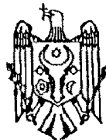




MD 4305 B1 2014.09.30

REPUBLICA MOLDOVA



**(19) Agenția de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală**

(11) 4305 (13) B1
(51) Int.Cl: G01N 21/00 (2006.01)
G01N 21/78 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)
G01N 33/24 (2006.01)
C09B 21/00 (2006.01)

(12) BREVET DE INVENȚIE

In termen de 6 luni de la data publicării mențiunii privind hotărârea de acordare a brevetului de invenție, orice persoană poate face opoziție la acordarea brevetului	
(21) Nr. depozit: a 2013 0018 (22) Data depozit: 2013.04.02	(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului: 2014.09.30, BOPI nr. 9/2014
(71) Solicitant: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD (72) Inventatori: ȘEPELI Diana, MD; RUSU Maria, MD; FILIPPOV Mihail, MD; LUPAȘCU Tudor, MD (73) Titular: INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ȘTIINȚE A MOLDOVEI, MD	

(54) Procedeu de determinare a substanțelor humice solubile în apă din apele naturale și din rocile solide

(57) Rezumat:

1
Invenția se referă la chimia analitică, și anume la un procedeu de determinare a substanțelor humice solubile în apă din apele naturale și din rocile solide.

Procedeu, conform invenției, include extracția cu metanol a substanțelor humice din reziduul uscat al apei sau din rocile solide, separarea extractului metanolic răcit de faza solidă prin decantare, spălarea fazei solide cu metanol, amestecarea fazei lichide obținute în urma spălării cu extractul metanolic primar,

2
evaporarea amestecului obținut până la substanță uscată, adăugarea la substanța uscată a unui volum exact de soluție apoasă de albastru de metilen. Concentrația substanțelor humice se determină după diferența absorbției luminii dintre soluțiile albastrului de metilen și asociatului albastrului de metilen cu substanțele humice la lungimea de undă de 609...611 nm.

Revendicări: 1

Figuri: 9

MD 4305 B1 2014.09.30

(54) Process for determining water-soluble humic substances in natural waters and solid rocks

(57) Abstract:

1
This invention relates to analytical chemistry, in particular to a process for determining water-soluble humic substances in natural waters and solid rocks.

The process, according to the invention, comprises the methanol extraction of humic substances from water dry residue or solid rock, separation of cooled methanol extract from the solid phase by decantation, washing of solid phase with methanol, mixing of liquid phase obtained as a result of washing with

2
primary methanol extract, evaporation of resulting mixture to dryness, flowing to the dry substance of a precise volume of aqueous methylene blue solution. The concentration of humic substances is determined by the difference of light absorption between the methylene blue solutions and the methylene blue associate with humic substances at a wavelength of 609...611 nm.

Claims: 1

Fig.: 9

(54) Способ определения водорастворимых гуминовых веществ в природных водах и твердых породах

(57) Реферат:

1
Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способу определения водорастворимых гуминовых веществ в природных водах и твердых породах.

Способ, согласно изобретению, включает экстракцию метанолом гуминовых веществ из сухого остатка воды или твердой породы, отделение охлажденного метанольного экстракта от твердой фазы декантацией, промывку твердой фазы метанолом, смешивание жидкой фазы полученной вследствие промывки с первичным метанольным экстрактом, упаривание полученной смеси

2
до сухого вещества, приливание к сухому веществу точного объема водного раствора метиленового голубого. Концентрацию гуминовых веществ определяют по разности поглощения света между растворами метиленового голубого и ассоциата метиленового голубого с гуминовыми веществами при длине волны 609...611 нм.

П. формулы: 1

Фиг.: 9

Descriere:

Invenția se referă la chimia analitică, și anume la un procedeu de determinare a substanțelor humice solubile în apă din apele naturale și din rocile solide.

5 Este cunoscut faptul că substanțele humice (SH) sunt un amestec complex de substanțe organice, care se formează în soluri ca urmare a descompunerii chimice și biologice a plantelor și animalelor.

10 Frațiunile solubile în apă ale substanțelor humice nimeresc în apele naturale. Calitatea apei utilizate în industria alimentară depinde de conținutul de substanțe humice în ea. De aceea, controlul conținutului lor în apele naturale folosite în industria alimentară are un rol foarte important.

15 Este cunoscută metoda spectrofotometrică de determinare cantitativă a substanțelor humice prin spectrofotometria directă a apei. Metoda include măsurarea absorbției luminii în diapazonul spectral de 340...440 nm a extractului de reziduu uscat obținut din apă [1].

Metoda propusă are cel puțin două dezavantaje:

– complexitatea și durata de timp mare pentru extragerea substanțelor humice din reziduu uscat obținut dintr-un volum exact de apă;

20 – datorită faptului că în intervalul spectral 300...500 nm substanțele humice nu posedă un maxim de absorbție, nu sunt excluse niște erori din cauza apariției în soluție a unor compuși, care în acest diapazon spectral au un spectru continuu (fig. 1, spectrul UV-Vis al substanțelor humice în soluție de 0,5% NaOH, preparată conform [1], $l = 1$ mm).

25 În calitate de cea mai apropiată soluție servește metoda de determinare a substanțelor humice cu un colorant bazic, în special cu albastru de toluidină (AT). Metoda se bazează pe formarea asociațiilor "substanțe humice-albastru de toluidină". Ca rezultat al aplicării acesteia se înregistrează o micșorare a absorbției luminii la maximul benzii de 630 nm a AT. Diferența absorbției luminii dintre soluția inițială de AT și soluția cu adaos de substanțe humice este proporțională cu cantitatea de substanțe humice ce se conține în apă [2].

