MD 4305 C1 2015.04.30

# REPUBLICA MOLDOVA

(19) Agenţia de Stat
pentru Proprietatea Intelectuală

(11) **4305** (13) **C1**

(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 INVENŢIE

| | |
|---|---|
| **(21) Nr. depozit:** a 2013 0018<br>**(22) Data depozit:** 2013.04.02 | **(45) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:**<br>2014.09.30, BOPI nr. 9/2014 |

**(71) Solicitant:** INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A MOLDOVEI, MD

**(72) Inventatori:** ŞEPELI Diana, MD; RUSU Maria, MD; FILIPPOV Mihail, MD; LUPAŞCU Tudor, MD

**(73) Titular:** INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A MOLDOVEI, MD

### (54) Procedeu de determinare a substanţelor humice solubile în apă din apele naturale şi din rocile solide

**(57) Rezumat:**

1

Invenţia se referă la chimia analitică, şi anume la un procedeu de determinare a substanţelor humice solubile în apă din apele naturale şi din rocile solide.

Procedeul, conform invenţiei, include extracţia cu metanol a substanţelor 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 obţinute în urma spălării cu extractul metanolic primar, evaporarea amestecului obţinut până la

2

substanţă uscată, adăugarea la substanţa uscată a unui volum exact de soluţie apoasă de albastru de metilen. Concentraţia substanţelor humice se determină după diferenţa absorbţiei luminii dintre soluţiile albastrului de metilen şi asociatului albastrului de metilen cu substanţele humice la lungimea de undă de 609…611 nm.

Revendicări: 1

Figuri: 9

MD 4305 C1 2015.04.30

## (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 iquid phase obtained as a result of washing with primary methanol extract, evaporation of

2

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

2

экстрактом, упаривание полученной смеси 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:**

Invenţia se referă la chimia analitică, şi anume la un procedeu de determinare a substanţelor humice solubile în apă din apele naturale şi din rocile solide.

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

Fracţiile solubile în apă ale substanţelor humice nimeresc în apele naturale. Calitatea apei utilizate în industria alimentară depinde de conţinutul de substanţe humice în ea. De aceea, controlul conţinutului lor în apele naturale folosite în industria alimentară are un rol foarte important.

Este cunoscută metoda spectrofotometrică de determinare cantitativă a substanţelor humice prin spectrofotometria directă a apei. Metoda include măsurarea absorbţiei luminii in diapazonul spectral de 340…440 nm a extractului de reziduu uscat obţinut din apă [1].

Metoda propusă are cel puţin două dezavantaje:

– complexitatea şi durata de timp mare pentru extragerea substanţelor humice din reziduul uscat obţinut dintr-un volum exact de apă;

– datorită faptului că în intervalul spectral 300...500 nm substanţele humice nu posedă un maxim de absorbţie, nu sunt excluse nişte erori din cauza apariţiei în soluţie a unor compuşi, care în acest diapazon spectral au un spectru continuu (fig. 1, spectrul UV-Vis al substanţelor humice în soluţie de 0,5% NaOH, preparată conform [1], $l$ = 1 mm).

În calitate de cea mai apropiată soluţie serveşte metoda de determinare a substanţelor humice cu un colorant bazic, în special cu albastru de toluidină (AT). Metoda se bazează pe formarea asociaţilor "substanţe humice-albastru de toluidină". Ca rezultat al aplicării acesteia se înregistrează o micşorare a absorbţiei luminii la maximul benzii de 630 nm a AT. Diferenţa absorbţiei luminii dintre soluţia iniţială de AT şi soluţia cu adaos de substanţe humice este proporţională cu cantitatea de substanţe humice ce se conţine în apă [2].

Dezavantajele metodei:

– măsurarea absorbţiei AT la maximul $\lambda$ = 630 nm se efectuează în cuve cu grosimea stratului de absorbţie $l$ = 10 mm. Pentru a nu depăşi valoarea măsurată A>2,0, autorii folosesc o soluţie de albastru de toluidină cu concentraţia de $1,5 \times 10^{-4}$ M. Chiar şi atunci când conţinutul de substanţe humice din apă este mai mare de 40 mg/l, dependenţa liniară $\Delta A$ de concentraţia albastrului de toluidină nu este respectată din cauza concentraţiei mici (prin urmare, insuficiente) a albastrului de toluidină. Deci, în soluţie rămân substanţe humice nelegate în asociatul "substanţe humice-albastru de toluidină";

– asupra rezultatului determinării substanţelor humice din apă influenţează prezenţa în apă a cationilor de $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{3+}$, a polizaharidelor şi 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 conţin $CaCO_3$ şi $SiO_2$ - influenţa acestora asupra rezultatelor analizei nu este studiată. Cu toate acestea, prezenţa lor în apă are un efect semnificativ asupra rezultatelor analizei. În special influenţează asupra rezultatelor $SiO_2$, care este capabil de a forma un complex insolubil cu albastru de toluidină şi de metilen;

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

Problema pe care o rezolvă invenţia propusă constă în excluderea extracţiei în multe etape (mai multe zile) a substanţelor humice din reziduul uscat al apei naturale, în efectuarea extracţiei rapide şi eficiente a substanţelor humice cu ajutorul metanolului. În acest caz în extractul de metanol nu trec sărurile anorganice, polizaharidele şi polipeptidele, care interferează.

