



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011143103/15, 25.10.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
25.10.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 25.10.2011

(45) Опубликовано: 20.02.2013 Бюл. № 5

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2142627 C1, 10.12.1999. Груздев И., Кондратенок Б. Экстракционно-хроматографическое определение галогензамещенных фенолов в водных средах. - Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН, с.13-17. Габов Д., Груздев И. Идентификация и определение фенольных соединений в почве методом реакционной газовой хроматографии. Найдено 24.01.2012 из Интернет (см. прод.)

Адрес для переписки:

167982, г.Сыктывкар, ул.
Коммунистическая, 28, Институт биологии
Коми научного центра УрО РАН,
инновационная группа

(72) Автор(ы):

**Груздев Иван Владимирович (RU),
Кондратенок Борис Михайлович (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт биологии Коми
научного центра Уральского отделения
Российской академии наук (ИБ Коми НЦ
УрО РАН) (RU)**

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к аналитической химии органических соединений и описывает способ определения хлорзамещенных фенолов в водных средах, включающий их химическую модификацию, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, где на стадии химической модификации в качестве

реагента-модификатора применяют йод в количестве 0.01-0.03% в присутствии бета-аланина и аммиака в количестве 0.5-2.0% и 0.005-0.02% от массы водной пробы соответственно. Изобретение обеспечивает более низкий предел обнаружения хлорзамещенных фенолов в воде. 2 табл., 2 ил., 7 пр.

(56) (продолжение):

<URL: <http://ib.komisc.ru/add/old/t/ru/ir/vt/01-48/04.html>>, Последнее изменение 19.12.2001. RU 2183832 C2, 20.06.2002. RU 2344417 C1, 20.01.2009.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 33/18 (2006.01)
G01N 30/64 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011143103/15, 25.10.2011**

(24) Effective date for property rights:
25.10.2011

Priority:

(22) Date of filing: **25.10.2011**

(45) Date of publication: **20.02.2013 Bull. 5**

Mail address:

**167982, g.Syktyvkar, ul. Kommunisticheskaja, 28,
Institut biologii Komi nauchnogo tsentra UrO
RAN, innovatsionnaja gruppa**

(72) Inventor(s):

**Gruzdev Ivan Vladimirovich (RU),
Kondratenok Boris Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut biologii Komi
nauchnogo tsentra Ural'skogo otdelenija
Rossijskoj akademii nauk (IB Komi NTs UrO
RAN) (RU)**

(54) METHOD OF DETERMINING CHLORINE-SUBSTITUTED PHENOLS IN AQUEOUS MEDIA

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention describes a method of determining chlorine-substituted phenols in aqueous media, involving chemical modification thereof, extraction concentration and gas chromatographic detection, where at the chemical modification step,

the modifying reagent used is iodine in amount of 0.01-0.03% in the presence of beta-alanine and ammonia in amount of 0.5-2.0% and 0.005-0.02% of the weight of the aqueous sample, respectively.

EFFECT: invention provides a lower detection level for chlorine-substituted phenols in water.

2 tbl, 2 dwg, 7 ex

R U 2 4 7 5 7 3 7 C 1

R U 2 4 7 5 7 3 7 C 1

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений (концентрирование и определение) и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля питьевых вод, воды объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, а также степени очистки сточных вод различных химических производств.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является газохроматографический способ определения моноклорфенолов в виде их бромпроизводных [Патент Россия №2142627, МПК 6 G01N 30/00, 31/00, 33/18. Способ определения моноклорфенолов в водных средах / Я.И.Коренман, И.В.Груздев, В.Н.Фокин, Б.М.Кондратенко (Россия). - 99101425/04; Заявлено 26.01.99; Опубл. 10.12.99, Бюл. №34 (ч. II) // Изобретения. - 1999. - №34(ч.II). - С.316.].

Недостатком прототипа является высокий предел обнаружения хлорзамещенных фенолов, связанный с малоэффективным экстракционным концентрированием и частичным окислением хлорфенолов при получении их бромпроизводных в водной среде.

