответствие подготовку аналитических образцов с принципами «зеленой химии».

Инструментальные методы анализа цинка, кадмия, свинца и меди, такие как атомная (молекулярная) или эмиссионная спектрометрия, вольтамперметрия и другие анализируют только жидкие аналитические образцы.

Аналогом заявляемому изобретению является метод «мокрого озоления» твердых образцов природного объекта в смеси минеральных кислот [Бок Р. Методы разложения в аналитической химии: перевод с англ. / под редакцией А.И. Бусева, М.В. Трофимова. - М., 1984, - 432 с.]. Метод «мокрого озоления» основан на окислении концентрированной азотной кислотой при нагревании точной воздушно-сухой навески природного материала в специальном минерализаторе или термостойкой колбе с обратным холодильником для конденсации флегмы газообразных продуктов разложения.

В смеси кислот обязательно присутствует серная концентрированная кислота, которая разрушает органические формы цинка, кадмия, свинца и меди. Концентрированная серная кислота также обладает окислительными свойствами. Азотная кислота окисляет неорганические и разрушенные органические формы цинка, кадмия, свинца и меди до двухвалентного состояния. Добавление к смеси минеральных кислот хлороводородной кислоты переводит окисленные формы цинка, кадмия, свинца и меди в хлоридные комплексы, как более устойчивые к нагреву, чем оксиды и нитраты вышеперечисленных элементов.

Недостатки аналога:

- в качестве действующих на природный объект реагентов выбраны минеральные неорганические кислоты - азотная, серная, хлороводородная и другие (плавиковая, хлорная). Минеральные концентрированные кислоты представляют собой весьма агрессивные вещества, работа с которыми требует особых мер безопасности, а также специальных химических знаний о безопасной работе с концентрированными кислотами.

- кислотная минерализация требуют длительного времени, 40-90 минут для полной десорбции химических форм анализируемых металлов: цинка, кадмия, свинца и меди.

- минерализация природного образца сопровождается выделением токсичных газов: оксидов азота, диоксидов серы, а также требуют специальных устройств - минерализаторов или термостойких колб с обратными холодильниками, для возврата флегмы в реактор с образцом природного объекта.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению (прототипом) выбран «Способ экстрагирования неорганических форм ртути и селена из твердых образцов природных объектов»//Патент на изобретение №2358899 РФ от 01.10. 2007 г. Опубликовано: 20.06.2009 Бюл. №17. - 8 с.

Прототип представляет собой способ экстрагирования неорганических форм ртути и селена из твердых образцов природных объектов, заключающийся в извлечении ртути и селена из твердой фазы природного объекта в жидкую кислую фазу, который отличается тем, что для извлечения ртути и селена из твердой пробы массой 0,5000 г к навеске добавляют 3,0 мл плотной органической фазы расслаивающейся системы вода - антипирин -сульфосалициловая кислота, которую готовят смешиванием двух 2 М водных растворов антипирина и сульфосалициловой кислоты в объемном соотношении 2:1, затем, суспензию тщательно перемешивают и через 30 минут анализируют на содержание ртути и селена инструментальным методом.

Недостатки прототипа: невозможность эффективного извлечения неорганических форм цинка, кадмия, свинца и ртути органической фазой системы вода - антипирин -

сульфосалициловая кислота;

- присутствие в органической фазе расслаивающейся системы вода - антипирин - сульфосалициловая кислота 20-25% воды (гидрофильность).

Для устранения вышеперечисленных недостатков прототипа предложен способ экстрагирования неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердых образцов, заключающийся в извлечении неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердой фазы природного объекта в жидкую фазу ионной жидкости, при этом для извлечения цинка, кадмия, свинца и меди из твердого образца природного объекта к точной навеске пробы, помещенной в сухой чистый бюкс, добавляют 1,000 г эквимолярного расплава салицилата тиопириния и 1,0 мл этилового спирта, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до температуры 40-50°C в течение 15-20 минут, перемешивая периодически стеклянной палочкой, остужают 10 минут, а затем, добавляют 2,0 мл этилового спирта, перемешивают и экстракт неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрометра или анализируют на содержание цинка, кадмия, свинца и меди другим инструментальным методом.