Problema se rezolvă prin aceea că procedeul de determinare a substanţelor humice solubile în apă din apele naturale şi din rocile solide include extracţia cu metanol a substanţelor humice din reziduul 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 obţinute în urma spălării cu extractul metanolic primar, evaporarea amestecului obţinut până la substanţă uscată, adăugarea la substanţa uscată a unui volum exact de soluţie apoasă de albastru de metilen

de $5 \cdot 10^{-4}$ M şi determinarea ulterioară a concentraţiei substanţelor humice după diferenţa absorbţiei luminii dintre soluţiile albastrului de metilen şi asociatului albastrului de metilen cu substanţele humice la lungimea de undă de 609…611 nm.

Avantajele procedeului: din reziduul uscat obţinut din apa naturală cu ajutorul metanolului se extrag substanţele humice solubile în apă, impurităţile care interferează rămân în reziduul solid. Extractul metanolic se supune evaporării până la substanţă uscată, la care ulterior s-a adăugat soluţie apoasă de albastru de metilen. În acest fel putem determina substanţele humice solubile în apă nu numai în apă, dar şi în orice alte roci solide, fără a le supune extragerii preliminare prin metoda clasică.

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

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

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

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

– fig. 4, spectrul IR al reziduului uscat al apei (fântână din Hânceşti) după extracţia din el a substanţelor humice;

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

– fig. 6, spectrul IR al reziduului uscat obţinut din extractul apos al bentonitei din Lărguţa;

– fig. 7, spectrul IR al substanţelor uscate ale extractului metanolic al bentonitei din Lărguţa;

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

– fig. 9, spectrele UV-Vis al soluţiei apoase de albastru de metilen 0,0005 M (1) şi al asociatului albastrului de metilen cu substanţele uscate ale extractului metanolic al bentonitei din Lărguţa (2).

S-a studiat interacţiunea cu albastrul de metilen a substanţelor organice extrase cu cloroform din reziduul uscat al apei naturale din Hânceşti. Substanţele organice dizolvate in apa naturală sunt diferite. În afară de substanţele humice, în aceste substanţe organice se mai conţine o grupă de compuşi, care nu interacţionează cu albastru de metilen. Substanţele extrase cu cloroform sunt esteri polimerici ai acizilor graşi, care se formează la descompunerea organismelor, care nu conţin lignină (fig. 2).

La aceleaşi condiţii recomandate prin metoda respectivă s-a măsurat absorbţia la $\lambda$ = 609...611 nm a reziduului uscat de cloroform, la care s-au adăugat 2 ml soluţie de $5 \cdot 10^{-4}$ M albastru de metilen. In paralel s-a înregistrat şi absorbţia soluţiei iniţiale de albastru de metilen. Din fig. 3 se observă că A nu suferă nicio schimbare (asociat nu s-a format). O mică creştere $\Delta A$ (aproximativ 1%) se observă în intervalul de precizie (2%) a metodei fotometrice de analiză. Acest experiment confirmă caracterul specific al colorantului albastru de metilen faţă de substanţele humice.

Astfel, substanţele organice dizolvate (alte substanţe organice în afară de cele humice) in apele naturale nu afectează rezultatul determinării substanţelor humice cu albastru de metilen.

Din componenta minerală a reziduului solid al apei investigate cu albastru de metilen interacţionează în principal $SiO_2$, formând un precipitat, care afectează rezultatul analizei. De aceea, la analiza apelor naturale este recomandabil de separat substanţele, care interferează. Aşa cum s-a arătat mai sus, aceasta se poate realiza prin extracţia substanţelor humice din reziduul uscat al apei cu metanol. În acest caz, în soluţie nu trec nici $CaCO_3$ şi nici $SiO_2$.