Задачей изобретения является разработка способа, позволяющего снизить предел обнаружения хлорфенолов (2-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол и 2,6-дихлорфенол) за счет применения более эффективного модифицирующего реагента и исключения окисления получаемых производных. В этом состоит технический результат.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе определения хлорзамещенных фенолов в водных средах, включающем их химическую модификацию, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, новым является то, что в качестве реагента-модификатора применяют йод в количестве 0.01-0.03% в присутствии бета-аланина в количестве 0.5-2.0% и аммиака в количестве 0.005-0.02% от массы водной пробы.

Положительный эффект по предлагаемому способу достигается за счет того, что применяемый реагент-модификатор (йод) при взаимодействии с хлорфенолами в водной среде образует соответствующие йодпроизводные хлорфенолов. Как известно, атомы йода имеют больший радиус, чем атомы брома, и, как следствие, большую площадь захвата электронов при детектировании электронозахватным детектором [Poole C.F., Zlatkis A. Electron capture. Journal of Chromatography library. New York: Elsevier, 1981. 322 p.]. Таким образом, пределы обнаружения хлорзамещенных фенолов при определении их в виде йодпроизводных будут ниже, чем при определении их в виде аналогичных бромпроизводных.

Кроме того, йодпроизводные хлорфенолов по сравнению с аналогичными бромпроизводными эффективней экстрагируются, так как атомы йода обладают большим гидрофобным действием [Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький: Изд-во Горьков. гос. ун-та, 1973. 158 с]. Увеличение степени извлечения йодпроизводных при экстракционном концентрировании (до 80-92% при $r=500$), также снижает пределы обнаружения хлорфенолов в воде.

Применение молекулярного йода в качестве модифицирующего реагента повышает и устойчивость к окислению как исходных хлорфенолов, так и их йодпроизводных, поскольку водные растворы йода характеризуются в два раза меньшим окислительно-восстановительным потенциалом по сравнению с бромом [Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. М.: Химия, 1995. 432 с].

Проведение йодирования хлорфенолов в присутствии бета-аланина связано с

наличием сольватационного взаимодействия между йодом и NH₂-группой аминокислоты, которое вызывает поляризацию молекул йода и ускорение реакции йодирования хлорфенолов. Следует отметить, что в присутствии других аминокислот (глицин, альфа-аланин) этот эффект выражен слабо, что связано, на наш взгляд, со стерическими препятствиями, возникающими при взаимодействии крупных молекул йода и аминогруппы в альфа-положении.

Наличие аммиака при йодировании хлорфенолов, который обратимо реагирует с йодом,



позволяет поддерживать постоянную концентрацию йода в системе и дополнительно снижать ее окислительно-восстановительный потенциал. Кроме того, введение аммиака вызывает смещение реакционной среды в слабощелочную область, что сопровождается переходом хлорфенолов в фенолят-анионы и повышением их активности в реакциях галогенирования [Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М: Химия, 1990. 560 с.].

Йодирование в этих условиях завершается за 8-10 мин с количественным образованием йодпроизводных хлорфенолов, а получаемые йодпроизводные устойчивы в воде и органических растворителях, по крайней мере, в течение 24 часов.

Способ определения хлорзамещенных фенолов в водных средах включает три этапа:

1. Получение йодпроизводных хлорфенолов (химическая модификация) - обработка водного образца молекулярным йодом в присутствии бета-аланина и аммиака. При йодировании атомы йода замещают атомы водорода в ароматическом ядре хлорфенолов в положениях 2, 4 и 6, если они не заняты атомами хлора. Таким образом, 2- и 4-хлорфенолы образуют дийодпроизводные, 2,4- и 2,6-дихлорфенолы - моноидпроизводные. На рис.1 приведена реакция образования йодпроизводного 4-хлорфенола.

2. Экстракционное концентрирование йодпроизводных хлорфенолов методом жидкостной экстракции. Эта стадия предназначена для перевода йодпроизводных из воды в более удобную для последующего газохроматографического анализа органическую фазу (толуол), повышения их концентрации в экстракте и отделения мешающих примесей.

3. Анализ йодпроизводных хлорзамещенных фенолов методом капиллярной газовой хроматографии с галогенселективным электронно-захватным детектором (ДЭЗ).

