



(51) МПК
B01J 20/26 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008122612/15, 04.06.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 04.06.2008

(45) Опубликовано: 20.07.2009 Бюл. № 20

(56) Список документов, цитированных в отчете о
 поиске: RU 2173455 C1, 10.09.2001. RU 2192300 C1,
 10.11.2002. SU 1318907 A1, 10.09.2001. SU
 1670601 A1, 10.09.2001.

Адрес для переписки:
 367001, РД, г.Махачкала, ул. М. Гаджиева,
 43-а, ДГУ, УИС

(72) Автор(ы):

Татаева Сарыжат Джабраиловна (RU),
 Бюраева Ульзана Гамзаевна (RU),
 Гасанова Зайнап Гаджиевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
 учреждение высшего профессионального
 образования Дагестанский государственный
 университет (RU)

(54) СПОСОБ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, СВИНЦА И КАДМИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области
 аналитической химии. Способ аналитического
 определения меди, свинца и кадмия в пробе
 включает контактирование пробы с цинком, предварительно
 нанесенным на
 высокоосновной анионит JRA-400 из
 водно-ацетоного раствора, и определение
 упомянутых элементов методом спектроскопии

диффузного отражения при длинах волн 630
 нм, 510 нм и 570 нм для меди, свинца и кадмия,
 соответственно. Технический результат состоит
 в создании новых эффективных твердых фаз
 для концентрирования и количественного
 определения тяжелых токсичных металлов в
 водах различного происхождения и
 молокопродуктах. 4 табл.

C1

0

RU

R U 2 3 6 1 6 6 0 C 1

Изобретение относится к области аналитической химии и пищевой промышленности, может быть использовано в лабораториях санитарно-эпидемиологических исследований и сертификации для тестирования ионов тяжелых токсичных металлов.

5 Известны способы определения меди, свинца, кадмия в пищевых продуктах (1-3). Сущность этого метода в атомно-абсорбционном определении некоторых макро- и микроэлементов, после предварительной пробоподготовки. При этом содержание элементного состава зависят от климатических и экономических условий места проживания.

10 Известен способ сорбционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения меди свинца и кадмия в молокопродуктах на кремнеземе, химически модифицированном иминодиуксусной кислотой (4).

15 Известен также способ концентрирования следов металлов полимерными хелатообразующими сорбентами на основе полистирола и атомно-абсорбционное определение в природных объектах (5).

Наиболее близким является способ концентрирования и определения ионов хрома и марганца в биосубстратах (6).

Все вышеуказанные способы не позволяют определять ионы свинца, меди, кадмия в смеси после предварительного концентрирования из-за малой чувствительности и 20 селективности, т.е. влияния матричных компонентов пробы. Некоторые из них, в частности модифицированный силикагель, применим для однократной сорбции, при элюировании ионов хрома и марганца смывается и модификатор - фенилфлуорон, что требует больших расходов, способ не экономичен и трудоемок.

25 Задача предлагаемого изобретения расширение ряда модифицированных сорбентов и использование новых твердых фаз в анализе объектов окружающей среды и пищевых продуктов.

Технический результат в создании эффективных твердых фаз для концентрирования и количественного определения тяжелых токсичных металлов в водах различного происхождения и молокопродуктах.

30 Указанный технический результат достигается тем, что получают хемосорбцией твердую фазу амберлит-цинкон (АМБ-ЦН) путем иммобилизации избирательного органического реагента на переходные элементы (Cu, Pb, Cd) - цинкона на твердый носитель - анионит высокоосновной зарубежного производства, аналог отечественного производства АВ-17, известный под названием амберлит JRA-400, 35 (АМБ). При этом новый сорбент АМБ-ЦН начинает работать как сорбент для концентрирования микрокомпонентов и реагент для их тестирования и количественного определения.

