

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) RU<sup>(11)</sup>

2183832<sup>(13)</sup> C2

(51) МПК<sup>7</sup> G01N30/00

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ  
СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 27.09.2016 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: **2000118380/28, 10.07.2000**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
**10.07.2000**

(45) Опубликовано: **20.06.2002**

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: **RU 2142627 C1, 10.12.1999. RU 94012872  
A1, 27.01.1996. SU 1168845 A1, 23.07.1985. US  
4851355 A, 25.07.1989.**

Адрес для переписки:  
**394017, г.Воронеж, пр. Революции, 19,  
Воронежская государственная  
технологическая академия, отдел ОСМП**

(71) Заявитель(и):  
**Воронежская государственная  
технологическая академия,  
Институт биологии Коми научного центра  
Уральского отделения РАН**

(72) Автор(ы):  
**Коренман Я.И.,  
Груздев И.В.,  
Кондратенок Б.М.,  
Фокин В.Н.**

(73) Патентообладатель(и):  
**Воронежская государственная  
технологическая академия,  
Институт биологии Коми научного центра  
Уральского отделения РАН**

(54) СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений. Для идентификации фенолов в водных средах применяется реакция взаимодействия фенолов с молекулярным бромом. В кислой и нейтральной водных средах при избытке молекулярного брома бромпроизводные фенолов образуются в течение нескольких секунд с количественным выходом, после чего происходит снижение их концентрации, вызванное окислением. Зависимость концентрации бромпроизводных фенолов от продолжительности бромирования, построенная в координатах  $\ln C = f(t)$ , имеет линейный характер и описывается общим кинетическим уравнением реакции первого порядка. Тангенс угла наклона прямой равен константе скорости реакции окисления, величина которой характеризует устойчивость бромпроизводного фенола к окислению и может быть применена для идентификации. Техническим результатом является разработка надежного способа идентификации фенолов в водной среде. 2 ил., 6 табл.

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть использовано для идентификации фенолов в стоках химических производств, природных и питьевых водах.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому решению является способ, предусматривающий первоначальную идентификацию фенолов по хроматографическим параметрам удерживания и последующую, основанную на получении бромпроизводных фенолов в органической фазе (метод вычитания) [Коренман Я.И., Фокин В.Н. // Гигиена и санитария. - 1991. - 9. - С. 89-91]. Недостатком прототипа является малая надежность идентификации, поскольку многие фенольные соединения (особенно гомологи и изомеры) характеризуются близкими физико-химическими свойствами и, как следствие, обладают сходными параметрами удерживания.

Задачей изобретения является разработка надежного способа идентификации фенолов в водной среде.

Поставленная задача достигается тем, что в способе идентификации фенолов в водных средах, включающем химическую модификацию, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, новым является то, что химическую модификацию проводят в водной фазе молекулярным бромом в количестве 0,01-0,05% к массе пробы и для идентификации применяют константы скорости реакции окисления бромпроизводных при содержании фенолов в воде 0,05-50 мкг/дм<sup>3</sup>.

Положительный эффект по предлагаемому способу достигается за счет того, что идентификация проводится на основе кинетических различий между фенолами при реакции с общим реагентом (бром), которые даже между изомерами нередко весьма значительны [Березкин В.Г. Химические методы в газовой хроматографии. - М.: Химия, 1986. - С.55].

