



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007145883/04, 10.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.12.2007

(45) Опубликовано: 20.01.2009 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: КОРЕНМАН Я.И., ГРУЗДЕВ И.В.,
КОНДРАТЕНКО Б.М., ФОКИН В.Н. Журнал
аналитической химии. - 1999. - Т.54. - №12,
с.1134-1138. RU 9403445 А1, 27.06.1996. SU
1427296 А1, 04.12.1986. SU 321163 А1,
30.11.1976. SU 1057817 А1, 30.11.1983. SU
1198011 А1, 11.01.1984. СА 919069 А,
16.01.1983. CN 1715908, 04.01.2006.

Адрес для переписки:

167982, Республика Коми, г.Сыктывкар, ул.
Коммунистическая, 28, Институт биологии Коми
НЦ УрО РАН, пат. пов. Л.Б. Печерской

(72) Автор(ы):

Груздев Иван Владимирович (RU),
Шапчиц Татьяна Николаевна (RU),
Кондратенко Борис Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к определению и
санитарно-эпидемиологическому контролю
содержания фенола в питьевых, природных и
сточных водах, а также в атмосферных осадках.
Способ включает химическую модификацию
фенола в 2,4,6-трибромфенол, экстракционное
концентрирование 2,4,6-трибромфенола ипоследующее газохроматографическое
детектирование, причем перед химической
модификацией из водной пробы удаляют
гумусовые кислоты на оксиде алюминия в
присутствии сульфата меди в количестве 0,05-
0,25% от массы водной пробы. Достигается
повышение надежности анализа. 2 табл., 7 ил.

RU 2 344 417 С1

RU 2 344 417 С1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 344 417** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.

G01N 33/18 (2006.01)

G01N 30/14 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2007145883/04, 10.12.2007**

(24) Effective date for property rights: **10.12.2007**

(45) Date of publication: **20.01.2009 Bull. 2**

Mail address:

**167982, Respublika Komi, g.Syktyvkar, ul.
Kommunisticheskaja, 28, Institut biologii
Komi NTs UrO RAN, pat. pov. L.B. Pecherskoj**

(72) Inventor(s):

**Gruzdev Ivan Vladimirovich (RU),
Shapchits Tat'jana Nikolaevna (RU),
Kondratenok Boris Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Institut biologii Komi nauchnogo tsentra
Ural'skogo otdelenija Rossijskoj akademii
nauk (RU)**

(54) **METHOD OF AQUEOUS MEDIUM ANALYSIS FOR PHENOL CONTENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention refers to drinking, natural and waste water, precipitation sanitary-hygienic control and analysis for phenol content. Method includes chemical phenol modification in 2,4,6-tribromphenol, extraction concentration of 2,4,6- tribromphenol and gas chromatography

testing. Herewith chemical modification is preceded with humic acid removal on aluminium oxide from aqueous medium sample with copper sulphate in amount 0.05-0.25% of aqueous medium sample weight.

EFFECT: higher analysis reliability.

7 ex, 2 tbl, 7 dwg

R U 2 3 4 4 4 1 7 C 1

R U 2 3 4 4 4 1 7 C 1

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений (концентрирование и определение) и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля содержания фенола в питьевых, природных, сточных водах, а также в атмосферных осадках.