Для улучшения хроматографических свойств йодпроизводных хлорфенолов (форма пика) в экстракте может быть проведено получение их производных по гидроксильной группе (ацилирование, силирование и др.)

Определение хлорфенолов выполняют по следующей методике. В мерную колбу помещают 1000 см³ анализируемой пробы, добавляют бета-аланин в количестве 0.5-2.0% и аммиак в количестве 0.005-0.02% от массы образца. Исходную пробу делят на две равные части, в одну из которых вводят стандартные добавки хлорфенолов; расчетная концентрация индивидуальных хлорфенолов составляет 0.01 мкг/дм³. В обе части пробы добавляют йодную воду; расчетное содержание молекулярного йода в пробе 0.01-0.03%. Йодирование проводят в течение 10 минут при комнатной температуре. После завершения йодирования избыток йода удаляют раствором тиосульфата натрия; расчетная концентрация в пробе - 0.001 моль/дм³. Далее подкисляют водные растворы до значения pH 2-3 раствором серной кислоты, вводят

внутренний стандарт (4,6-дибром-1,2-диметоксибензол); расчетная концентрация в пробе - 0.5 мкг/см³ и экстрагируют образовавшиеся йодпроизводные 1 см³ толуола в течение 12 минут на магнитной мешалке. После расслаивания фаз полученные экстракты анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

Условия газохроматографического определения: кварцевая капиллярная колонка 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм с неподвижной жидкой фазой SE-30, SE-52, SE-54 или их аналогами; газ-носитель - азот (ос.ч.), программирование давления газа-носителя: 100 кПа (5 мин) - 20 кПа/мин - 240 кПа, поддув детектора - 25 см³/мин, деление потока - 1:25. Температура детектора 300°C, испарителя 340°C, термостата колонок 190°C.

На рис.2 приведена хроматограмма стандартного раствора хлорфенолов с концентрацией 1 мкг/дм³: 1 - 6-йод-2,4-дихлорфенол, 2 - 4-йод-2,6-дихлорфенол, 3 - внутренний стандарт, 4 - 2,6-дийод-4-хлорфенол, 5 - 4,6-дийод-2-хлорфенол.

Идентификацию йодпроизводных хлорфенолов проводят по относительным временам удерживания (t*):

$$t^* = t/t_{CT},$$

где t и t_{CT} - исправленные времена удерживания компонентов анализируемой пробы и внутреннего стандарта (4,6-дибром-1,2-диметоксибензол), соответственно.

Относительные времена удерживания компонентов анализируемой пробы сравнивают с относительными временами удерживания йодпроизводных хлорфенолов, полученных для стандартной смеси (табл.1).

Таблица 1	
Относительные времена удерживания	
Вещество	t*
6-йод-2,4-дихлорфенол	0.904
4-йод-2,6-дихлорфенол	0.956
внутренний стандарт	1.000
2,6-дийод-4-хлорфенол	1.738
4,6-дийод-2-хлорфенол	1.805

Концентрации хлорфенолов в пробе воды рассчитывают по уравнению [Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. - М.: Мир, 1978. - 179 с.]:

$$C_m (\text{мкг} / \text{дм}^3) = \frac{1000 C_s V_s}{((S_i^* / S_i)(S_v / S_v^*) - 1) V_i},$$

где C_s - концентрация определяемого хлорфенола в растворе стандартной добавки, мкг/см³;

V_s - объем вводимого раствора стандартной добавки, см³;

V_i - объем анализируемой пробы, в который вводится добавка, см³;

S_i^{*}, S_v^{*} - площади пиков определяемого йодпроизводного хлорфенола и внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы с добавкой;

S_i, S_v - площади пиков определяемого йодпроизводного хлорфенола и внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы без добавки.

