



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2009102563/15, 26.01.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
26.01.2009

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2010

(45) Опубликовано: 20.12.2010 Бюл. № 35

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: JАHR D. Chromatographia. - 1998, vol.47,  
№½, р.49-56. RU 2183832 C2, 20.06.2002. RU  
2170926 C1, 20.07.2001. RU 93035497 A,  
27.02.1996. SU 794444 A1, 22.01.1981. RU  
2047861 C1, 10.11.1995. SU 1109604 A1,  
23.08.1984. RU 2121681 C1, 10.11.1998. RU  
2142627 C1, 10.12.1999.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Груздев Иван Владимирович (RU),  
Кондратенок Борис Михайлович (RU),  
Пашнин Григорий Николаевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

## (54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МОНОНИТРОФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

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. Способ определения мононитрофенолов в водных средах включает их химическую модификацию в ацетаты, проводимую в две стадии с

применением на первой стадии в качестве реагента-модификатора брома в количестве 0,01-0,05% от массы водной пробы в присутствии глицина, экстракционное концентрирование бромпроизводных толуола, ацилирование в среде уксусного ангидрида и газохроматографическое детектирование полученных ацетатов бромпроизводных мононитрофенолов с использованием детектора электронного захвата. Достигается повышение чувствительности анализа. 2 табл., 3 ил.

RU 2 407 000 C2

RU 2 407 000 C2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*G01N 31/00* (2006.01)  
*G01N 30/00* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2009102563/15, 26.01.2009**

(24) Effective date for property rights:  
**26.01.2009**

(43) Application published: **10.08.2010**

(45) Date of publication: **20.12.2010 Bull. 35**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**Gruzdev Ivan Vladimirovich (RU),  
Kondratenok Boris Mikhajlovich (RU),  
Pashnin Grigorij Nikolaevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

**(54) METHOD OF DETECTING MONONITROPHENOLS IN AQUEOUS MEDIA**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method of detecting mononitrophenol in aqueous media involves chemical modification thereof into acetates, where said modification is carried out in two steps, at the first step using bromine as the modifying reagent in amount of 0.01-0.05% of the weight of the aqueous

sample in the presence of glycine, extraction concentration of bromine derivatives of toluene, acylation in a medium of acetic anhydride and gas-chromatographic detection of the obtained acetates of bromine derivatives of mononitrophenols using an electron capture detector.

EFFECT: high sensitivity of analysis.

7 ex, 2 tbl, 3 dwg

RU 2 407 000 C2

RU 2 407 000 C2

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 моонитрофенолов [Jahr D. Determination of alkyl-, chloro- and mononitrophenols in water by sample acetylation and automatic on-line solid phase extraction-gas chromatography-mass spectrometry // *Chromatographia*. - 1998. - Vol.47. - №1/2. - P.49-56.]. Недостатком прототипа является высокий предел обнаружения моонитрофенолов, связанный с полуколичественным образованием ацетатов вследствие их гидролиза при получении в водной среде.

Задачей изобретения является разработка способа, позволяющего снизить предел обнаружения моонитрофенолов (2-, 3- и 4-нитрофенолы) за счет более эффективного использования их реакционной способности и исключения гидролиза получаемых ацетатов. В этом состоит технический результат.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе определения моонитрофенолов в водных средах, включающем их химическую модификацию в ацетаты, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, новым является то, что модификацию проводят в две стадии, при этом на первой стадии в качестве реагента-модификатора применяют бром в количестве 0.01-0.05% от массы водной пробы, ацилирование проводят в среде органического растворителя, а для детектирования используют детектор электронного захвата.

Применение молекулярного брома в качестве дополнительного реагента-модификатора связано с тем, что моонитрофенолы проявляют высокую реакционную способность в реакциях электрофильного замещения [Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. - М.: Химия, 1990. - 560 с.]. Реакция бромирования протекает непосредственно в воде и завершается с количественным образованием бромпроизводных моонитрофенолов. Нами установлено, что бромпроизводные моонитрофенолов устойчивы в воде и органических растворителях, по крайней мере, в течение 24 часов.

Кроме того, введение в молекулы моонитрофенолов атомов брома значительно повышает гидрофобность молекул [Коренман Я.И. Экстракция фенолов. - Горький: Волго-Вятское книжное издательство, 1973. - 216 с.], что обеспечивает при последующей экстракции эффективное извлечение бромпроизводных моонитрофенолов из воды в органический экстракт (до 90%).