- 5 Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является газохроматографический способ определения фенола в питьевой воде [Коренман Я.И., Груздев И.В., Кондратенко Б.М., Фокин В.Н. Условия бромирования и газохроматографическое определение фенолов в питьевой воде // Журнал аналитической химии. - 1999. - Т.54. - №12. - С.1134-1138]. Недостаток прототипа - получение
- 10 недостоверных результатов определения фенола в водных средах, содержащих гумусовые кислоты. Согласно современным представлениям [Орлов Д.С. Химия почв. - М.: Изд-во МГУ, 1992. - 400 с.] гумусовые кислоты - это нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов. На фиг.1 приведена гипотетическая структурная формула фрагмента гумусовой кислоты.
- 15 Применяемый для химической модификации фенола молекулярный бром вызывает деструкцию гумусовых кислот, одним из продуктов которой является фенол. На фиг.2 представлены процессы, которые протекают в воде, содержащей гумусовые кислоты, в присутствии молекулярного брома: 1 - бромирование нативного фенола, 2 - деструкция гумусовых кислот, 3 - бромирование фенола, образующегося при деструкции. Этот фенол
- 20 также подвергается химической модификации в 2,4,6-трибромфенол, и результат анализа завышается, поскольку представляет собой сумму концентраций нативного фенола и фенола, образовавшегося при деструкции гумусовых кислот.

Задачей изобретения является устранение мешающего влияния гумусовых кислот при определении фенола в водных средах. В этом состоит технический результат.

- 25 Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе определения фенола в водных средах, включающем его химическую модификацию в 2,4,6-трибромфенол, экстракционное концентрирование 2,4,6-трибромфенола и последующее газохроматографическое детектирование, новым является то, что перед химической модификацией из водной пробы удаляют гумусовые кислоты на оксиде алюминия в
- 30 присутствии сульфата меди в количестве 0.05-0.25% от массы водной пробы.

Удаление гумусовых кислот на оксиде алюминия основано на том, что поверхность гидратированного оксида алюминия заряжена положительно, а агрегаты гумусовых кислот несут на себе отрицательный заряд [S.Goldberg, J.A.Davis, J.D.Hem. The surface chemistry of aluminum oxides and hydroxides // The environmental chemistry of

35 aluminum / edited by G.Sposito. - NY: Lewis Publishers, 1996. - P.272-333].

Количественного удаления гумусовых кислот в отсутствие сульфата меди добиться невозможно, так как по мере увеличения объема очищаемой воды слой оксида алюминия преодолевают низкомолекулярные фрагменты гумусовых кислот.

- При введении в водный образец сульфата меди образующиеся катионы меди вступают
- 40 во взаимодействие с оксидом алюминия, формируя узкую хроматографическую зону, которая при пропускании воды постепенно продвигается. На фиг.3 представлена фотография стеклянной хроматографической колонки, заполненной оксидом алюминия: до удаления (справа) и после удаления (слева) гумусовых кислот из водного образца. Кроме этого катионы меди, являясь хорошими комплексообразователями, взаимодействуют и с
- 45 низкомолекулярными фрагментами гумусовых кислот, связывая и удерживая их в слое хроматографической зоны. На фиг.4 представлена схема образования химических связей катионом меди в слое оксида алюминия (Al_2O_3 - поверхность оксида алюминия, ГК - низкомолекулярные фрагменты гумусовых кислот). Таким образом, гумусовые кислоты не попадут в элюат до тех пор, пока катионы меди не преодолеют слой оксида алюминия.

- 50 В то же время сорбция самого фенола на поверхности оксида алюминия практически отсутствует и составляет 2-3% для 2 граммов Al_2O_3 и концентрации фенола в воде 0.1-10 мкг/дм³. На фиг.5 приведена зависимость сорбции фенола на оксиде алюминия от массы Al_2O_3 (объем водного образца - 25 см³, концентрация фенола в воде - 1 мкг/дм³).

Способ определения фенола в водных средах включает четыре этапа.

1) Удаление гумусовых кислот из водной пробы на колонке с оксидом алюминия.

Количественное удаление гумусовых кислот необходимо, поскольку их присутствие в воде на стадии химической модификации, даже в следовых количествах, ведет к искажению результатов количественного анализа фенола.

2) Химическая модификация фенола - обработка очищенного от гумусовых кислот водного образца молекулярным бромом. При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в ароматическом ядре фенола в положениях 2, 4 и 6. При комнатной температуре ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) реакция бромирования фенола завершается в течение 40-60 сек с количественным образованием 2,4,6-трибромфенола.