Сущность способа концентрирования и определения меди, свинца и кадмия, включает добавление пробы к модифицированному сорбенту, где в качестве 40 модификатора используют высокоосновной анионит JRA-400, обработанный цинконом, растворенный в водно-ацетоновой среде, при этом обработку пробы ведут при pH 4,0-9,0 в течение 5 мин, а величину диффузного отражения измеряют при длине волн 630, 510, 570 нм для меди, свинца и кадмия соответственно.

Предлагаемое изобретение состоит в том, что в качестве селективного 45 органического реагента используют цинкон, растворенный в водно-ацетоновой среде с соотношением 1:1, иммобилизованный на гидрофобный носитель - амберлит JRA-400, предварительно очищенный и доведенный до размеров менее 160 мкм. Новый модифицированный сорбент работает как тест-система для идентификации Cu, Pb, Cd и используют для количественного определения Cu, Pb, Cd в смеси.

50 Аналитическая ценность полученного полимерного комплексообразующего сорбента определялась по следующим показателям: оптимальный диапазон pH (pH_{opt}), степень сорбции (R, %), кинетические характеристики (τ_{opt}), сорбционная емкость по иону металла (CEC_{Me}), сорбционная емкость по реагенту (a_{opt}),

коэффициенты распределения (D) по отношению к изучаемым элементам и избирательность (табл.1). Учитывалась также устойчивость модифицированного сорбента (МС) при элюировании кислотами, щелочами и органическими растворителями разной концентрации.

Характеристика процесса сорбции меди, свинца и кадмия модифицированным амберлитом ($t=20\pm2^{\circ}\text{C}$)							Таблица 1.
N	Система	R, %	pH _{опт}	τ _{опт} , мин	a _{опт} , модификатора и SEC _{Мс} , мг/г	D·10 ⁴ мл/г	
1	АМБ-ЦН	100	3,0-10,0	72	44,0	-	
2	АМБ-ЦН-Сu	100	3,8-9,5	2,5	32,0	4,0	
3	АМБ-ЦН-Cd	100	4,0-8,9	5,0	28,0	0,5	
4	АМБ-ЦН-Pb	95	4,0-9,0	5,0	9,5	3,6	

Конкретный пример выполнения

К 500 молокопродукта добавляют 10 мл азотной кислоты (1:1), перемешивают и помещают на электроплитку и проводят обугливание до прекращения выделения дыма. Затем чашу помещают в электропечь при температуре 250°C, постепенно доводя температуру до 450°C. Минерализацию считают законченной, когда зола становится белого или слегка окрашенного цвета, без обугленных частиц. При наличии обугленных частиц повторяют обработку золы раствором азотной кислоты или водой. Затем растворяют золу в 75 мл 1% HNO₃. Полученный озолят переносят в мерную колбу емкостью 250 мл вместе с промывными растворами. Нейтрализуют раствор добавлением 10% раствора аммиака и доводят дистиллированной водой до метки. К пробе добавляют 0,2 г сорбента АМБ-ЦН, создают pH 4,0-4,5 растворами NaOH и HCl (0,1M). Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 10 мин при температуре 20±2°C. Затем сорбент отфильтровывают на бумажный фильтр «синяя лента», промывая 2-3 раза дистиллированной водой, доводят до воздушно-сухого состояния, после чего снимают величину диффузионного отражения (R) на спектрофотометре «Спектротрон». Расчет содержания ионов меди, свинца и кадмия проводят по заранее построенному градуировочному графику.

Для оценки способности сорбента к групповому концентрированию проверена правильность определения микроколичеств меди, свинца и кадмия после группового концентрирования с помощью модельных растворов (табл.2).

