

18-13
24.09.2013²

62

Федеральная служба по интеллектуальной собственности
Федеральное государственное бюджетное учреждение

«Федеральный институт промышленной собственности»
(ФИПС)

Бережковская наб., 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995

Телефон (8-499) 240-60-15 Факс (8-495) 531-63-18

УВЕДОМЛЕНИЕ О ПОСТУПЛЕНИИ ЗАЯВКИ

10.09.2013	063708	2013141640
Дата поступления	Входящий №	Регистрационный №

(86) <input type="checkbox"/> (регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные участниками соглашения) (87) <input type="checkbox"/> (номер и дата международной публикации международной заявки)		(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ № (85) ДАТА ПЕРЕВОДА международной заявки на национальную фазу	ВХОДЯЩИЙ №
АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (полный почтовый адрес, для всех международных адресатов) 367000, РД, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43-А, ДГУ, УИС Телефон: (8 8722) 67-61-50; 68-23-26, 67-58-17 Факс: (8 8722) 67-61-50; 68-23-26 E-mail: АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (используется при подаче заявки на патент в иностранном государстве)		АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ (полный почтовый адрес, для всех международных адресатов) 367000, РД, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43-А, ДГУ, УИС Телефон: (8 8722) 67-61-50; 68-23-26, 67-58-17 Факс: (8 8722) 67-61-50; 68-23-26 E-mail: АДРЕС ДЛЯ СЕКРЕТНОЙ ПЕРЕПИСКИ (используется при подаче заявки на патент в иностранном государстве)	
ЗАЯВЛЕНИЕ о выдаче патента Российской Федерации на изобретение		В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Бережковская наб., 30, корп.1, Москва, Г-59, ГСП-5, 123995	
(54) НАЗВАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ Способ группового извлечения тяжелых металлов и модифицированный сорбент для его осуществления			
(71) ЗАЯВИТЕЛЬ (указывается полное имя или наименование (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, включая название страны и почтовый адрес) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» 367000, РД, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43-А, ДГУ		ОГРН 1020502631621 КОД страны по стандарту ВОИС СТ. 3 (если он установлен) RU	
Указанное лицо является <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком, исполнитель работ (указать наименование) <input type="checkbox"/> исполнителем работ по <input type="checkbox"/> государственному <input type="checkbox"/> муниципальному контракту, заказчик работ		Является <input checked="" type="checkbox"/> Патентным(и) поверенным(и) <input type="checkbox"/> Иным представителем Телефон: 8 8722 67-61-50 Факс: 8 8722 67-61-50	
(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ Указанное(ые) ниже лицо(а) назначено(назначены) заявителем(заявителями) для ведения дела по получению патента от его(их) имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам Фамилия, имя, отчество (если оно имеется) Мугутдинова Хадият Магомедтагировна, №1069, Начальник Управления интеллектуальной собственности и инновационной деятельности ДГУ, Адрес: 367000, РД, г. Махачкала, ул. М.Гаджиева, 43-А		Является <input checked="" type="checkbox"/> Патентным(и) поверенным(и) <input type="checkbox"/> Иным представителем Телефон: 8 8722 67-61-50 Факс: 8 8722 67-61-50 E-mail:	
Срок представительства (заполняется в случае назначения иного представителя без представления поверенности)		Регистрационный (е) номер (а) патентного(ых) поверенного(ых) №1069	

ОТД №17
13 СЕН 20
(240 60 15
Редько

Количество листов	45	Фамилия лица, принявшего документы
Количество документов, подтверждающих уплату пошлины	1	
Количество изображений	0	

Способ группового извлечения тяжелых металлов и модифицированный сорбент для его осуществления

Изобретение относится к области аналитической химии, химической технологии и экологии и может быть использована для определения Cu, Zn и Cd в поверхностных, подземных и питьевых вод при проведении мониторинга окружающей среды.

Содержание тяжелых металлов (Cu, Zn и Cd) в питьевых и природных водах нормируется на уровне 0,1-0,001 мг/л. Для их систематического контроля необходим многоэлементный, простой, быстрый и недорогой аналитический метод. Этим требованиям отвечает атомно-абсорбционный метод, позволяющий определить одновременно несколько химических элементов.