3) Экстракционное концентрирование 2,4,6-трибромфенола методом жидкостной экстракции. Эта стадия предназначена для перевода 2,4,6-трибромфенола в более удобную для последующего газохроматографического анализа органическую фазу, повышения его концентрации в экстракте и отделения мешающих компонентов.

4) Анализ экстракта методом газовой хроматографии. Полученный экстракт 2,4,6-трибромфенола анализируют методом капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ДЭЗ). Галогенселективный ДЭЗ обеспечивает максимально возможное по чувствительности газохроматографическое определение 2,4,6-трибромфенола.

Определение фенола выполняют по следующей методике. К анализируемой пробе воды объемом 30 см^3 приливают $0.3-1.5 \text{ см}^3$ раствора сульфата меди ($\text{C}(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) = 0.2 \text{ моль/дм}^3$), что составляет $0.05-0.25\%$ от массы пробы, и переливают смесь в предварительно подготовленную стеклянную хроматографическую колонку с 2 г оксида алюминия. Элюат отбирают в стеклянную пробирку вместимостью 25.0 см^3 , подкисляют серной кислотой до pH 2-3, добавляют 1.0 см^3 бромной воды ($\text{C}(\text{Br}_2) = 0.01 \text{ моль/дм}^3$) и бромируют в течение 1 минуты. После завершения реакции избыток брома удаляют добавлением 1.0 см^3 раствора тиосульфата натрия ($\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01 \text{ моль/дм}^3$). Далее вводят внутренний стандарт - 0.2 см^3 спиртового раствора 2,4,6-трихлорфенола ($\rho(2,4,6\text{-трихлорфенол}) = 0.25 \text{ мкг/см}^3$), 1.0 см^3 толуола и экстрагируют в течение 5 минут при непрерывном перемешивании. После расслаивания фаз 3 мм^3 органического экстракта анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

Условия газохроматографического определения: температура детектора 320°C , испарителя 320°C , термостата колонок 200°C ; кварцевая капиллярная колонка $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм}$ со слабополярной неподвижной жидкой фазой (SE-30, SE-52, SE-54), скорость потока газа-носителя (азот, ос.ч.) через колонку $0.8 \text{ см}^3/\text{мин}$, поддув детектора $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, деление потока 1:50. На фиг.6 приведена хроматограмма стандартного раствора фенола с концентрацией 1 мкг/дм^3 (BC - 2,4,6-трихлорфенол, внутренний стандарт, 2,4,6-ТБФ - 2,4,6-трибромфенол).

Идентификацию 2,4,6-трибромфенола в анализируемой пробе воды проводят по относительному времени удерживания t_x^* :

$$t_x^* = t_x / t_{\text{ст}},$$

где t_x и $t_{\text{ст}}$ - исправленные времена удерживания компонентов анализируемой пробы и внутреннего стандарта соответственно.

Относительные времена удерживания компонентов анализируемой пробы сравнивали с относительным временем удерживания 2,4,6-трибромфенола, полученного для стандартного раствора: $t_x^*(2,4,6\text{-трибромфенол}) = 2.752$.

Массовую концентрацию фенола в анализируемой пробе воды рассчитывали по уравнению, полученному на основе градуировочного графика для стандартных водных растворов фенола (таблица 1):

$$\rho(\text{мкг/дм}^3) = 2.372 S/S_{\text{ст}} - 0.006 (R^2 = 0.9988),$$

где $S/S_{\text{ст}}$ - отношение площади пика 2,4,6-трибромфенола к площади пика внутреннего стандарта (2,4,6-трихлорфенол).

ρ (фенол), мкг/дм ³	S/S _{st}
1	0.432
5	2.146
10	4.152
15	6.325
20	8.458

5

На фиг.7 приведена градуировочная зависимость массовой концентрации фенола (стандартные растворы) от соотношения площадей хроматографических пиков S/S_{st}.