30 Dezavantajele metodei:

35 – măsurarea absorbției AT la maximul $\lambda = 630$ nm se efectuează în cuve cu grosimea stratului de absorbție $l = 10$ mm. Pentru a nu depăși valoarea măsurată $A > 2,0$, autorii folosesc o soluție de albastru de toluidină cu concentrația de $1,5 \times 10^{-4}$ M. Chiar și atunci când conținutul de substanțe humice din apă este mai mare de 40 mg/l, dependența liniară ΔA de concentrația albastrului de toluidină nu este respectată din cauza concentrației mici (prin urmare, insuficiente) a albastrului de toluidină. Deci, în soluție rămân substanțe humice nelegate în asociatul "substanțe humice-albastru de toluidină";

40 – asupra rezultatului determinării substanțelor humice din apă influențează prezența în apă a cationilor de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , a polizaharidelor și proteinelor, care denaturează rezultatul analizei; Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} asupra rezultatelor analizei practic nu au niciun efect. Însă în apele naturale ale Republicii Moldova, care curg prin rocile sedimentare, se conțin CaCO_3 și SiO_2 - influența acestora asupra rezultatelor analizei nu este studiată.

45 Cu toate acestea, prezența lor în apă are un efect semnificativ asupra rezultatelor analizei. În special influențează asupra rezultatelor SiO_2 , care este capabil de a forma un complex insolubil cu albastru de toluidină și de metilen;

– la concentrațiile substanțelor humice mai mici de 10 mg/l în apă $\Delta A < 0,1$, ceea ce majorează eroarea măsurării ΔA în analiza fotometrică.

50 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în excluderea extracției în multe etape (mai multe zile) a substanțelor humice din reziduu uscat al apei naturale, în efectuarea extracției rapide și eficiente a substanțelor humice cu ajutorul metanolului. În acest caz în extractul de metanol nu trec sărurile anorganice, polizaharidele și polipeptidele, care interferează.

55 Problema se rezolvă prin aceea că procedeu de determinare a substanțelor humice solubile în apă din apele naturale și din rocile solide include extracția cu metanol a substanțelor humice din reziduu uscat al apei sau din rocile solide la temperatura de

60...70°C timp de 1 oră, separarea extractului metanolic răcit de faza solidă prin decantare, spălarea fazei solide cu metanol, amestecarea fazei lichide obținute în urma spălării cu extractul metanolic primar, evaporarea amestecului obținut până la substanță uscată, adăugarea la substanța uscată a unui volum exact de soluție apoasă de albastru de metilen de $5 \cdot 10^{-4}$ M și determinarea ulterioară a concentrației substanțelor humice după diferența absorbției luminii dintre soluțiile albastrului de metilen și asociatului albastrului de metilen cu substanțele humice la lungimea de undă de 609...611 nm.

Avantajele procedurii: din reziduul uscat obținut din apa naturală cu ajutorul metanolului se extrag substanțele humice solubile în apă, impuritățile care interferează rămân în reziduul solid. Extractul metanolic se supune evaporării până la substanță uscată, la care ulterior s-a adăugat soluție apoasă de albastru de metilen. În acest fel putem determina substanțele humice solubile în apă nu numai în apă, dar și în orice alte roci solide, fără a le supune extragerii preliminară prin metoda clasică.

Invenția se explică cu ajutorul fig. 1-9, care reprezintă:

– fig. 1, spectrul UV-Vis al substanțelor humice în soluție de 0,5% NaOH, preparată conform [1], $l = 1$ mm;

– fig. 2, spectrul IR al substanțelor uscate extrase cu cloroform din reziduul uscat al apei din Hâncești (peliculă pe cuva de KBr);

– fig. 3, spectrele UV-Vis al albastrului de metilen 0,0005 M (1) și al amestecului substanțelor uscate extrase cu cloroform și albastru de metilen (2);

– fig. 4, spectrul IR al reziduului uscat al apei (fântână din Hâncești) după extracția din el a substanțelor humice;

– fig. 5, spectrul IR al substanțelor uscate ale extractului metanolic, obținut din reziduul uscat al apei;

– fig. 6, spectrul IR al reziduului uscat obținut din extractul apos al bentonitei din Lărguța;

– fig. 7, spectrul IR al substanțelor uscate ale extractului metanolic al bentonitei din Lărguța;

– fig. 8, spectrele UV-Vis al soluției apoase de albastru de metilen 0,0005 M (1) și al asociatului albastrului de metilen cu substanțele humice dizolvate în apă (2);

– fig. 9, spectrele UV-Vis al soluției apoase de albastru de metilen 0,0005 M (1) și al asociatului albastrului de metilen cu substanțele uscate ale extractului metanolic al bentonitei din Lărguța (2).

S-a studiat interacțiunea cu albastrul de metilen a substanțelor organice extrase cu cloroform din reziduul uscat al apei naturale din Hâncești. Substanțele organice dizolvate în apa naturală sunt diferite. În afară de substanțele humice, în aceste substanțe organice se mai conține o grupă de compuși, care nu interacționează cu albastru de metilen. Substanțele extrase cu cloroform sunt esteri polimerici ai acizilor grași, care se formează la descompunerea organismelor, care nu conțin lignină (fig. 2).

La aceleași condiții recomandate prin metoda respectivă s-a măsurat absorbția la $\lambda = 609...611$ nm a reziduului uscat de cloroform, la care s-au adăugat 2 ml soluție de $5 \cdot 10^{-4}$ M albastru de metilen. În paralel s-a înregistrat și absorbția soluției inițiale de albastru de metilen. Din fig. 3 se observă că A nu suferă nicio schimbare (asociat nu s-a format). O mică creștere ΔA (aproximativ 1%) se observă în intervalul de precizie (2%) a metodei fotometrice de analiză. Acest experiment confirmă caracterul specific al colorantului albastru de metilen față de substanțele humice.

Astfel, substanțele organice dizolvate (alte substanțe organice în afară de cele humice) în apele naturale nu afectează rezultatul determinării substanțelor humice cu albastru de metilen.

Din componenta minerală a reziduului solid al apei investigate cu albastru de metilen interacționează în principal SiO_2 , formând un precipitat, care afectează rezultatul analizei. De aceea, la analiza apelor naturale este recomandabil de separat substanțele, care interferează. Așa cum s-a arătat mai sus, aceasta se poate realiza prin extracția substanțelor humice din reziduul uscat al apei cu metanol. În acest caz, în soluție nu trec nici CaCO_3 și nici SiO_2 .