Примеры осуществления способа

Пример 1

В мерную колбу помещают 1000 см³ анализируемой пробы, добавляют бета-аланин в количестве 0.2% и аммиак в количестве 0.0005% от массы образца. Исходную пробу делят на две равные части, в одну из которых вводят стандартные добавки

хлорфенолов; расчетная концентрация индивидуальных хлорфенолов составляет 0.01 мкг/дм³. В обе части пробы добавляют йодную воду; расчетное содержание молекулярного йода в пробе 0.005%. Йодирование проводят в течение 10 минут при комнатной температуре. После завершения йодирования избыток йода удаляют раствором тиосульфата натрия; расчетная концентрация в пробе - 0.001 моль/дм³. Далее подкисляют водные растворы до значения pH 2-3 раствором серной кислоты, вводят внутренний стандарт (4,6-дибром-1,2-диметоксибензол); расчетная концентрация в пробе - 0.5 мкг/см³ и экстрагируют образовавшиеся йодпроизводные 1 см³ толуола в течение 12 минут на магнитной мешалке. После расслаивания фаз полученные экстракты анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ. На полученных хроматограммах проводят идентификацию и количественное определение хлорированных фенолов.

Способ неосуществим, поскольку предел обнаружения хлорфенолов выше, чем по прототипу.

Пример 2

Содержание бета-аланина в пробе - 0.4%, аммиака - 0.002% и йода - 0.01%.

Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.2 мкг/дм³. Способ неосуществим, так как предел обнаружения хлорфенолов выше, чем по прототипу.

Пример 3

Содержание бета-аланина в пробе - 0.5%, аммиака - 0.005% и йода - 0.02%.

Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 4

Содержание бета-аланина в пробе - 1%, аммиака - 0.01% и йода - 0.02%.

Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 5

Содержание бета-аланина в пробе - 2%, аммиака - 0.02% и йода - 0.03%.

Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 6

Содержание бета-аланина в пробе - 3%, аммиака - 0.03% и йода - 0.03%.

Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 7

Содержание бета-аланина в пробе - 4%, аммиака - 0.04% и йода - 0.05%.

Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.01 мкг/дм³. Способ осуществим.

Результаты определения хлорированных фенолов в воде предлагаемым способом приведены в табл.2.

Таблица 2					
Примеры осуществления способа					
№ примера	Содержание NH ₃ , %	Содержание бета-аланин, %	Содержание I ₂ , %	Предел обнаружения, мкг/дм ³	Возможность осуществления заявляемого способа
По прототипу	-	-	-	0.1	-
1	0.0005	0.2	0.005	1	неосуществим
2	0.002	0.4	0.01	0.2	неосуществим

3	0.005	0.5	0.02	0.01	осуществим
4	0.01	1.0	0.02	0.01	осуществим
5	0.02	2.0	0.03	0.01	осуществим
6	0.03	3.0	0.03	0.01	осуществим
7	0.04	4.0	0.05	0.01	осуществим

5

Из примеров 1-7 и табл.2 следует, что предлагаемый способ определения хлорфенолов осуществим при содержании бета-аланина 0.5-2.0%, аммиака 0.005-0.02% и йода 0.01-0.03% по отношению к массе пробы. Дальнейшее увеличение концентрации компонентов нецелесообразно, поскольку не оказывает влияния на предел обнаружения хлорфенолов и ведет к перерасходу веществ. В примерах 1 и 2 заявляемый предел обнаружения не достигается, поскольку йодпроизводные хлорфенолов при этих условиях образуются с полуколичественным выходом.

10

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества:

15

1. Более низкий предел обнаружения хлорфенолов в воде: 0.01 мкг/дм³; по прототипу - 0.1 мкг/дм³.

20

2. Достигается полное разделение изомерных йодпроизводных хлорфенолов (рис.2), поскольку они сильнее различаются хроматографическими свойствами, чем аналогичные бромпроизводные. При бромировании хлорфенолов степень разделения изомеров составляет 80-85%, что осложняет проведение их количественного анализа.

25

3. Применяемый модифицирующий агент (йод) менее токсичен, более доступен и устойчив при хранении.

25

Формула изобретения

Способ определения хлорзамещенных фенолов в водных средах, включающий их химическую модификацию, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, отличающийся тем, что на стадии химической модификации в качестве реагента-модификатора применяют йод в количестве 0,01-0,03% в присутствии бета-аланина и аммиака в количестве 0,5-2,0% и 0,005-0,02% от массы водной пробы соответственно.