10

Примеры осуществления способа

Пример 1.

Образец природной воды, содержащий гумусовые кислоты, ρ (фенол)=2 мкг/дм³. К анализируемой пробе воды объемом 30 см³ приливают 0,03 см³ раствора сульфата меди (C(CuSO₄·5H₂O)=0.2 моль/дм³), что составляет 0,005% от массы пробы, и переливают смесь в предварительно подготовленную стеклянную хроматографическую колонку с 2 г оксида алюминия. Элюат отбирают в стеклянную пробирку вместимостью 25.0 см³, подкисляют серной кислотой до pH 2-3, добавляют 1.0 см³ бромной воды (C(Br₂)=0.01 моль/дм³) и бромную воду в течение 1 минуты. После завершения реакции бромирования избыток брома удаляют добавлением 1.0 см³ раствора тиосульфата натрия (C(Na₂S₂O₃)=0.01 моль/дм³). Далее вводят внутренний стандарт - 0.2 см³ спиртового раствора 2,4,6-трихлорфенола (ρ (2,4,6-трихлорфенол)=0.25 мкг/см³), 1.0 см³ толуола и экстрагируют в течение 5 минут при непрерывном перемешивании. После расслаивания фаз 3 мм³ органического экстракта анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

15

20

25

Определяемая концентрация фенола в природной воде равна 5.4 мкг/дм³. Способ неосуществим, так как мешающее влияние гумусовых кислот при содержании сульфата меди в пробе 0.005% не устраняется.

Пример 2.

Содержание сульфата меди в пробе - 0.015%. Анализируют, как указано в примере 1. Определяемая концентрация фенола - 3.3 мкг/дм³. Способ неосуществим, так как мешающее влияние гумусовых кислот не устраняется.

30

Пример 3.

Содержание сульфата меди в пробе - 0.05%. Анализируют, как указано в примере 1. Определяемая концентрация фенола - 1.9 мкг/дм³. Способ осуществим.

35

Пример 4.

Содержание сульфата меди в пробе - 0.15%. Анализируют, как указано в примере 1. Определяемая концентрация фенола - 2.1 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 5.

Содержание сульфата меди в пробе - 0.25%. Анализируют, как указано в примере 1. Определяемая концентрация фенола - 2.1 мкг/дм³. Способ осуществим.

40

Пример 6.

Содержание сульфата меди в пробе - 0.5%. Анализируют, как указано в примере 1. Определяемая концентрация фенола - 3.7 мкг/дм³. Способ неосуществим, так как мешающее влияние гумусовых кислот не устраняется.

45

Пример 7.

Содержание сульфата меди в пробе - 1.0%. Анализируют, как указано в примере 1. Определяемая концентрация фенола - 4.5 мкг/дм³. Способ неосуществим, так как мешающее влияние гумусовых кислот не устраняется.

50

Результаты определения фенола в воде предлагаемым способом приведены в табл.2.

№ примера	Содержание сульфата меди по отношению к массе пробы, %	Концентрация фенола в воде, мкг/дм ³	Определяемая концентрация фенола в воде, мкг/дм ³	Возможность осуществления заявляемого способа

По прототипу	-	2	7.3	-
1	0.005	2	5.4	неосуществим
2	0.015	2	3.3	неосуществим
3	0.05	2	1.9	осуществим
4	0.15	2	2.1	осуществим
5	0.25	2	2.1	осуществим
6	0.5	2	3.7	неосуществим
7	1.0	2	4.5	неосуществим

5

10

15

Из примеров 1-7 и табл.2 следует, что предлагаемый способ определения фенола в водных средах осуществим в диапазоне концентраций сульфата меди 0.05-0.25% по отношению к массе пробы. При меньших концентрациях катионов меди недостаточно для связывания всех низкомолекулярных фрагментов гумусовых кислот, часть из них преодолевает колонку с оксидом алюминия и попадает в элюат. При концентрациях >0.25% катионов меди образуется больше, чем может сорбироваться на оксиде алюминия, и этот избыток попадает в элюат вместе с присоединенными частицами гумусовых кислот.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества.