Таблица 2.					
Правильность определения Cu, Pb и Cd в модельных растворах методом спектроскопии диффузного отражения (СДО). n=10 p=0,95					
Сорбент	Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	R, %	S _r
АМБ-ЦН	Cu	50,0	49,5±1,1	99,0	0,03
	Pb	100,0	99,3±1,4	99,3	0,02
	Cd	50,0	49,±1,4	98,8	0,04

Анализ результатов исследования образцов молочных продуктов (табл.3) показал, что содержание в них всех исследуемых металлов ниже уровней ПДК (ПДК Cu - 1, Pb - 0,01, Cd - 0,03 мг/л). Однако отмечается, безусловно, высокое содержание указанных элементов в пробах сырого молока фермерских хозяйств пригородных районов Дагестана. Концентрация свинца (81,8 мкг/л), хотя не превышает ПДК, но близка к ней, что свидетельствует о высоком содержании его в окружающей среде и активном вовлечении этого элемента в трофическую цепь.

Таблица 3.

Результаты определения Cu, Pb и Cd в молокопродуктах методом отражательной спектроскопии ($n = 5$ $p = 0,95$)

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
Молоко сырое (горный район)			
Cu	0	49,5±1,2	0,02
	25,0	75,0±1,0	0,01
	50,0	99,8±1,1	0,01
Pb	0	20,2±1,1	0,04
	10,0	30,8±1,2	0,03
	20,0	40,9±1,1	0,02
Cd	0	-	-
	10,0	10,8±0,7	0,05
	20,0	20,7±0,6	0,02
Молоко сырое (пригородный район)			
Cu	0	142,3±0,7	0,01
	70,0	211,5±2,9	0,01
Pb	0	81,8±2,2	0,02
	40,0	122,1±1,7	0,03
Cd	0	5,4±0,5	0,06
	2,5	8,0±0,5	0,05
	5,0	12,9±0,8	0,05
Молоко пастеризованное «Кубанская буренка» 3,5%			
Cu	0	52,5±1,4	0,02
	25,0	77,6±1,0	0,01
	50,0	102,9±1,4	0,01
Pb	0	18,2±0,7	0,03
	10,0	28,3±0,8	0,02
	20,0	38,2±1,0	0,02
Cd	0	3,5±0,3	0,07
	2,0	5,4±0,5	0,06
	4,0	7,5±0,6	0,06
Кефир «Кизлярагрокомплекс»			
Cu	0	36,8±1,0	0,02
	20,0	57,0±1,5	0,02
	40,0	76,9±1,0	0,01
Pb	0	14,3±0,6	0,03
	7,0	21,5±0,8	0,03
	15,0	29,4±0,8	0,02
Cd	0	3,0±0,4	0,09
	1,5	4,6±0,5	0,08
	3,0	6,1±0,6	0,07

Как видно из данных табл.3, относительное стандартное отклонение (S_r) при

определении меди, свинца и кадмия в молокопродуктах после предварительного концентрирования на сорбенте амберлит-цинкон составило 0,01-0,09.

Методика определения меди, свинца и кадмия в водах.

К 1 л отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды

добавляют 6 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) и 1,0 г персульфата аммония для разрушения комплексов меди, железа и цинка с органическими примесями, содержащимися в природной воде. Пробу кипятят 10-15 мин и отстаивают в течение 1 ч. Избыток кислоты нейтрализуют добавлением 10%-ного раствора амиака до pH 2,0-2,5. К пробе добавляют 0,2 г сорбента, создают pH 4,5-5,0 0,1 M растворами NaOH и HCl. Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 10 мин при температуре $20\pm2^{\circ}C$. Затем сорбент отфильтровывают через бумажный фильтр «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы (меди, свинца и кадмия), промывая сорбент на фильтре 10 мл 2 M раствора HCl. Определение концентраций элементов проводят методом отражательной спектроскопии при оптимальных условиях анализа рассматриваемых элементов (табл.4).

Таблица 4.