35

40

45

50

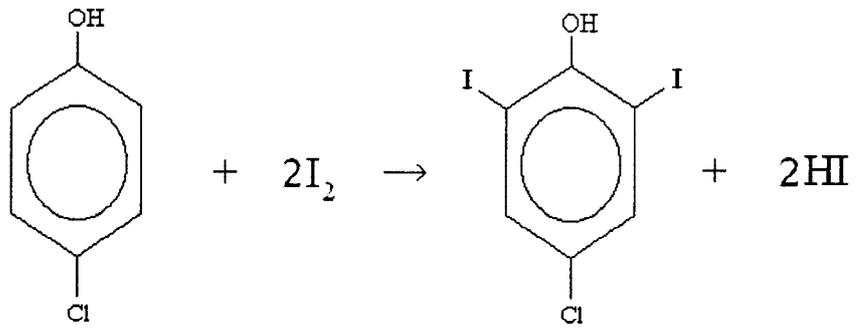


Рис. 1

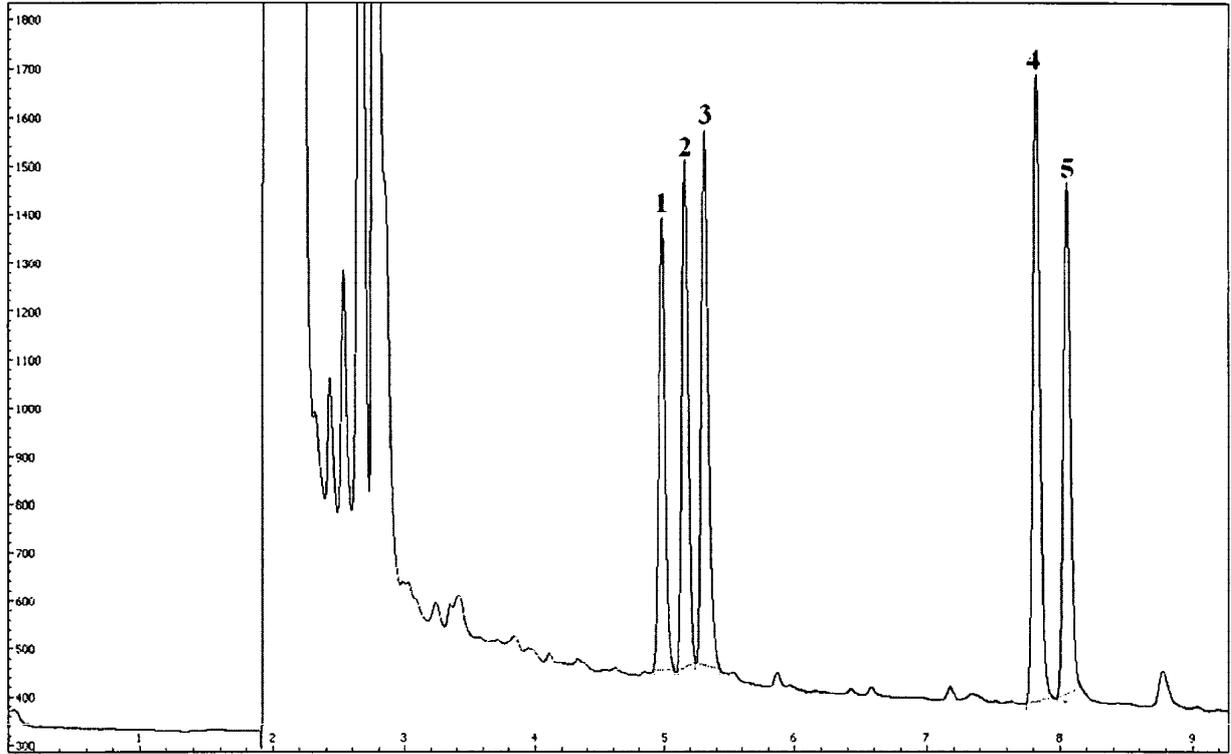


Рис. 2