Известны способы группового концентрирования микропримесей тяжелых металлов. (В.Ф.Торопова, А.Д.Белоглазова, М.Г.Зинин, Р.М.Камалов, О.Ф.Зинковская и А.Н.Пудовик №2689542/28-26, опубл. 07.05.81, бюл.№17).

Сущность способа заключается в групповом концентрировании микропримесей тяжелых металлов, включающий экстракцию органическим растворителем, преимущественно хлороформом, в присутствии органического реагента с последующим спектральным анализом полученного концентрата.

Наиболее близким по технической сущности является способ определения тяжелых металлов. (А.И.Самчук, Ю.Е.Казакевич, Т.А.Хабазова, Е.Я.Данилова, Л.В.Емец, Н.Н.Романов и К.В.Федотов №4161382/31-02, опуб. 23.11.88, бюл.№43).

Способ определения тяжелых металлов включает сорбционное концентрирование Cd, Pb, Ni и Zn и атомизацию десорбатов. Сорбционное концентрирование проводят волокнистым хелатным сорбентом,

полиакрилонитрилом, модифицированным группами меркаптобензтиазола при рН раствора 6,5-9,0 при соотношении объема раствора и массы сорбента 1000:1, а атомизацию производят в присутствии 4-5%-ного раствора аскорбиновой кислоты.

Известен также способ концентрирования и определения меди, свинца и кадмия (патент №2361660 от 20.07.2009г.) включающий контактирование пробы с реагентом – цинконом и определение упомянутых элементов методом спектроскопии диффузного отражения, где контактирование осуществляют с цинконом, предварительно нанесенном на высокоосновной анионит JRA-400 из водно-ацетонового раствора с получением сорбента, при этом контактирование пробы с сорбентом осуществляют при рН 4,0-9,0 в течение 10 мин, обеспечивая концентрирование определяемых элементов, а величину диффузного отражения измеряют при длинах волн 630 нм, 510 и 570 нм для меди, свинца и кадмия, соответственно.

Недостатком данного метода является то, что с помощью данного сорбента невозможно определить тяжелые металлы в кислой среде из-за того что они вымываются с поверхности сорбента.

Выше указанные способы трудоемки, неэкономичны, порой длительны и не эффективны.

Заявляемое изобретение не известно из уровня техники, т.е. является новым.

Проведенный заявителем анализ уровня техники, включающий поиск по патентным и научно-техническим источникам информации, и выявление источников, содержащих сведения об аналогах заявленного изобретения, позволил установить, что заявитель не обнаружил аналог, характеризующийся признаками, тождественными всем существенным признакам заявленного изобретения.

Задача предлагаемого изобретения - разработка нового эффективного средства группового определения тяжелых металлов и расширение ряда

сорбентов с более селективными функционально-аналитическими группами (ФАГ).

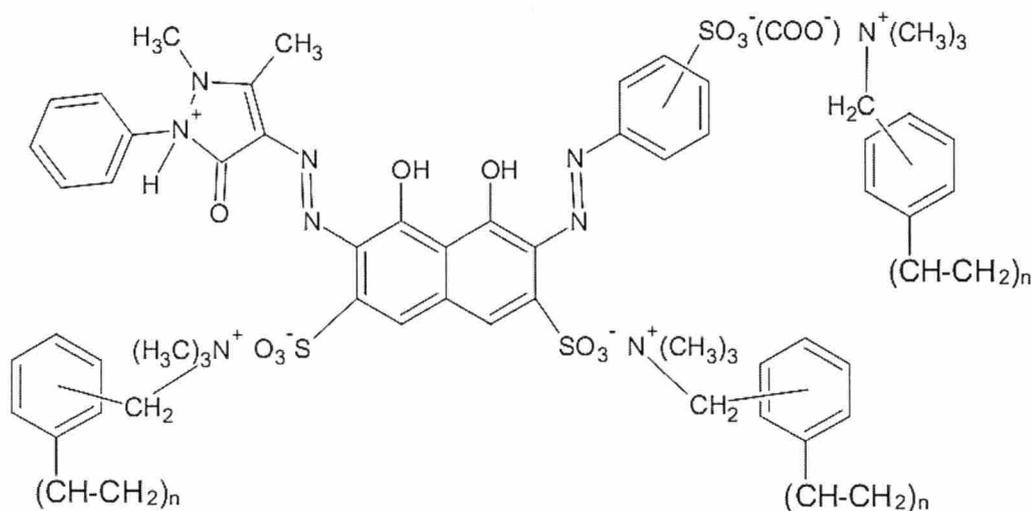
Технический результат - повышение чувствительности и селективности, упрощение процесса анализа и сокращение времени.