În fig. 4 este reprezentat spectrul IR al reziduului uscat al apei (fântână din Hânceşti), în fig. 5 – spectrul IR al substanţelor uscate ale extractului metanolic, obţinut din reziduul uscat al apei. In spectrul IR al reziduului uscat se observă benzile intensive $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ = 1437 $cm^{-1}$, $\nu_s(CO_3^{2-})$ = 865 $cm^{-1}$ şi $\nu(SiO_2)$ = 1111 $cm^{-1}$ (fig. 4.). În spectrele substanţelor solide ale extractului metanolic aceste benzi sunt absente (fig. 5).

In fig. 6 este reprezentat spectrul IR al reziduului uscat obţinut din extractul apos al bentonitei din Lărguţa, în fig. 7 – spectrul IR al substanţelor uscate ale extractului

metanolic al bentonitei din Lărguța. In spectrul reziduului uscat al extractului apos intensitatea benzii $\nu_{as}(CO_3^{2-})$ = 1412 $cm^{-1}$ în comparație cu banda $\nu(SiO_2)$ = 1023 $cm^{-1}$ 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 $\nu$(CH) = 2955, 2921, 2851 $cm^{-1}$ 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 $5 \cdot 10^{-4}$ 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 şi se măsoară absorbția la $\lambda$ = 630 nm, $l$ = 10 mm. În procedeul propus în extractul metanolic substanțele humice se concentrează până la 500 ori, ceea ce permite majorarea sensibilității analizei fotometrice cu $l$ = 1 mm, în comparație cu cea mai apropiată soluție, de cel puțin 50 ori.

Etapele procedeului:

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°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 şi se amestecă ambele faze lichide.

3. Acest amestec se evaporă într-un pahar până la substanță uscată la 60...70°C.

În paharul cu substanțe uscate se toarnă 2 ml soluție apoasă de $5 \cdot 10^{-4}$ 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 nm, grosimea stratului absorbant $l$ = 1 mm, în comparație cu apa. Cantitatea de substanțe humice în probele analizate se calculează după diferența absorbției în maximul $\lambda$ = 609...611 nm între soluția de albastru de metilen şi cea a asociatului "substanțe humice-albastru de metilen", conform formulei:

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

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

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

g - greutatea probei pentru analiză, mg;

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

$\Delta$A - diferența dintre absorbția soluției de $5 \cdot 10^{-4}$ M albastru de metilen şi 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 Hânceşti.

Peste 341 mg de reziduu uscat al apei se toarnă 15 ml de metanol şi substanțele humice se extrag timp de o oră la 60...70°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 şi faza lichidă obținută în urma spălării se combină cu extractul metanolic primar. Fazele lichide combinate se evaporă la 60...70°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" şi 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 şi substanțele humice se extrag timp de o oră la t = 60...70°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°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" şi 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 in 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 şi din rocile solide, care include extracția cu metanol a substanțelor humice din reziduul 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 şi determinarea ulterioară a concentrației substanțelor humice după diferența absorbției luminii dintre soluțiile albastrului de metilen şi asociatului albastrului de metilen cu substanțele humice la lungimea de undă de 609…611 nm.