20

1) Получение достоверных результатов анализа в независимости от качественного и количественного состава анализируемого водного образца.

2) Полное удаление мешающих компонентов (грубодисперсные, мелкодисперсные и коллоидные частицы).

3) Отсутствие образования устойчивых эмульсий после проведения экстракционного концентрирования, осложняющих последующее газохроматографическое определение.

25

Формула изобретения

30

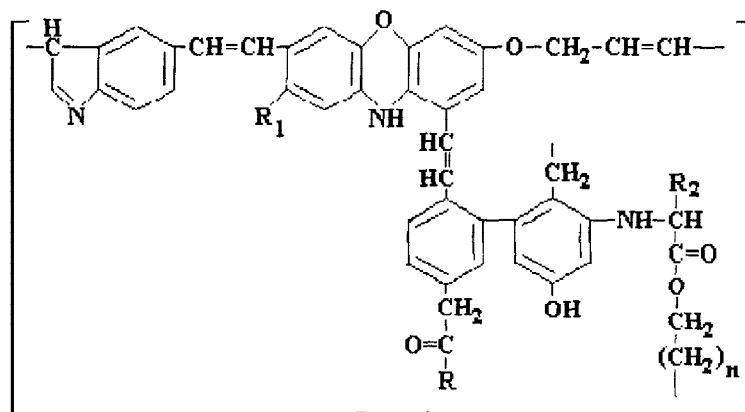
Способ определения фенола в водных средах, включающий его химическую модификацию в 2,4,6-трибромфенол, экстракционное концентрирование 2,4,6-трибромфенола и последующее газохроматографическое детектирование, отличающийся тем, что перед химической модификацией из водной пробы удаляют гумусовые кислоты на оксиде алюминия в присутствии сульфата меди в количестве 0,05-0,25% от массы водной пробы.