Указанный технический результат достигается тем, что групповое извлечение ионов Cu, Zn и Cd из природных и питьевых вод осуществляется использованием сорбента, вымыванием сорбированных ионов элюентом и их определением методом атомной абсорбции. В качестве сорбента используется новый модифицированный сорбент Амберлит IRA-400 (АМБ, амберлит) макропористой структуры с хорошими кинетическими свойствами, а в качестве модификатора - органический реагент класса 2,7-бисазопроизводных хромотроповой кислоты – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота (Ant-2COOH), а в качестве элюента 0,05 М раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

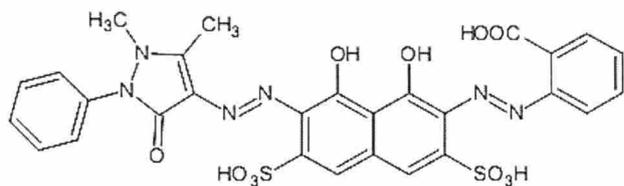
Сущность изобретения:

1. Способ группового извлечения тяжелых металлов, включающий сорбционное концентрирование, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют модифицированный амберлит IRA-400, а в качестве модификатора органический реагент класса 2,7-бисазопроизводных хромотроповой кислоты – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота, в качестве элюента 0,05 М раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH=10 при соотношении объема раствора и массы сорбента 5000:1.

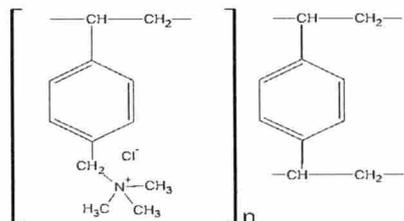
2. Новый модифицированный сорбент для осуществления способа по п.1, содержащий следующую структуру:



Нами синтезирован новый комплексообразующий сорбент, путем иммобилизации хелатного органического реагента Ant-2COOH, на



полимерном сорбенте на основе полистирола – амберлит IRA-400. Высокоосновный анионит АМБ IRA-400 полистирольного типа получают методом полимеризации, содержит третичные аминогруппы и имеет следующее строение элементарной ячейки:

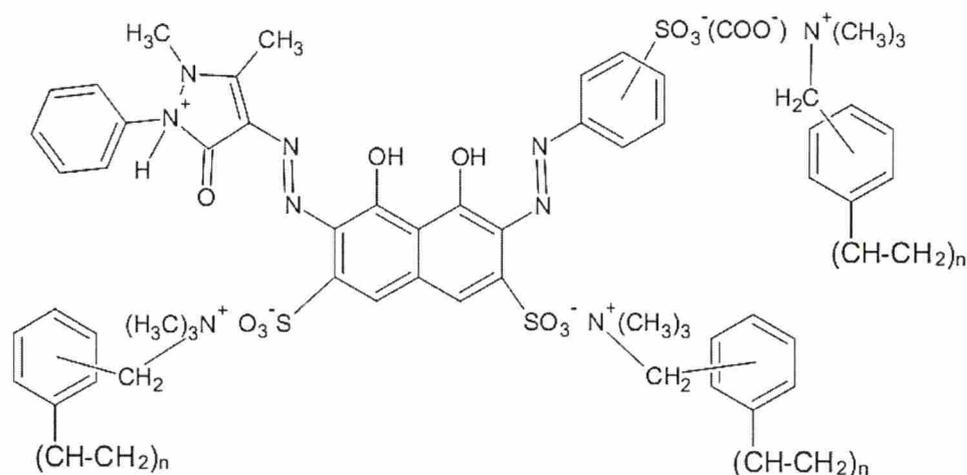


Модификацию анионита проводили по следующей схеме:

В мерной колбе на 250,0 мл в бидистилляте растворяли навеску модификатора 250 мг Ant-2COOH и 745 мг KCl, раствором КОН

устанавливали рН 10 и доводили до метки. Раствор переливали в колбу с механической мешалкой и помещали в термостатируемую водяную баню при 50 °С. После достижения температуры в раствор вносили 1,000 г амберлита и перемешивали в течении 60 мин. Затем сорбент отделяли и промывали бидистиллятом до нейтральной реакции по универсальному индикатору, высушивали при комнатной температуре до воздушно сухого состояния.

Модифицированный сорбент имеет следующую структуру:



Конкретный пример выполнения.

В качестве объекта анализа была взята вода Каспийского моря.

Определение содержания меди, цинка и кадмия новым модифицированным сорбентом в анализируемых растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре ААС-1N (Карл Цейс, Йена, ГДР) с трехщелевой горелкой при резонансных длинах волн для каждого элемента в пламени воздух-пропан.

К 1 л анализируемой воды добавляли 6 мл разбавленной H_2SO_4 (1:1) и 1,0 г персульфата аммония. Пробу кипятили 10–15 мин и отстаивали в течение 1 ч. При необходимости воду после охлаждения отфильтровывали от механических примесей. Избыток кислоты нейтрализовали добавлением 10%-ного раствора аммиака до рН 2,0 – 2,5. К пробе добавляли 0,2 г сорбента, создавали рН $10,0 \pm 0,5$ раствором КОН (0,1 М). Раствор

перемешивали механической мешалкой в течение 60 мин в термостатируемой водяной бане при температуре 50 ± 2 °С. Затем сорбент отфильтровывали, пропуская через хроматографическую колонку со стекловатой, промывали дистиллированной водой. Десорбировали определяемые элементы, промывая сорбент 10 мл 0,05 М раствора ЭДТА. Определение концентраций Zn, Cu и Cd проводили по градуировочным графикам методом атомно-абсорбционной спектроскопии при оптимальных условиях их анализа.

Для исключения влияния примесей, при определении Cu, Zn и Cd, возможно находящихся в сорбенте, стекловате и ЭДТА, проводили холостой опыт, для чего в хроматографическую колонку помещали такое же количество стекловаты. Затем вводили 0,2 г используемого сорбента и пропускали 10 мл 0,05 М раствора ЭДТА и проверяли наличие примесей определяемых элементов методом ААС.

Правильность методики проверяли введением в пробу воды добавок с известным содержанием тяжелых металлов.

Таблица 1.

Правильность сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu, Zn и Cd в модельных растворах (n=10, P=0,95)

Сорбент	Элемент	Введено мкг/л	Найдено мкг/л	R,%	Sr
АМБ-Ant- 2COOH	Cu	50,00	49,51±1,05	99,02	0,03
	Zn	50,00	49,57±1,40	99,14	0,04
	Cd	50,00	49,47±0,70	98,94	0,02

Результаты определения Cu, Zn и Cd в воде Каспийского моря приведены в таблице 2. Правильность результатов проверено методом «введено-найдено».

Таблица 2

Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu, Zn и Cd в водах ($n = 5, P = 0,95$)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
Cu	0	26.69±0.38	0.02
	12	39.19±0.83	0.03
	24	51.28±0.36	0.01
Zn	0	18.45±0.52	0.04
	12	31.06±0.88	0.04
	24	42.79±0.90	0.03
Cd	0	2.26±0.10	0.05
	4	6.62±0.23	0.03
	8	11.18±0.24	0.02

Воспроизводимость определяли как величину относительного стандартного отклонения S_r .

Разработанный способ группового концентрирования ионов меди, цинка и кадмия АМБ-Ant-2COOH позволил с достаточной точностью ($S_r=0,01-0,06$) определять содержание ионов элементов с концентрациями порядка $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$ мг/л в больших объемах проб вод сложного фонового состава.

Оптимальные условия извлечения тяжелых металлов достигается при соотношении $V:m=5000:1$ т.е. на 1 л раствора необходимо 0,2 г сорбента.