În fig. 4 este reprezentat spectrul IR al reziduului uscat al apei (fântână din Hâncești), în fig. 5 – spectrul IR al substanțelor uscate ale extractului metanolic, obținut

din reziduul uscat al apei. In spectrul IR al reziduului uscat se observă benzile intensive $\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-}) = 1437 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{CO}_3^{2-}) = 865 \text{ cm}^{-1}$ și $\nu(\text{SiO}_2) = 1111 \text{ cm}^{-1}$ (fig. 4.). In spectrele substanțelor solide ale extractului metanolic aceste benzi sunt absente (fig. 5).

In fig. 6 este reprezentat spectrul IR al reziduului uscat obținut din extractul apos al bentonitei din Lărguța, în fig. 7 – spectrul IR al substanțelor uscate ale extractului metanolic al bentonitei din Lărguța. In spectrul reziduului uscat al extractului apos intensitatea benzii $\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-}) = 1412 \text{ cm}^{-1}$ în comparație cu banda $\nu(\text{SiO}_2) = 1023 \text{ cm}^{-1}$ crește semnificativ. Din aceasta rezultă că din bentonită cu apa se extrage mai mult CaCO_3 în comparație cu SiO_2 .

In spectrul extractului metanolic aceste benzi lipsesc. Benzile intensive $\nu(\text{CH}) = 2955, 2921, 2851 \text{ cm}^{-1}$ indică la natura organică a substanțelor uscate ale extractului metanolic.

Astfel, din pregătirea în multe etape a probelor pentru determinarea spectrofotometrică prin această metodă, doar două operații necesită o măsurare exactă:

– din masa exactă "g" a reziduului uscat al apei sau a rocii solide cu metanol se extrag substanțele solide;

– la substanța uscată a extractului metanolic se adaugă un volum exact de soluție de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de albastru de metilen.

Procedeul propus permite de a majora sensibilitatea analizei cel puțin cu un ordin. Astfel, în cea mai apropiată soluție la apă se adaugă albastru de toluidină și se măsoară absorbția la $\lambda = 630 \text{ nm}$, $l = 10 \text{ mm}$. In procedeul propus in extractul metanolic substanțele humice se concentrează până la 500 ori, ceea ce permite majorarea sensibilității analizei fotometrice cu $l = 1 \text{ mm}$, în comparație cu cea mai apropiată soluție, de cel puțin 50 ori.

Etapele procedurii:

1. La o probă exactă de 300...500 mg de reziduu uscat al apei sau mineral s-au turnat 10...15 ml metanol. La $t = 60...70^\circ\text{C}$, în prezența răcitorului cu reflux, substanțele humice solubile în apă se extrag timp de o oră.

2. După răcire extractul - faza lichidă este separată de substanțele nedizolvate ale fazei solide prin decantare. Faza solidă se spală cu 5...10 ml de metanol. Fiecare fază se separă prin decantare și se amestecă ambele faze lichide.

3. Acest amestec se evaporă într-un pahar până la substanța uscată la $60...70^\circ\text{C}$.

În paharul cu substanțe uscate se toarnă 2 ml soluție apoasă de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ de albastru de metilen. După 2 ore cu amestecare periodică (de 3...4 ori) substanțele humice sunt legate complet în asociatul "substanțe humice-albastru de metilen".

4. Analiza fotometrică se efectuează la $\lambda = 609...611 \text{ nm}$, grosimea stratului absorbant $l = 1 \text{ mm}$, în comparație cu apa. Cantitatea de substanțe humice în probele analizate se calculează după diferența absorbției în maximul $\lambda = 609...611 \text{ nm}$ între soluția de albastru de metilen și cea a asociatului "substanțe humice-albastru de metilen", conform formulei:

$$C_{\text{SH}} = \frac{\Delta A \cdot V \cdot P}{K \cdot g}, \text{mg/l},$$

unde $K = 9,4 \text{ ml} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{mm}^{-1}$;

P – cantitatea de reziduu uscat în apă, mg/l;

g - greutatea probei pentru analiză, mg;

V - volumul de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ albastru de metilen turnat peste substanța uscată, ml;

ΔA - diferența dintre absorbția soluției de $5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ albastru de metilen și absorbția asociatului "substanțe humice-albastru de metilen".

Exemple de realizare a invenției

Exemplul 1. Determinarea substanțelor humice solubile în apă din reziduul uscat al apei de fântână de la Hâncești.

Peste 341 mg de reziduu uscat al apei se toarnă 15 ml de metanol și substanțele humice se extrag timp de o oră la $60...70^\circ\text{C}$ în prezența răcitorului cu reflux. Extractul răcit (faza lichidă) se separă de partea insolubilă (faza solidă) prin decantare. Faza solidă se spală cu 5 ml de metanol și faza lichidă obținută în urma spălării se combină cu extractul metanolic primar. Fazele lichide combinate se evaporă la $60...70^\circ\text{C}$ până la

substanțe uscate. La substanțele uscate obținute se adaugă 2 ml soluție apoasă de albastru de metilen de $5 \cdot 10^{-4}$ M. După 2 ore cu amestecare periodică (de 3...4 ori) se măsoară absorbția la $\lambda = 609...611$ nm, grosimea stratului de absorbție $l = 1$ mm, a asociatului format "substanțe humice-albastru de metilen" și a albastrului de metilen de $5 \cdot 10^{-4}$ M (fig. 8).

Concentrația substanțelor humice în apa analizată este $C_{SH} = 0,267$ mg/l.

Exemplul 2. Determinarea substanțelor humice solubile în apă în bentonită din cariera Lărguța.

La 500 mg de bentonită se adaugă 15 ml de metanol și substanțele humice se extrag timp de o oră la $t = 60...70^{\circ}\text{C}$. Extractul răcit (faza lichidă) se separă de partea solidă prin decantare. Faza solidă se spală cu 5 ml metanol. Faza lichidă obținută în urma spălării se combină cu extractul metanolic primar. Fazele lichide combinate se evaporă la $60...70^{\circ}\text{C}$ până la substanțe uscate. La substanțele uscate obținute se adaugă 2 ml soluție apoasă de albastru de metilen de $5 \cdot 10^{-4}$ M. După 2 ore cu amestecare periodică se măsoară absorbția la $\lambda = 609...611$ nm, grosimea stratului de absorbție $l = 1$ mm, a soluției asociatului format "substanțe humice-albastru de metilen" și a albastrului de metilen de $5 \cdot 10^{-4}$ M (fig. 9).