35

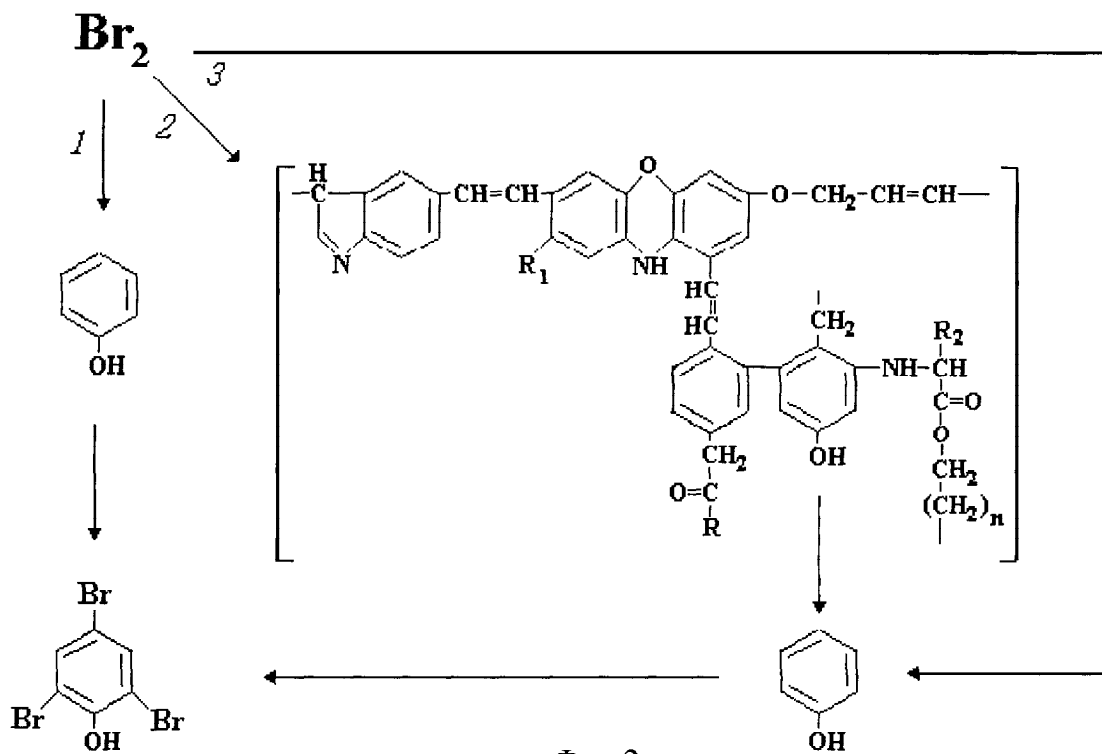
40

45

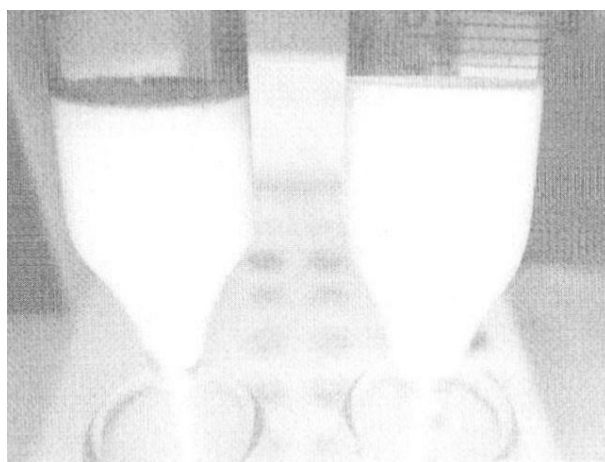
50



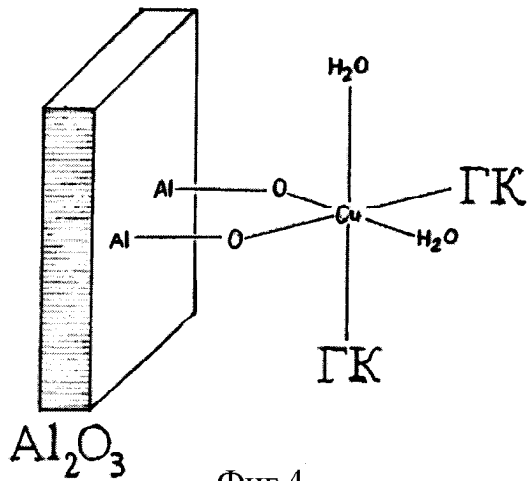