Исследование зависимости величины сорбции от кислотности среды показало (рис. 1), что с увеличением pH раствора увеличивается и степень извлечения элементов. Интервалы оптимальной pH сорбции соответствовали 4-10 для Cu^{2+} , 6-10 Zn^{2+} и 7-10 для Cd^{2+} , а pH группового извлечения всех трех элементов составил 6,5-10.

Результаты по исследованию избирательности действия сорбента АМБ-Ant-2COOH по отношению к Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} в присутствии маскирующих лигандов, макро- и микрокомпонентов представлены в табл. 3.

Таблица 3

Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} сорбентом АМБ-Ant-2COOH

Маскирующий лиганд или мешающий ион	Массовые соотношения		
	[M]:[Cu^{2+}]	[M]:[Cd^{2+}]	[M]:[Zn^{2+}]
Аскорбиновая к-та	$5 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^2$
F^-	$1 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
Na^+	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
K^+	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4$
Ca^{2+}	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
Ba^{2+}	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
Mg^{2+}	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
Sr^{2+}	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^3$
Fe^{3+}	1	1	1
Al^{3+}	$1 \cdot 10^2$	50	10
Cr^{3+}	50	10	1
Mn^{2+}	$1 \cdot 10^2$	10	1
Ni^{2+}	10	50	1
Co^{2+}	50	50	1

Для повышения селективности модифицированных сорбентов, по отношению к ионам металлов, использовали различные маскирующие агенты, что позволило исключить предварительные операции по отделению мешающих элементов. Результаты исследований показали, что сорбционное концентрирование Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} можно проводить в присутствии 100-кратного избытка Fe^{3+} (маскирующий агент – аскорбиновая кислота), 5000-кратного избытка Al^{3+} (маскирующий агент – фторид натрия), 500-кратного избытка Mn^{2+} и Co^{2+} (окисление персульфатом аммония).

Таким образом, предложенный способ определения тяжелых элементов по сравнению с известным имеет следующие преимущества: выше

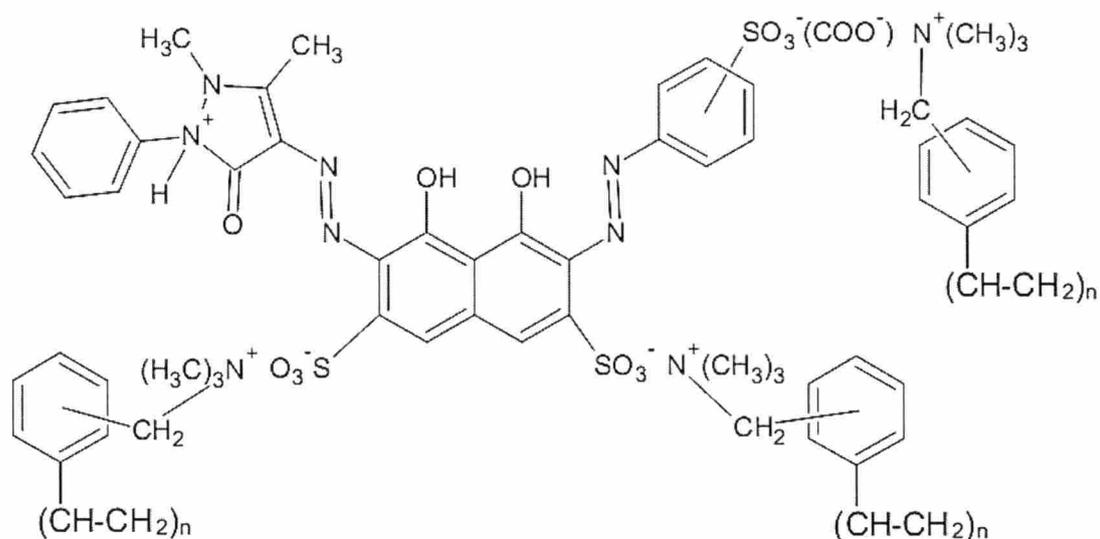
чувствительность определения (предел обнаружения тяжелых металлов 10^{-4} - 10^{-1} мкг/мл), селективность определения (определению не мешают ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , F^- , аскорбиновая кислота), исключаются трудоемкие процессы упаривания больших объемов воды.