Concentrația substanțelor humice în proba solidă analizată este $C_{SH} = 0,125$ mg/l.

(56) Referințe bibliografice citate în descriere:

1. Семенов А., Ивлева И., Дацко В. Современные методы анализа природных вод. Москва, АН СССР, 1962, p. 102-103
2. Guo-Ping Sheng, Meng-Lin Zhang, Han-Qing Yu. A rapid quantitative method for humic substances determination in natural waters. Analytica Chimica Acta, vol.592, 2007, p. 162-167

(57) Revendicări:

Procedeu de determinare a substanțelor humice solubile în apă din apele naturale și din rocile solide, care include extracția cu metanol a substanțelor humice din reziduuł uscat al apei sau din rocile solide la temperatura de $60...70^{\circ}\text{C}$ timp de 1 oră, separarea extractului metanolic răcit de faza solidă prin decantare, spălarea fazei solide cu metanol, amestecarea fazei lichide obținute în urma spălării cu extractul metanolic primar, evaporarea amestecului obținut până la substanță uscată, adăugarea la substanța uscată a unui volum exact de soluție apoasă de albastru de metilen de $5 \cdot 10^{-4}$ M și determinarea ulterioară a concentrației substanțelor humice după diferența absorbției luminii dintre soluțiile albastrului de metilen și asociatului albastrului de metilen cu substanțele humice la lungimea de undă de $609...611$ nm.