Для идентификации фенолов в водных средах применяется реакция взаимодействия фенолов с молекулярным бромом. В кислой и нейтральной водных средах при избытке молекулярного брома (~10<sup>3</sup>-кратный молярный избыток по сравнению с расчетным стехиометрическим соотношением) бромпроизводные фенолов образуются в течение нескольких секунд с количественным выходом, после чего происходит снижение их концентрации, вызванное окислением. Зависимость концентрации бромпроизводных фенолов от продолжительности бромирования, построенная в координатах  $\ln C = f(t)$ , имеет линейный характер [Фиг.1: 2.4.6-трибромфенол (1), 6-бром-2.4-дихлорфенол (2), 2.6-дибром-4-хлорфенол (3), 2.4.6-трихлорфенол (4)] и описываются общим кинетическим уравнением реакции первого порядка:

$$\ln C = \ln C_0 - K_{\text{ок}} t,$$

где  $C$  - концентрация бромпроизводного фенола, мкг/дм<sup>3</sup>;  $C_0$  - его исходная концентрация, мкг/дм<sup>3</sup>;  $K_{\text{ок}}$  - константа скорости реакции окисления бромпроизводного фенола;  $t$  - продолжительность бромирования, сек.

Тангенс угла наклона прямой равен константе скорости реакции окисления ( $K_{\text{ок}}$ ), ее величина характеризует устойчивость бромпроизводного фенола к окислению и может быть применена для идентификации (табл.1).

Способ идентификации фенолов в водных средах включает 3 этапа:

- 1) проведение химической модификации;
- 2) экстракционное концентрирование;
- 3) газохроматографическое детектирование.

Идентификацию фенолов в водных средах выполняют по следующей методике.

Отбирают водную пробу объемом 2500 см<sup>3</sup> и устанавливают значение pH 4-8. Исходный объем пробы делят на 5 равных частей. В пробы 1-5 добавляют бромную воду (расчетное содержание брома 0,01-0,05% к массе пробы) и проводят бромирование в течение 3, 6, 9, 12 и 15 мин соответственно. Для прекращения реакции вводят раствор тиосульфата натрия (расчетная концентрация в пробе 300 мг/дм<sup>3</sup>) и затем внутренний стандарт - 4-метил-2.6-дибромфенол (расчетная концентрация в пробе 0.005 мг/дм<sup>3</sup>). После нейтрализации HCl до pH 2-3 фенолы экстрагируют 1 см<sup>3</sup> толуола в течение 15 мин. Полученные экстракты (1-10 мм<sup>3</sup>) анализируют на газовом хроматографе.

Условия газохроматографического определения: температура детектора 300°C, испарителя 320°C, термостата колонок 140°C. Газ-носитель - азот (ос. ч.): поток через колонку 0.5 см<sup>3</sup>/мин, поддув детектора 30 см<sup>3</sup>/мин, деление потока 1:50.

На первом этапе проводят идентификацию, основанную на сопоставлении относительных времен удерживания -  $t_x^*$  [Лейбниц Э., Штруппе Х.Г. Руководство по газовой хроматографии. - М.: Мир, 1988. Ч. 2. С. 135] компонентов стандартной смеси и анализируемой пробы.

Для подтверждения результатов идентификации используют значения Кох, для чего на хроматограммах проб 1-5 площади пиков идентифицируемых соединений нормируют к площади пика внутреннего стандарта. Полученные значения принимают за  $S_{xy}$ , где  $x$  - номер пика на хроматограмме,  $y$  - номер хроматограммы. Для каждого вещества строят зависимости  $\ln S_{x(1...5)}=f(t)$ , находят Кох и сравнивают с табличным значением.

Примеры осуществления способа

Пример 1.

Отбирают водную пробу объемом 2500 см<sup>3</sup> и устанавливают значение pH 4-8. Исходный объем пробы делят на 5 равных частей. В пробы 1-5 добавляют бромную воду (расчетное содержание брома 0,001% к массе пробы) и проводят бромирование в течение 3, 6, 9, 12 и 15 мин соответственно. Для прекращения реакции вводят раствор тиосульфата натрия (расчетная концентрация в пробе 300 мг/дм<sup>3</sup>) и затем внутренний стандарт - 4-метил-2,6-дибромфенол (расчетная концентрация в пробе 0.005 мг/дм<sup>3</sup>). После нейтрализации HCl до pH 2-3 фенолы экстрагируют 1 см<sup>3</sup> толуола в течение 15 мин. Полученные экстракты (1-10 мм<sup>3</sup>) анализируют на газовом хроматографе.