Предлагаемый способ позволяет получать аналитические концентрации в полевых условиях, вследствие чего отпадает необходимость транспортировки больших количеств проб воды.

Формула изобретения

1. Способ группового извлечения тяжелых металлов, включающий сорбционное концентрирование, отличающийся тем, что в качестве сорбента используют модифицированный амберлит IRA-400, а в качестве модификатора органический реагент класса 2,7-бисазопроизводных хромотроповой кислоты – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота, в качестве элюента 0,05 раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты при pH=10 при соотношении объема раствора и массы сорбента 5000:1.

2. Новый модифицированный сорбент для осуществления способа по п.1, содержащий следующую структуру:



Способ группового извлечения тяжелых металлов
и модифицированный сорбент для его осуществления

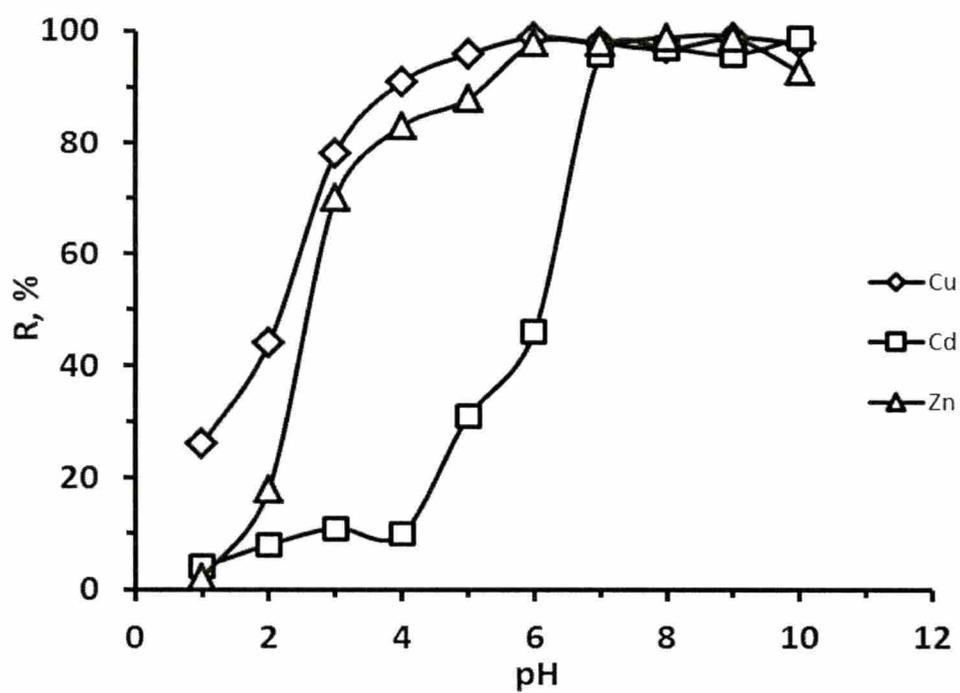


Рис.1

Реферат

Изобретение относится к области аналитической химии, химической технологии и экологии и может быть использована для определения Cu, Zn и Cd в поверхностных, подземных и питьевых вод при проведении мониторинга окружающей среды.

Задача предлагаемого изобретения - разработка нового эффективного средства группового определения тяжелых металлов и расширение ряда сорбентов с более селективными функционально-аналитическими группами (ФАГ).

Технический результат - повышение чувствительности и селективности, упрощение процесса анализа и сокращение времени.

Предложенный способ определения тяжелых элементов имеет следующие преимущества: выше чувствительность определения (предел обнаружения тяжелых металлов $n \cdot 0,001 - n \cdot 0,1$ мкг/мл), селективность определения (определению не мешают ионы K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , F^- , аскорбиновая кислота), исключаются трудоемкие процессы упаривания больших объемов воды.

Предлагаемый способ позволяет получать аналитические концентрации в полевых условиях, вследствие чего отпадает необходимость транспортировки больших количеств проб воды.