Șef secție: IUSTIN Viorel

Examinator: LEVIȚCHI Svetlana

Redactor: CANȚER Svetlana

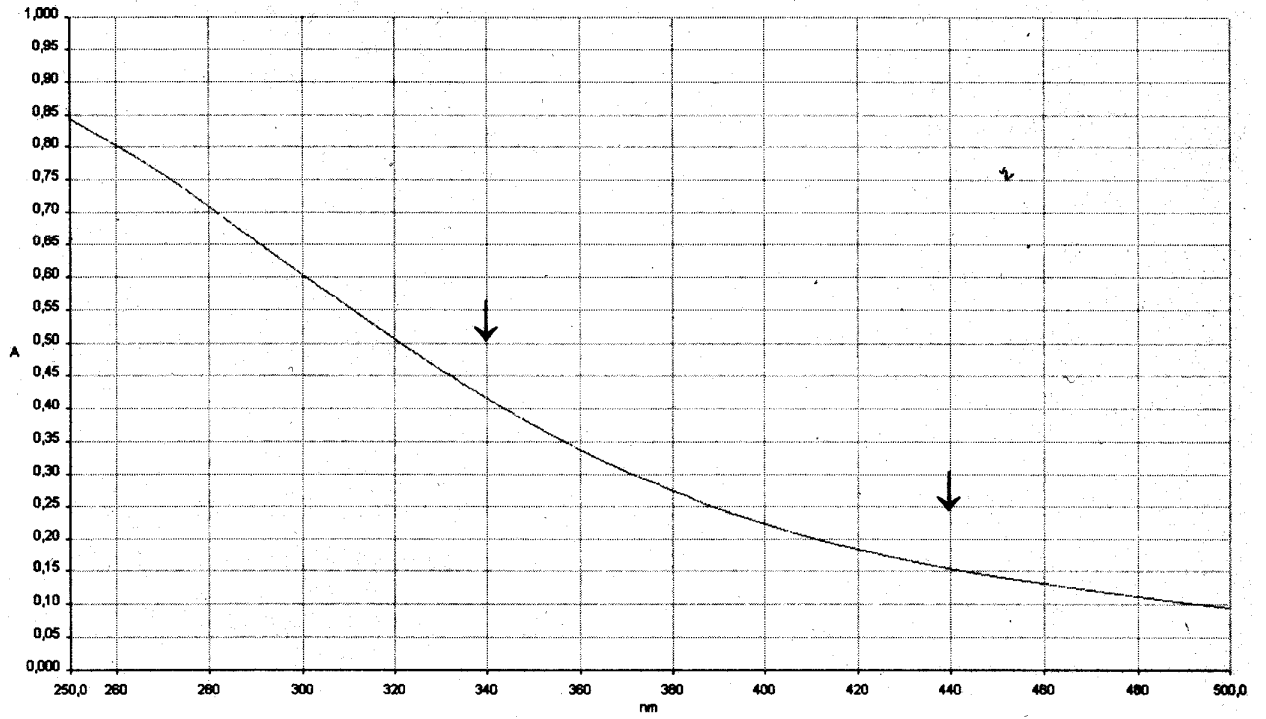


Fig. 1