В способе заменяют кислородный реакционный центр молекулы антипирина на другой реакционный центр - серу. Замена кислородсодержащего антипирина на серосодержащий реагент тиопирин обеспечивает координационное взаимодействие неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди с серой как халькофильным реакционным центром молекул реагента - тиопириния. Тиопирин имеет большую температуру плавления 167°C [А.с. №515747 // А.В. Долгарев. 1976 год], чем антипирин 113°C, а применяют тиопирин в заявляемом способе в виде расплава (t пл.  $\approx$  145°C) с салициловой кислотой (t пл. 159°C). В качестве модификатора используют добавку этилового спирта. Расплав можно нагреть до температуры его плавления, тем самым повысив эффективность извлечения при меньшем расходе реагента в сравнении с прототипом. Молярное соотношение реагентов в реакционном расплаве тиопирин - салициловая кислота = 1:1.

При реализации заявляемого изобретения отбирают снеговые керны на городской территории г. Барнаула. Снеговые керны отбирают трубчатым отборником методом «конверта» по 5 кернов в местах с естественным снегонакоплением (10 точек отбора, см. № образца в таблицах 1 и 2). Объединенные керны помещают в пластиковые контейнеры и перемешивают. Общую массу собранной снежной массы определяют техническим взвешиванием в лаборатории. Затем снеговые образцы таяли при комнатной температуре, а полученную снеговую воду фильтруют через трековые лавсановые мембраны в атмосфере аргона. Фильтраты подкисляют хлороводородной кислотой марки ХЧ до pH  $\leq$  2,00 и анализируют отдельно. Собранные осадки твердых частиц снега (ЧС) сушат до постоянной массы под ИК излучателем. Каждый фильтр с осадком ЧС взвешивают на аналитических весах, разрезают на две равные части. Одну половину осадка в виде точной навески озоляют в смеси серной, азотной и хлороводородной кислот (серная 2 мл + 4 мл азотной + 2 мл хлороводородной кислот) в минерализаторе, упаривая до влажных солей. Полученную таким образом кислотную вытяжку (КВ) количественно переносят в мерную колбу объемом 25 мл и анализируют методом атомизации в воздушно-ацетиленовом пламени на общее ( $\Sigma$ ) содержание цинка, кадмия, свинца и меди (см. таблицы 1 и 2).

Вторую половину осадка также в виде точной навески 0,1000-0,2000 г помещают в сухие чистые бюксы, затем к точной навеске ЧС прибавляют 1,000 г эквимолярного расплава салицилата тиопириния и 1,0 мл этилового спирта в качестве модификатора,

тщательно перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до 40-50°C в течение 15-20 минут, перемешивая периодически стеклянной палочкой. Остужают 10 минут, а затем добавляют 2,0 мл этилового спирта, перемешивают и экстракт (Э) распыляют в пламя атомно-абсорбционного спектрометра (ААС). Рассчитывают содержание цинка (213,9 нм), кадмия (228,8 нм), свинца (283,3 нм) и меди (324,8 нм) методом линейных градуировочных регрессионных уравнений зависимости интенсивности (высот пиков в мм) от концентрации Zn, Cd, Pb, Cu (мкг в мл):

$$h[\text{мм}] = 1,6 + 9,5 \cdot C_{\text{Zn}} [\text{мкг/мл}], \text{ аналитическая } \lambda = 213,8 \text{ нм}, r = 0,999$$

$$h[\text{мм}] = 0,43 + 22,3 \cdot C_{\text{Cd}} [\text{мкг/мл}], \text{ аналитическая } \lambda = 228,8 \text{ нм}, r = 0,997$$

$$h[\text{мм}] = 1,8 + 2,8 \cdot C_{\text{Pb}} [\text{мкг/мл}], \text{ аналитическая } \lambda = 283,8 \text{ нм}, r = 0,981$$

$$h[\text{мм}] = 0,82 + 9,6 \cdot C_{\text{Cu}} [\text{мкг/мл}], \text{ аналитическая } \lambda = 324,8 \text{ нм}, r = 0,978$$

Результаты анализа образцов ЧС (10 точек отбора по два параллельных) представлены в таблицах 1 и 2.