Способ неосуществим, так как содержание брома в пробе недостаточно для образования бромпроизводных.

Пример 2 (см.табл.2).

Содержание брома в пробе 0.01%. Идентификацию проводят так, как указано в примере 1.

Пик 1 на хроматограмме анализируемой пробы воды [Фиг.2: ВС -пик внутреннего стандарта (4-метил-2,6-дибромфенол)] : вещество не взаимодействует с бромом ( $K_{ох}=0$ ). Пик 2 - 2,4,6-трихлорфенол. Способ осуществим.

Пример 3 (см.табл.3).

Содержание брома в пробе 0.02%. Идентификацию проводят так, как указано в примере 1.

Пик 4 на хроматограмме - 2,4-дихлор-6-бромфенол: исходное вещество - 2,4-дихлорфенол. Способ осуществим.

Пример 4 (см.табл.4).

Содержание брома в пробе 0.04%. Идентификацию проводят так, как указано в примере 1.

Пик 5 на хроматограмме: вещество имеет  $t_x^*$ , близкое к табличному значению для 2,6-дихлор-4-бромфенола, однако  $K_{ох}>K_{ох}$  (2,6-дихлор-4-бромфенол), следовательно, исходное вещество не является 2,4-дихлорфенолом. По прототипу правильная идентификация при этом невозможна. Способ осуществим.

Пример 5 (см.табл.5).

Содержание брома в пробе 0.05%. Идентификацию проводят так, как указано в примере 1.

Пик 7 на хроматограмме - 4-хлор-2,6-дибромфенол: исходное вещество - 4-хлорфенол. Пик 8 - 2-хлор-4,6-дибромфенол: исходное вещество - 2-хлорфенол. Способ осуществим.

Пример 6 (см.табл.6).

Содержание брома в пробе 0.1%. Идентификацию проводят так, как указано в примере 1.

Пик 10 на хроматограмме - 2,4,6-трибромфенол: исходное вещество - фенол. Способ осуществим.

Из примеров 1-6 следует, что предлагаемый способ идентификации фенолов (2- и 4-хлорфенолы, 2,4- и 2,6-дихлорфенолы, 2,4,6-трихлорфенол, фенол) осуществим в диапазоне концентрации брома 0.01-0.05% по отношению к массе пробы. Дальнейшее увеличение содержания брома нецелесообразно, поскольку не оказывает существенного влияния на проведение идентификации. Содержание брома в пробе менее 0.01% недостаточно для образования бромпроизводных фенолов.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества:

- существенные различия в скоростях реакции окисления бромпроизводных фенолов (даже для

изомеров  $K_{ox}$  отличаются примерно в 2 раза) позволяют эффективно применять это свойство для их идентификации;

- взаимодействие фенолов с бромом (бромирование с последующим окислением) селективно для данного класса соединений, что повышает надежность идентификации;

- сочетание реакции бромирования фенолов и детектора электронного захвата, проявляющего высокую чувствительность по отношению к галогенпроизводным, позволяет проводить идентификацию фенолов в водных объектах на уровне предельно допустимых концентраций (0.1-1.0 мкг/дм<sup>3</sup>).

#### Формула изобретения

Способ идентификации фенолов в водных средах, включающий химическую модификацию, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, отличающийся тем, что химическую модификацию проводят в водной фазе молекулярным бромом в количестве 0,01-0,05% к массе пробы и для идентификации применяют константы скорости реакции окисления бромпроизводных фенолов.

#### РИСУНКИ

[Рисунок 1](#), [Рисунок 2](#), [Рисунок 3](#)

---

**ММ4А Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе**

Дата прекращения действия патента: **11.07.2002**

Номер и год публикации бюллетеня: **8-2004**

Извещение опубликовано: **20.03.2004**

---