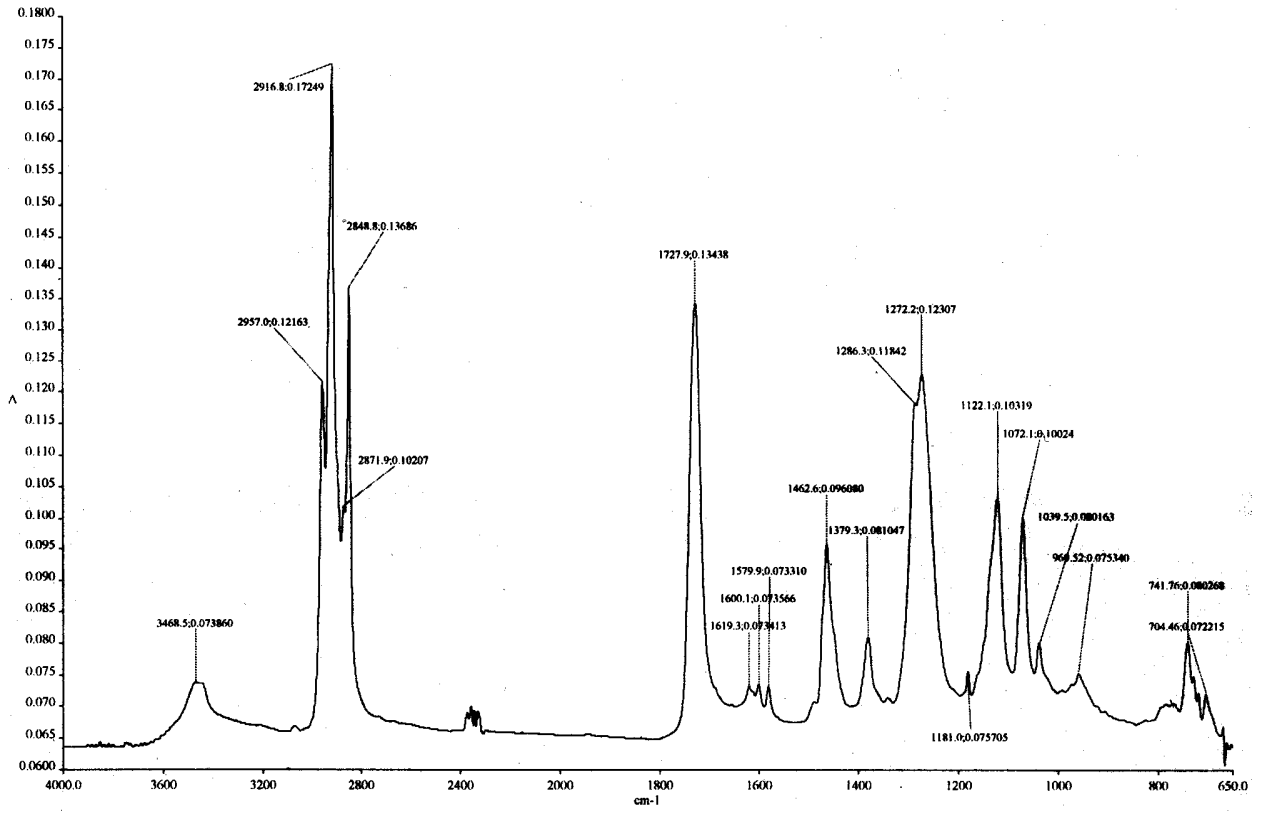


Fig. 2

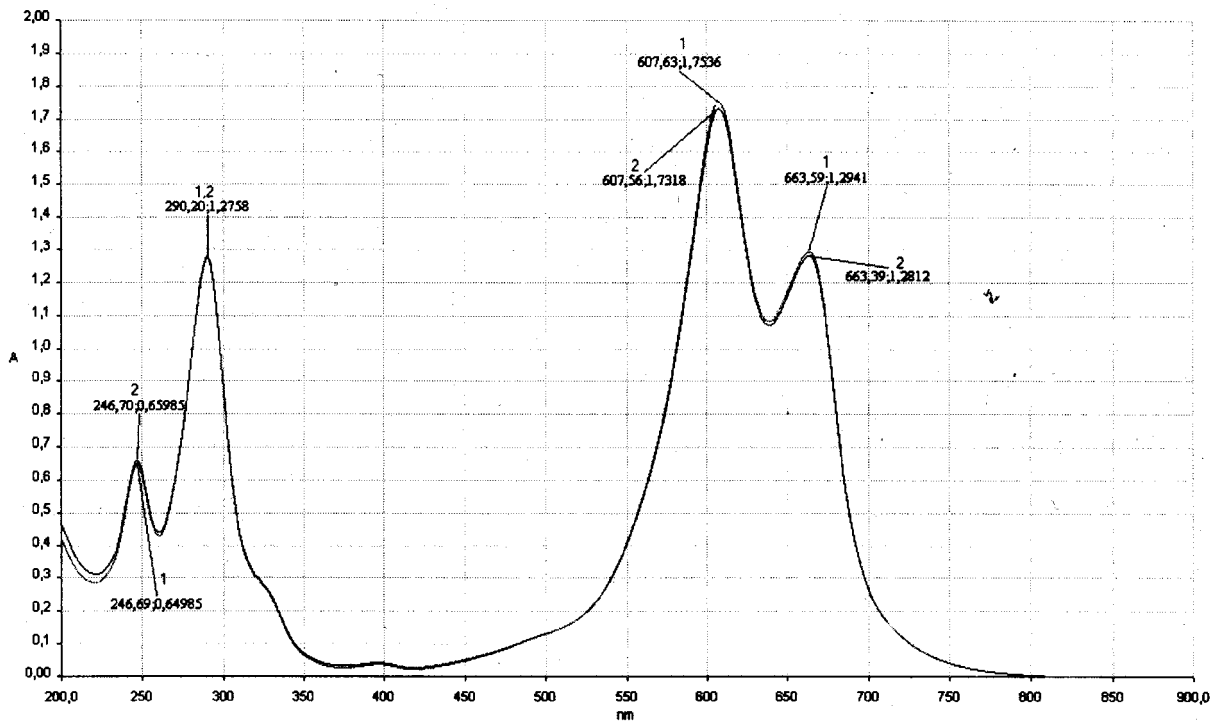


Fig. 3

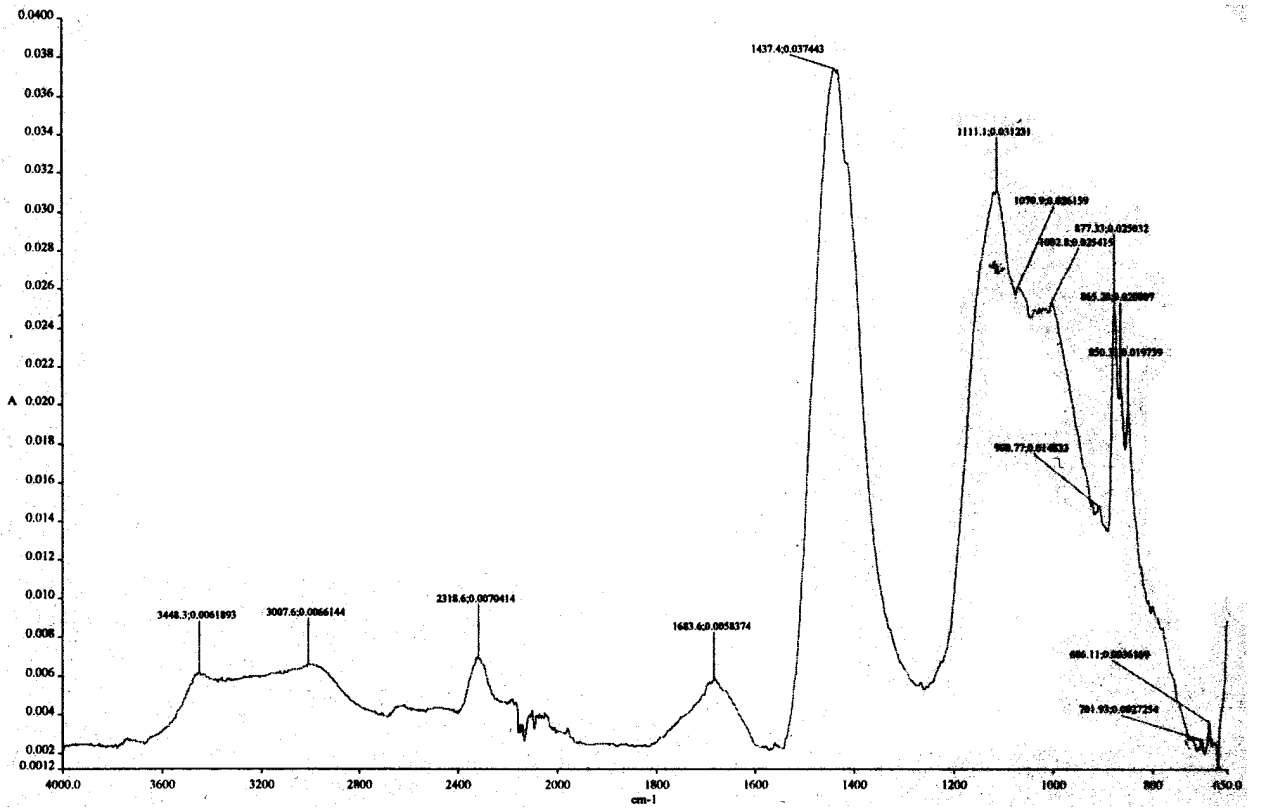