Гидрофобный расплав салицилата тиопириния, модифицированный спиртом, эффективно экстрагирует неорганические формы элементов: цинка, кадмия, свинца и меди. Не-органические формы (сульфаты, оксиды, хлориды, нитраты и др.) более значимы как депонированные в твердой компоненте снежной массы.

Однако, металл-органические  $\text{MR}_4$ , где в качестве лигандов выступают метил-, алкил-, арил- и другие с центральным атомом металла в качестве комплексообразователя, образуют более токсичные формы веществ, чем неорганические формы, преимущественно определяемые в экстрактах (Э).

Вычитая из общего содержания элемента  $\Sigma$  мкг/г количество мкг НФ металла/г, можно оценить количество органических форм, что имеет значение для решения задач химического мониторинга техносферных систем в условиях химического загрязнения компонентов экосистем от автомобильных выбросов.

Таблица 1 - Результаты определения цинка и кадмия в минерализатах (КВ) и экстрактах (Э) твердых частиц снега ЧС методом пламенной ААС

№ образца	Zn, мкг/г		Cd, мкг/г	
	КВ(Σ)	Э(НФ, %)	КВ(Σ)	Э(НФ,%)
1	98	73 (74%)	1,9	1,1 (58%)
2	89	70 (79%)	7,9	5,5 (70%)
3	107	95 (89%)	5,7	3,4 (60%)
4	137	108 (79%)	1,7	1,0 (59%)
5	178	150 (84%)	6,1	5,3 (87%)
6	126	106 (84%)	9,0	5,6 (62%)
7	101	87 (86%)	2,0	1,5 (75%)
8	82	70 (85%)	1,1	1,0 (91%)
9	192	170 (89%)	2,0	1,9 (95%)
10	66	54 (82%)	1,4	1,2 (86%)
Интервал варьирования	66 – 192	54 – 170 (74% – 89%)	1,1 – 9,0	1,0 – 5,6 (58% – 95%)
<Содерж.> ± εα	118 ± 9	98 ± 5 (83% ± 3%)	3,9 ± 0,2	2 ± 0,3 (74% ± 10%)

Таблица 2 - Результаты определения свинца и меди в минерализатах (КВ) и экстрактах (Э) твердых частиц снега ЧС методом пламенной ААС

№	Pb, мкг/г		Cu, мкг/г	
	КВ(Σ)	Э(НФ,%)	КВ(Σ)	Э(НФ,%)
1	54	37 (69%)	13	10 (77%)
2	50	34 (68%)	22	11 (50%)
3	78	66 (85%)	16	11(69%)
4	73	61 (84%)	18	13 (72%)
5	90	70 (78%)	57	38 (67%)
6	43	33 (77%)	25	19 (76%)
7	73	64 (88%)	28	18 (64%)
8	58	48 (83%)	18	16 (89%)
9	65	58 (89%)	71	67 (94%)
10	79	63 (80%)	100	76 (76%)
Интервал варьирования	43 – 90	33 – 70 (68% – 89%)	13 – 100	10 – 76 (50% – 94%)
<Содерж.> ± εα	67 ± 7	53 ± 5 (80% ± 5%)	37 ± 2	28 ± 2 (73% ± 9%)

(57) Формула изобретения

Способ экстрагирования неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердых образцов, заключающийся в извлечении неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди из твердой фазы природного объекта в жидкую фазу ионной жидкости, отличающийся тем, что для извлечения цинка, кадмия, свинца и меди из твердого образца природного объекта к точной навеске пробы, помещенной в сухой чистый бюкс, добавляют 1,000 г эквимольного расплава салицилата тиопириния и 1,0 мл этилового спирта, тщательно перемешивают стеклянной палочкой, нагревают до температуры 40-50°C в течение 15-20 минут, перемешивая периодически стеклянной палочкой, остужают 10 минут, а затем добавляют 2,0 мл этилового спирта, перемешивают и экстракт неорганических форм цинка, кадмия, свинца и меди анализируют на содержание цинка, кадмия, свинца и меди.