**Director Departament:** GUŞAN Ala

**Şef Secție:** IUSTIN Viorel

**Examinator:** LEVIȚCHI Svetlana

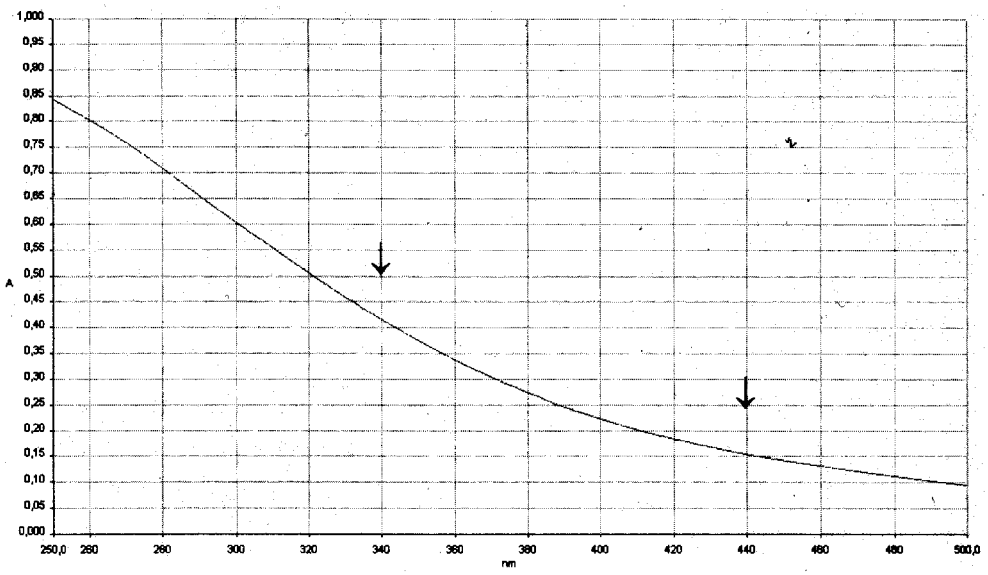

A
nm

Fig. 1

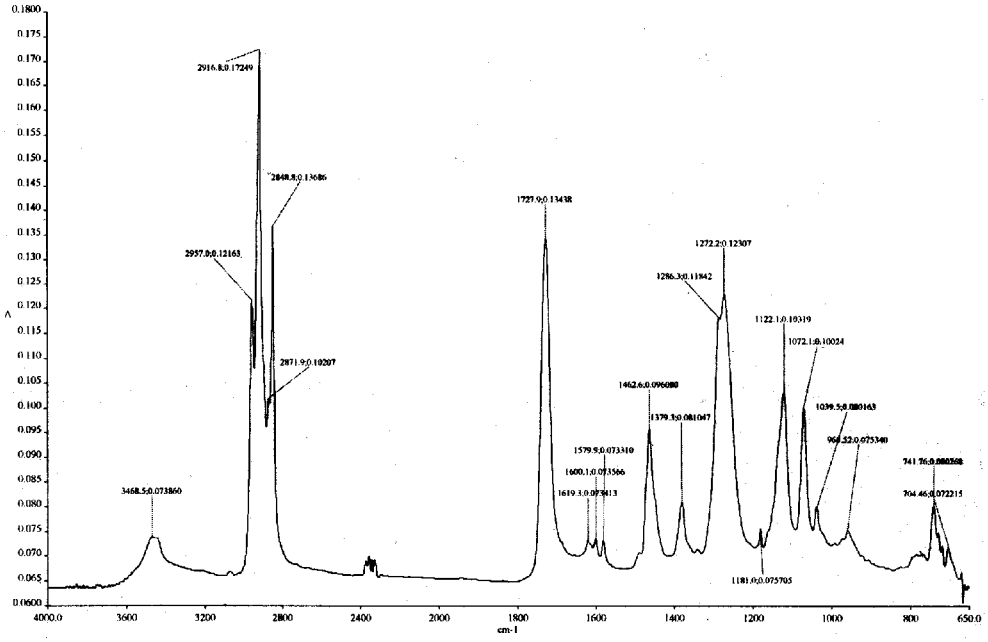

A
cm-1
2916.8;0.17249
2848.8;0.13686
2957.0;0.12163
2871.9;0.10207
3468.5;0.073860
1729.9;0.13438
1272.2;0.12307
1286.3;0.11842
1122.1;0.10319
1072.1;0.10024
1462.6;0.096080
1379.3;0.081047
1579.9;0.073310
1600.1;0.073566
1619.3;0.073413
1181.0;0.075705

Fig. 2

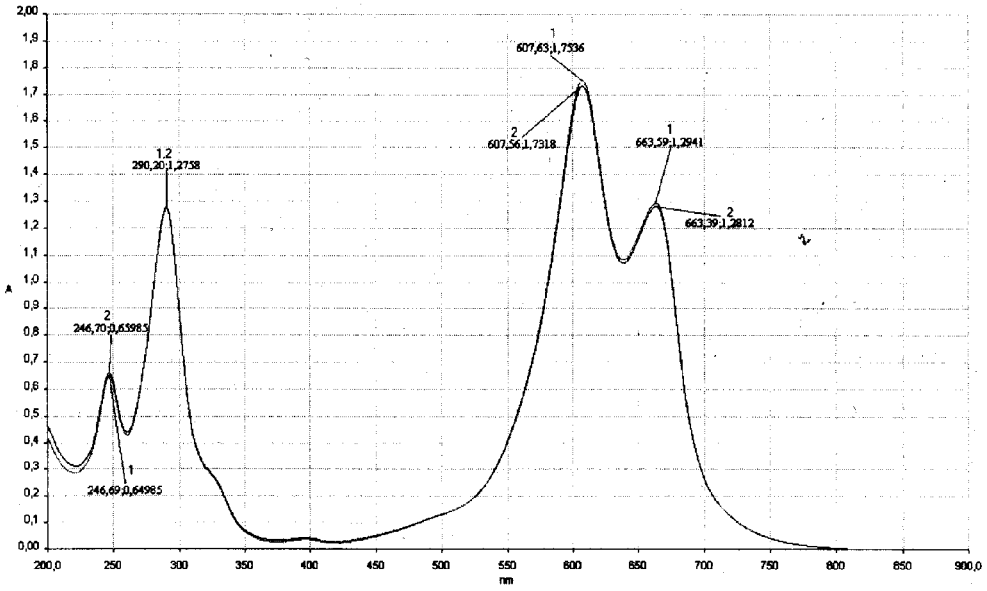

607,63;1,7536
607,56;1,7318
663,59;1,2941
663,39;1,2812
290,20;1,2758
246,70;0,65985
246,69;0,64985
nm