Fig. 4

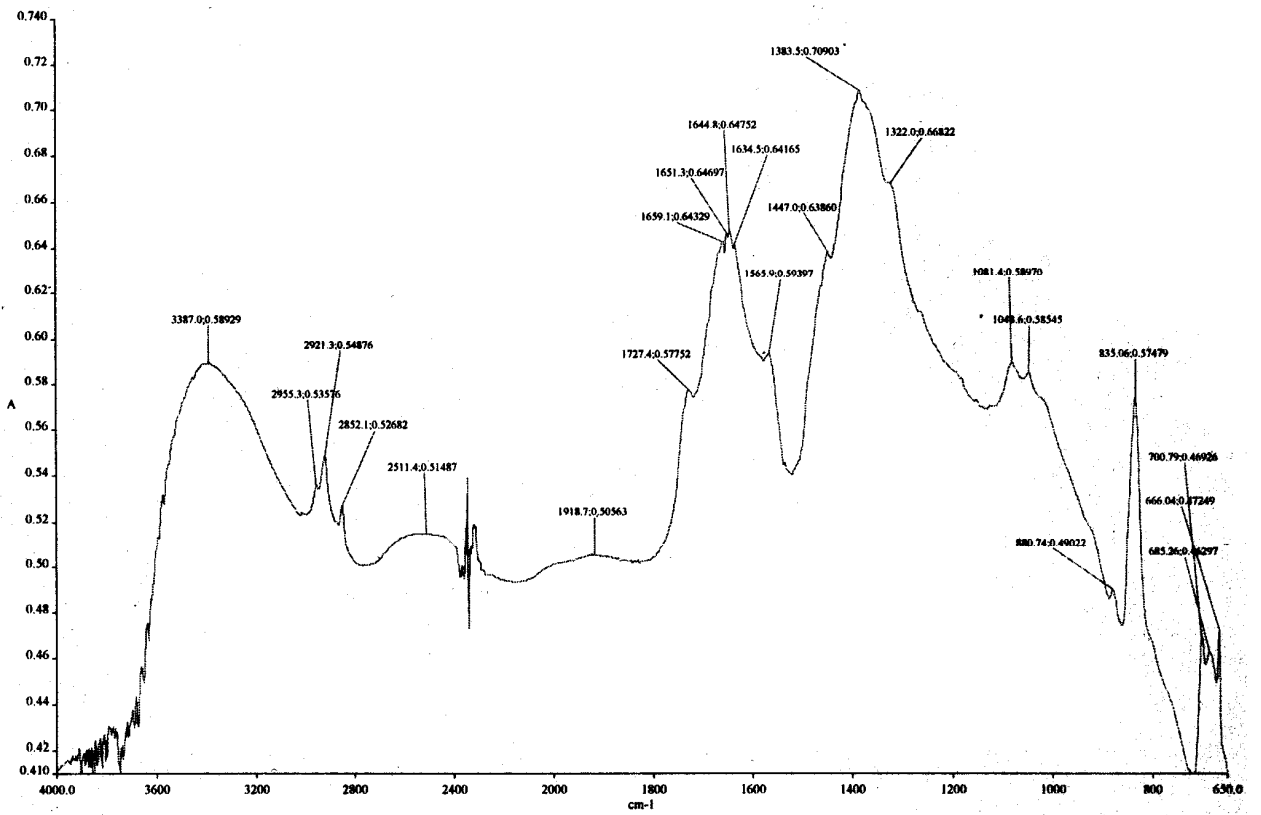


Fig. 5

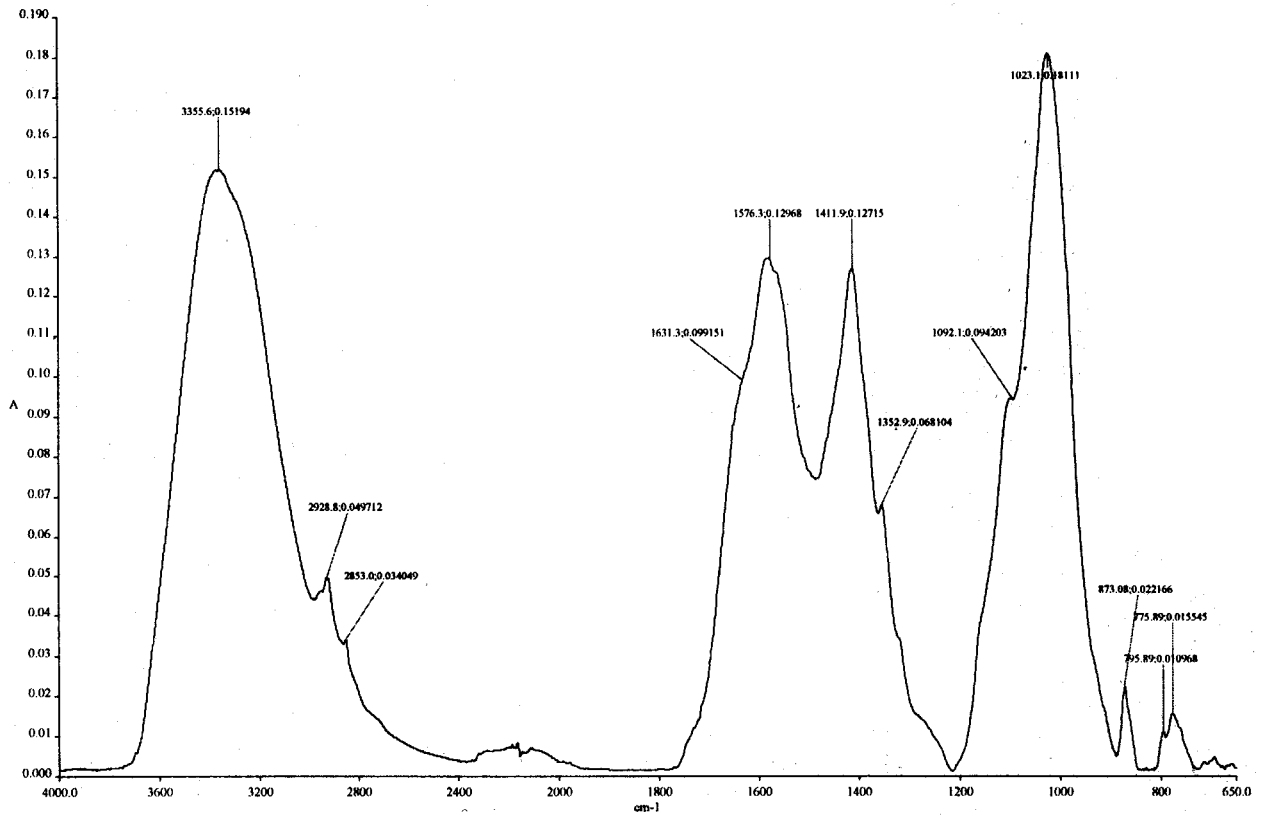


Fig. 6