Фиг. 1



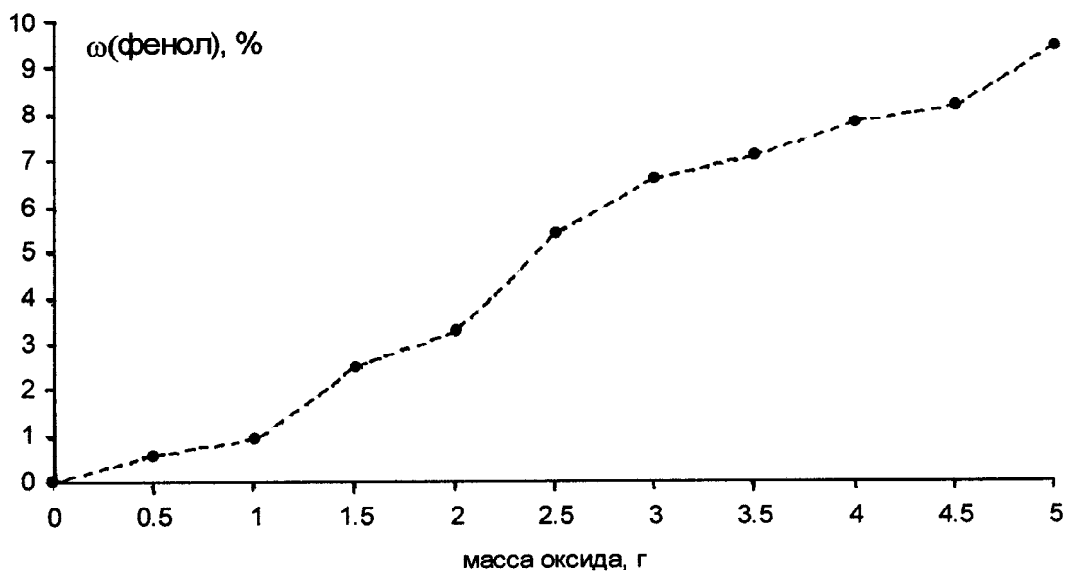
Фиг. 2



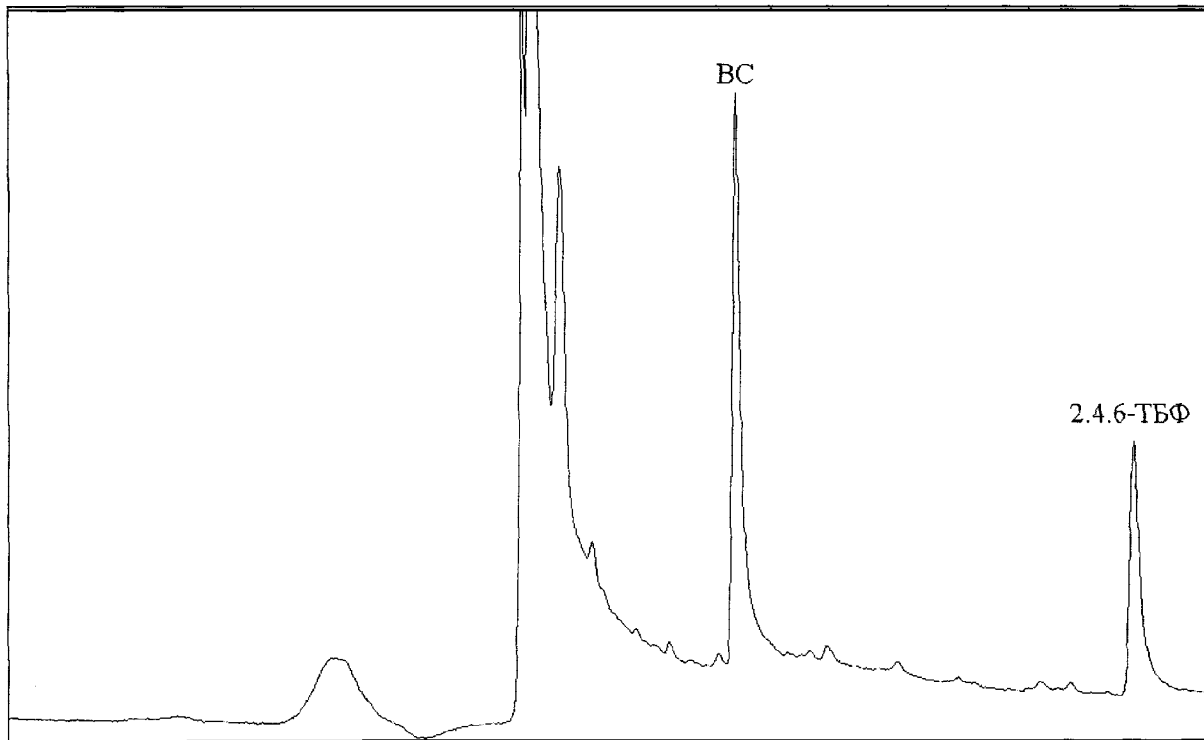
Фиг. 3



Фиг.4



Фиг.5



Фиг.6