Fig. 3

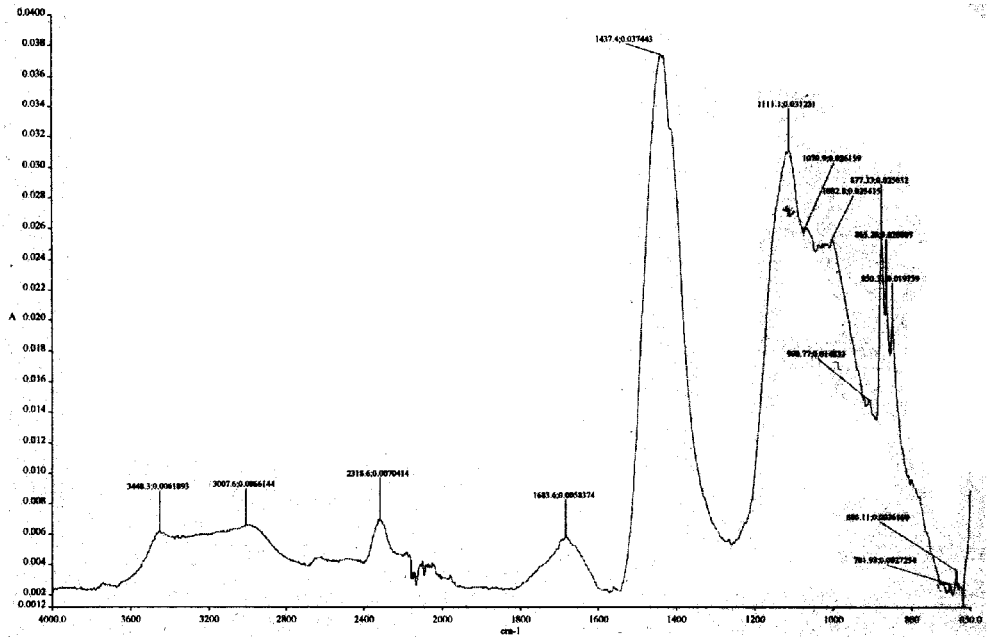

1437,4;0,037443
3448,3;0,0061895
3007,6;0,0866144
2318,6;0,0070414
1683,6;0,0053374
cm-1

Fig. 4

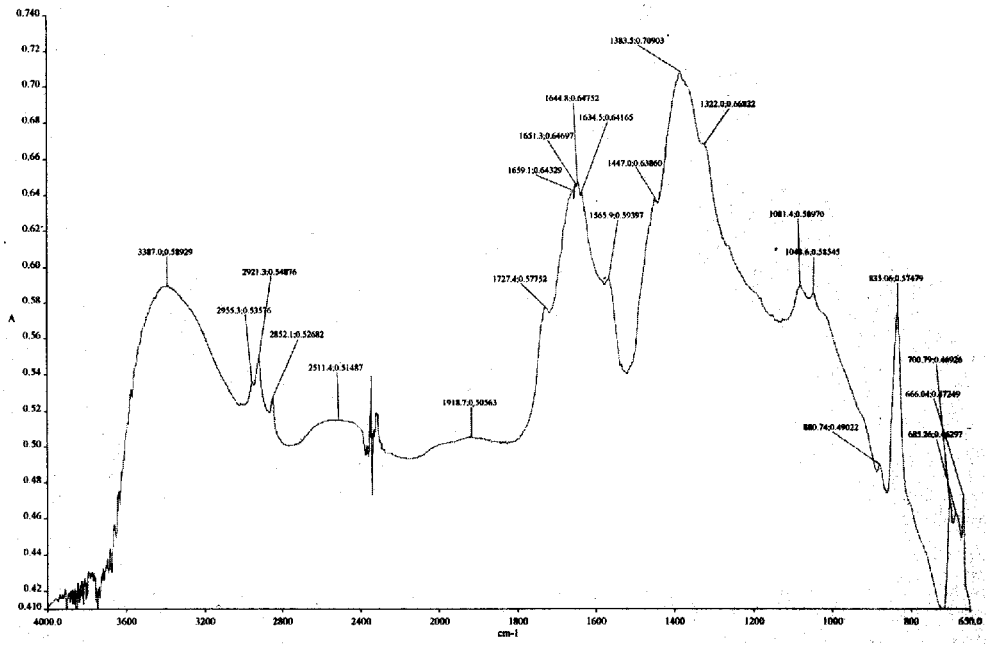

A
cm-1
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650.0
3387.0:0.58929
2921.3:0.54876
2955.3:0.53576
2852.1:0.52682
2511.4:0.51487
1918.7:0.50563
1727.4:0.57752
1659.1:0.64329
1651.3:0.64697
1644.8:0.64752
1634.5:0.64165
1565.9:0.59397
1447.0:0.63860
1383.5:0.70903
1322.0:0.66922
1081.4:0.58970
1048.6:0.58545
835.06:0.57479
700.79:0.46926
666.04:0.47249
685.36:0.46297
880.74:0.49022