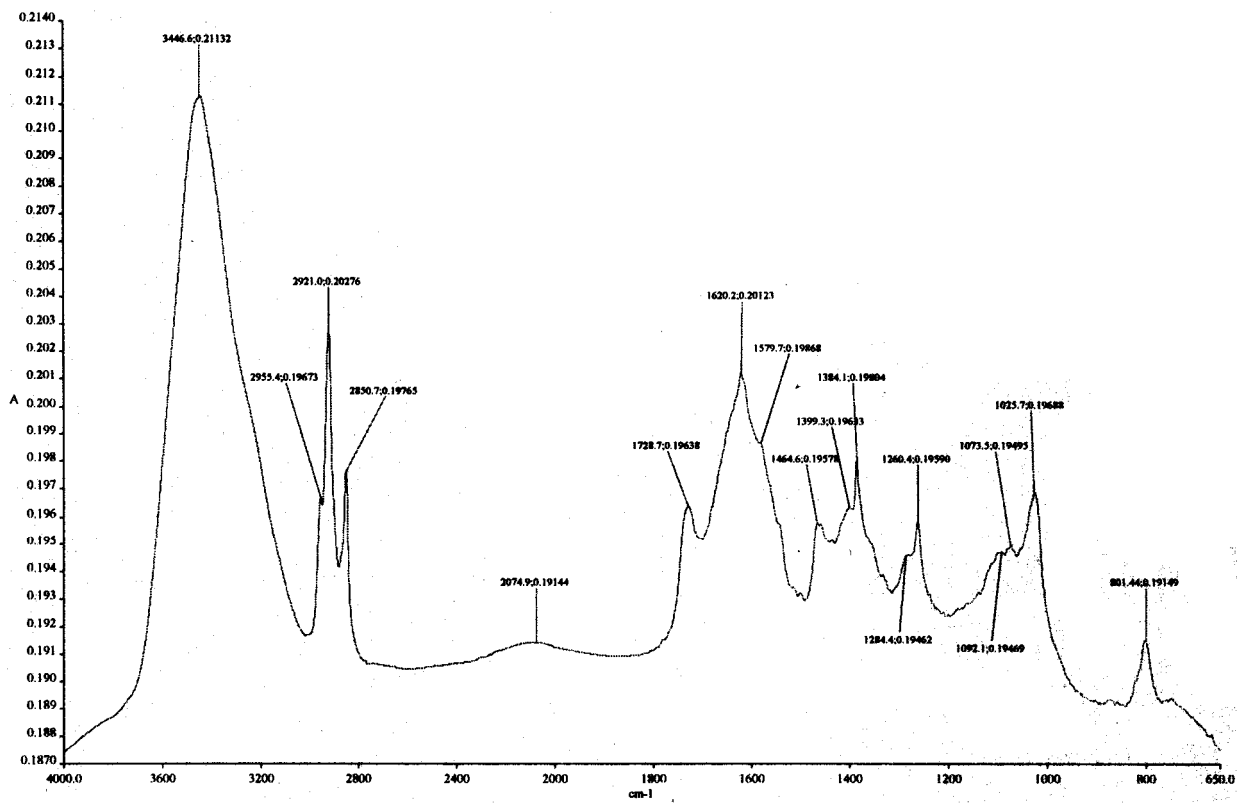


Fig. 7

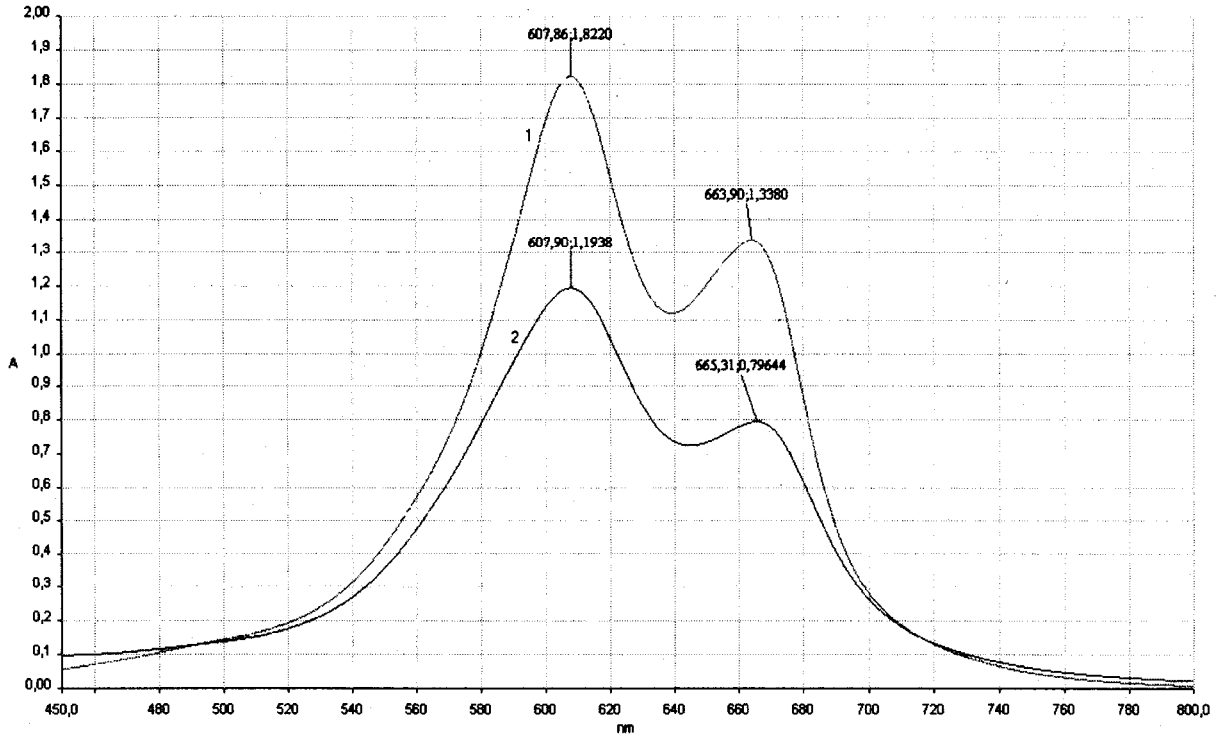


Fig. 8

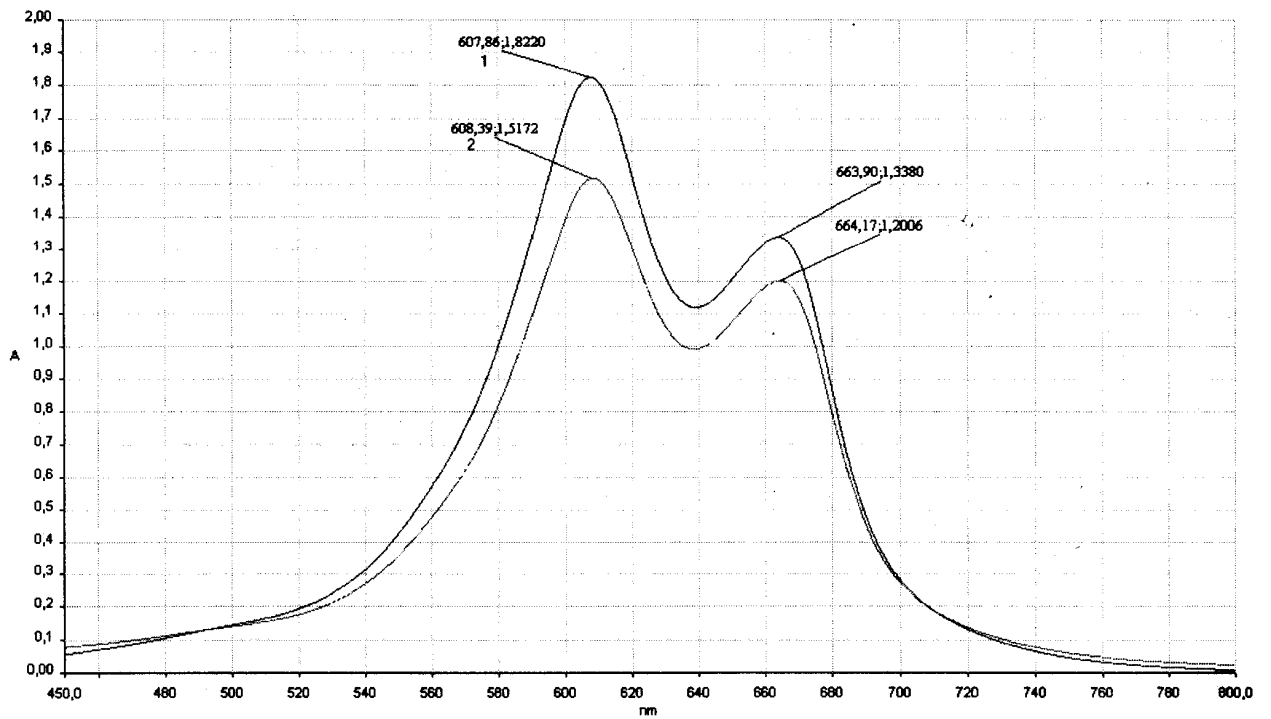


Fig. 9