Результаты определения Cu, Pb и Cd в водах (n=5 p=0,95)			
Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S _r
Питьевая вода г.Махачкала			
Cu	0	18,8±0,5	0,02
	10,0	29,0±0,8	0,02
	20,0	38,6±0,6	0,01
Pb	0	6,9±0,9	0,09
	3,5	10,2±1,1	0,08
	7,0	13,8±0,9	0,05
Cd	0	-	-
	10,0	10,4±0,7	0,05
	20,0	20,4±0,6	0,02
Вода канала им. «Октябрьской революции» (в месте сбора мусора)			
Cu	0	21,4±0,9	0,03
	10,0	38,2±1,0	0,02
	20,0	41,2±0,7	0,02
Pb	0	8,4±0,8	0,03
	5,0	13,4±0,9	0,05
	30,0	18,6±0,7	0,03
Cd	0 5,0 10,0	8,4±0,8 13,4±0,9 18,6±0,7	0,07 0,05 0,03
Вода Каспийского моря (Редукторный пос.)			
Cu	0	23,6±0,8	0,02
	12,0	35,4±0,8	0,01
	24,0	47,6±0,7	0,01
Pb	0	17,4±0,7	0,03
	9,0	26,0±0,7	0,02
	18,0	35,0±0,9	0,02
Cd	0	7,2±0,7	0,07
	4,0	11,8±1,0	0,07
	8,0	16,2±1,2	0,05

Преимущества предлагаемого способа:

- 1) экспрессивность (скорость сорбции равна 10 мин, что для извлечения трех элементов достаточно высокая);
- 2) экономичность из-за высокой устойчивости полученного модифицированного сорбента (АМБ-ЦН), последний применяют для многократной сорбции, легко регенерируется;
- 3) способ извлечения меди, свинца и кадмия селективен, несмотря на сложность состава матричных компонентов пробы, функционально-аналитические группировки цинкона, закрепленного на амберлите, специфичны к указанным элементам;
- 4) в таком виде, как описано выше, установлена возможность использования изобретения в анализе объектов окружающей среды и пищевой промышленности.

Необходимо отметить, что на дату подачи заявки предлагаемое изобретение не известно и не следует явным образом из уровня техники.

Литература.

1. Хизанишвили Н.И., Оладко В.В. Методы анализа пищевых продуктов. Проблемы 5 аналитической химии. Т.5. М.: Наука, 1988, с.44.
2. РД 50.27.08.07/001-92 Методика определения массовой концентрации ионов кадмия, свинца, меди и цинка в водах, почвах, продуктах растительного и животного происхождения. - Краснодар: КГУ, 1992, 6 с.
3. ГОСТ 26931-86, ГОСТ 26932-80, ГОСТ 26934-86. Сырье и продукты. Методы 10 определения токсичных элементов. - М.: Издательство стандартов, 1986, с.41-73.
4. Тихомиров Т.М., Шепелева Е.Н., Фадеева В.И.
Сорбционно-атомно-адсорбционное определение токсичных металлов в молокопродуктах//Журнал аналитическая химия. 1999. Т.54. №4, с.441-444.
5. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н. и др. Концентрирование следов металлов 15 полимерными хелатообразующими сорбентами в мониторинге природных объектов // Международный форум: Аналитика и Аналитики / Тезисы докладов. Т.2. - Воронеж. 2003. - С.370-371.
6. Патент РФ №2292545 от 27.01.2007 г. Способ концентрирования и определения ионов хрома и марганца в биосубстратах. С.Д.Татаева, У.Г.Бюранаева, Дагестанский 20 государственный университет.

Формула изобретения

Способ аналитического определения меди, свинца и кадмия в пробе, включающий 25 контактирование пробы с реагентом - цинком и определение упомянутых элементов методом спектроскопии диффузного отражения, отличающийся тем, что контактирование осуществляют с цинком, предварительно нанесенным на высокоосновной анионит JRA-400 из водно-ацетоного раствора с получением 30 сорбента, при этом контактирование пробы с сорбентом осуществляют при pH 4,0-9,0 в течение 10 мин, обеспечивая концентрирование определяемых элементов, а величину диффузного отражения измеряют при длинах волн 630 нм, 510 нм и 570 нм для меди, свинца и кадмия, соответственно.

35

40

45

50