Fig. 5

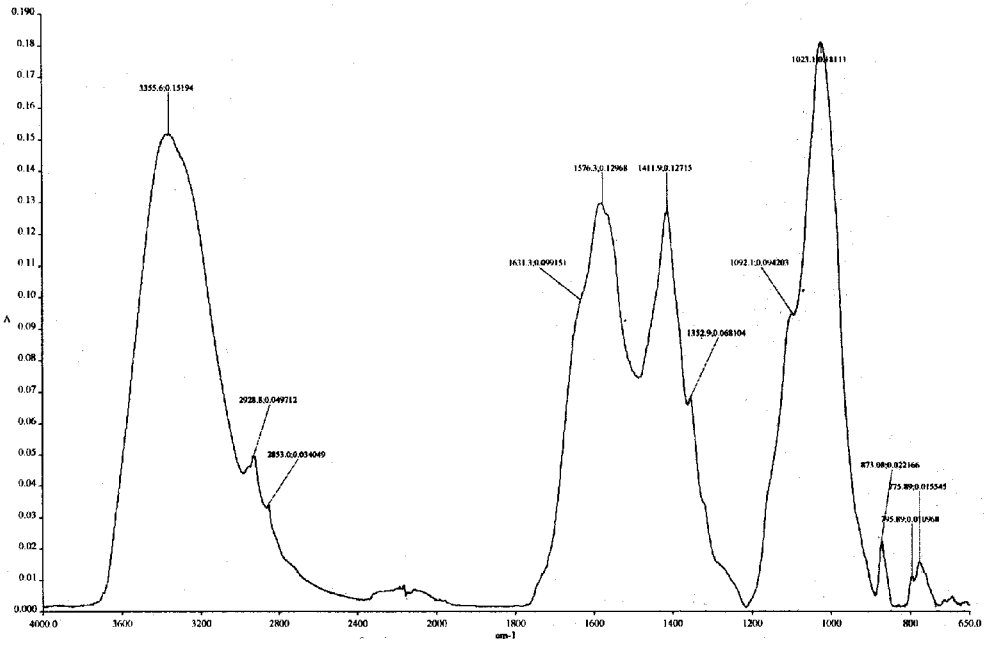

A
cm-1
4000.0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650.0
3355.6:0.15194
2928.8:0.049712
2853.0:0.034049
1631.3:0.099151
1576.3:0.12968
1411.9:0.12715
1352.9:0.068104
1092.1:0.042203
1023.1:0.081111
873.08:0.022166
775.89:0.015545
745.89:0.010968

Fig. 6

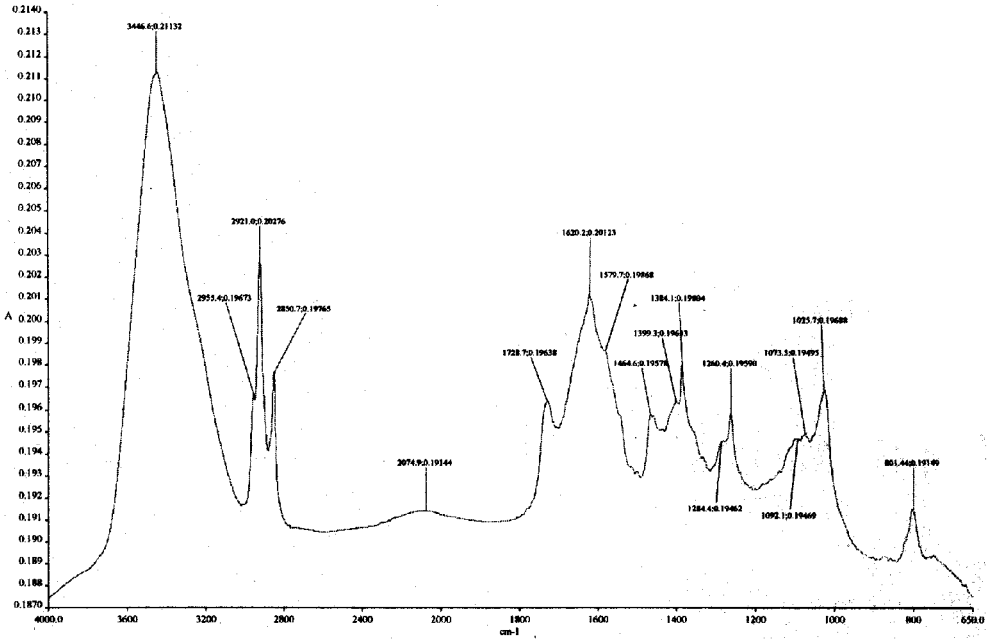

A
cm-1
4000,0
3600
3200
2800
2400
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800
650,0

Fig. 7

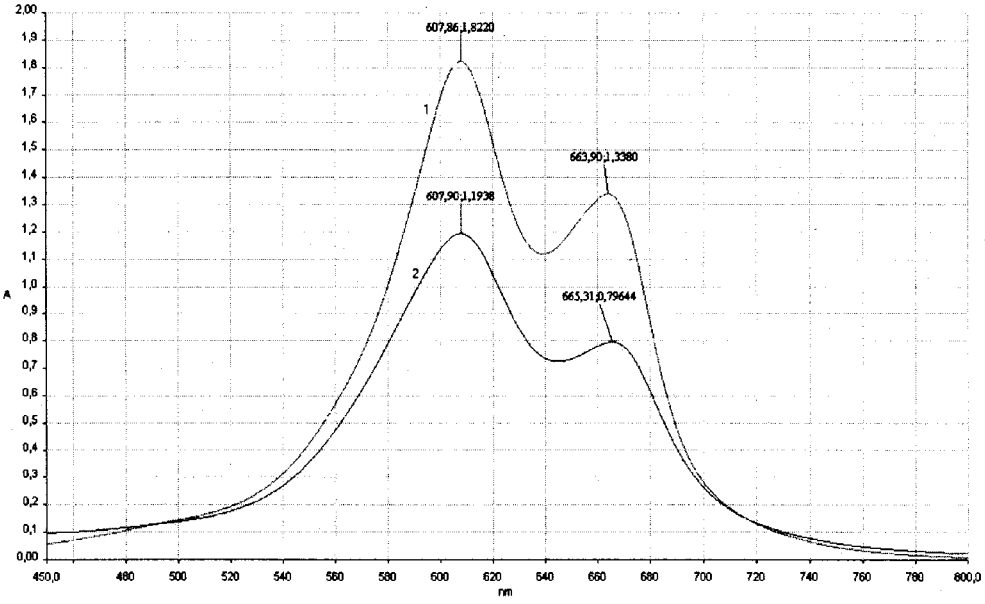

607,86;1,8220
663,90;1,3380
607,90;1,1938
665,31;0,79644
1
2
A
nm
450,0
480
500
520
540
560
580
600
620
640
660
680
700
720
740
760
780
800,0

Fig. 8

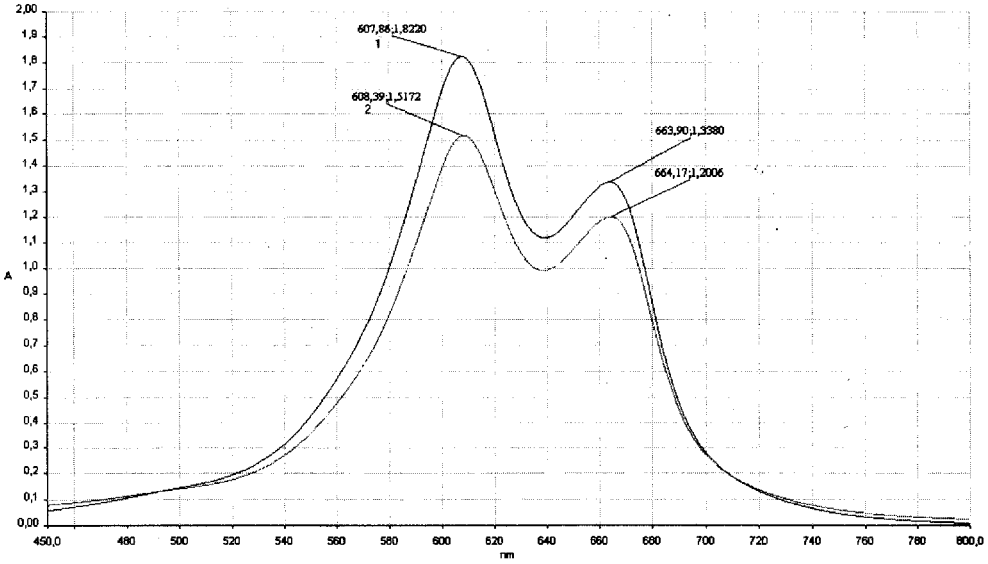



Fig. 9

AGENTIA DE STAT PENTRU PROPRIETATEA INTELECTUALA A REPUBLICII MOLDOVA

# RAPORT DE DOCUMENTARE

I. Datele de identificare a cererii

(21) Nr. depozit: a 2013 0018 (32) Data de prioritate recunoscută:

(22) Data depozit: 2013.04.02 Raport de documentare internațională: ☐ da

(71) Solicitant: **INSTITUTUL DE CHIMIE AL ACADEMIEI DE ŞTIINŢE A MOLDOVEI, MD**

(54) **Titlul**: **Procedeu de determinare a substanțelor humice solubile în apă din apele naturale şi din rocile solide**

II. Clasificarea obiectului invenției:

(51) **Int.Cl:** ***G01N 21/00*** (2006.01)***G01N 33/24*** (2006.01)
***G01N 21/78*** (2006.01) ***C09B 21/00*** (2006.01)
***G01N 33/18*** (2006.01)

III. Colecții şi Baze de date de brevete cercetate (denumirea, termeni caracteristici, ecuații de căutare reprezentative)

**MD - Intern « Documentare Invenții »** (inclusiv cereri nepublicate; trunchiere automată stanga/dreapta):

a) ***G01N 21/00 G01N 21/78 G01N 33/24 G01N 33/18 C09B 21/00***
b) termeni caracteristici în limba română: „substanțe humice", „extracție metanol", „analiza apei", „albastru metilen", colorant, fotocolorimetric

**"Worldwide" (Espacenet):**

a) ***G01N 21/00 G01N 21/78 G01N 33/24 G01N 33/18 C09B 21/00***
b) termeni caracteristici în limba engleză: «humic substances», «methanol extraction», «methylene blue», «methylthioninium chloride», «phenothiazine dyes», «water analysis», photocolorimetric

**EA, CIS (Eapatis), FIPS(RU), SU:**

a) ***G01N 21/00 G01N 21/78 G01N 33/24 G01N 33/18 C09B 21/00***
b) termeni caracteristici în limba rusă: «гуминовые вещества», «экстракция метанолом», «метиленовый голубой», «фенотиазиновый краситель», фотоколориметрический, «анализ воды»

IV. Baze de date şi colecții de literatură nonbrevet cercetate

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

V. Documente considerate a fi relevante

| Categoria* | Date de identificare ale documentelor citate si, unde este cazul, indicarea pasajelor pertinente | Numărul revendicării vizate |
|---|---|---|
| A, D | Семенов А., Ивлева И., Дацко В. Современные методы анализа природных вод. Москва, АН СССР, 1962, p. 102-103 | 1 |
| A, D, C | 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 | 1 |
| A | RU 2312343 C2 2007.12.10 | 1 |
| A | RU 2338188 C2 2008.11.10 | 1 |
| A | SU 879416 A 1981.11.07 | 1 |
| A | SU 1385041 A1 1988.03.30 | 1 |
| A | SU 1427298 A1 1988.09.30 | 1 |
| A | SU 1617329 A1 1990.12.30 | 1 |
| A | RO 98831 B1 1990.04.30 | 1 |
| A | CN 101260124 A 2008.09.10 | 1 |
| A | JPH 0579988 A 1993.03.30 | 1 |

*** categoriile speciale ale documentelor citate:**

| | |
|---|---|
| **A** – document care defineşte stadiul anterior general | **T –** document publicat după data depozitului sau a priorității invocate, care nu aparține stadiului pertinent al tehnicii, dar care este citat pentru a pune în evidența principiul sau teoria pe care se bazează invenția |
| **X** – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu considerată nouă sau implicând activitate inventivă când documentul este luat în considerație de unul singur | **E –** document anterior dar publicat la data depozit național reglementar sau după aceasta dată |
| **Y** – document de relevanță deosebită: invenția revendicată nu poate fu considerată ca implicând activitate inventivă când documentul este asociat cu unul sau mai multe documente de aceiaşi categorie | **D** – document menționat în descrierea cererii de brevet |
| **O -** document referitor la o divulgare orală, un act de folosire, la o expoziție sau la orice alte mijloace de divulgare | **C** – document considerat ca cea mai apropiată soluție |
| | **&** – document, care face parte din aceeaşi familie de brevete |
| **P** - document publicat inainte de data de depozit, dar după data priorității invocate | **L** – document citat cu alte scopuri |

Data finalizării documentării 2014.07.07

Examinator LEVIȚCHI Svetlana