Последующее получение ацетатов бромпроизводных моонитрофенолов в органическом экстракте исключает гидролиз как получаемых эфиров, так и ацилирующего агента (уксусный ангидрид).

Наличие атомов брома в молекулах ацетатов моонитрофенолов позволяет использовать для их газохроматографического определения детектор электронного захвата (ДЭЗ), проявляющий высокую чувствительность и селективность к галогенсодержащим органическим соединениям [Высокоэффективная газовая хроматография / Под ред. Хайвера К.М. - М.: Мир, 1993. - 288 с.].

Способ определения моонитрофенолов в водных средах включает четыре этапа:

1. Получение бромпроизводных моонитрофенолов (химическая модификация, 1 стадия) - обработка водного образца молекулярным бромом. Нами установлено, что

наиболее эффективно бромирование моонитрофенолов протекает в слабощелочной среде, поэтому в качестве среды выбран щелочной глициновый буфер. При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в ароматическом ядре моонитрофенолов в положениях 2, 4 и 6, если они не заняты нитрогруппой. На фиг.1

5

2. Экстракционное концентрирование бромпроизводных моонитрофенолов методом жидкостной экстракции. Эта стадия предназначена для перевода полученных бромпроизводных из воды в более удобную для последующего ацилирования органическую фазу (толуол), повышения их концентрации в экстракте и отделения мешающих компонентов.

10

3. Получение ацетатов бромпроизводных моонитрофенолов (химическая модификация, 2 стадия) в органическом экстракте при взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии катализатора (триэтиламин). Ацилирование бромпроизводных нитрофенолов проводят для дезактивация адсорбционно-активной гидроксильной группы с целью улучшения их хроматографических характеристик. На фиг.2 приведена схема образования ацетата 4,6-дибром-2-нитрофенола.

15

4. Анализ полученных ацетатов бромпроизводных моонитрофенолов методом капиллярной газовой хроматографии с ДЭЗ.

20

Определение моонитрофенолов выполняют по следующей методике. В мерную колбу помещают 1000 см<sup>3</sup> анализируемой пробы. Для проведения бромирования создают слабощелочную среду: раствором щелочи устанавливают значение рН 11 и добавляют 11.2 г глицина. Исходный объем пробы делят на две равные части, в одну из которых вводят стандартную добавку моонитрофенолов; расчетная концентрация индивидуальных моонитрофенолов в пробе - 0.01 мкг/дм<sup>3</sup>. В обе части пробы добавляют бромную воду; расчетное содержание молекулярного брома в пробе 0.01-0.05%. Проводят бромирование анализируемых веществ в течение 2 мин. После завершения бромирования избыток брома удаляют раствором тиосульфата натрия; расчетная концентрация в пробе - 0.01 моль/дм<sup>3</sup>. Затем в обе части пробы вводят внутренний стандарт (2,4,6-трихлорфенол); расчетная концентрация в пробе - 0.4 мкг/дм<sup>3</sup>. Перед проведением экстракции обе части пробы нейтрализуют раствором серной кислоты до рН 2-3 и экстрагируют образовавшиеся бромпроизводные 11 см<sup>3</sup> толуола в течение 10 мин. После расслаивания фаз отбирают 10 см<sup>3</sup> экстракта, вводят 0.5 мл раствора щелочи (0.1 М) и реэкстрагируют бромпроизводные в течение 3 мин. После расслаивания фаз удаляют 9.5 см<sup>3</sup> экстракта, нейтрализуют реэкстракт раствором серной кислоты до рН 2-3 и повторно экстрагируют вещества в течение 3 мин. После расслаивания фаз отбирают 0.25 см<sup>3</sup> экстракта, добавляют 10 мм<sup>3</sup> катализатора (триэтиламин), 20 мм<sup>3</sup> уксусного ангидрида и проводят ацилирование в термостате при 60°C в течение 1.5-2 ч. Полученные ацетаты бромпроизводных моонитрофенолов анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

30

35

40

45

Идентификацию ацетатов бромпроизводных моонитрофенолов на полученной хроматограмме проводят по относительным временам удерживания  $t_x^*$ :

$$t_x^* = t_x / t_{сТ},$$

где  $t_x$  и  $t_{сТ}$  - исправленные времена удерживания компонентов анализируемой пробы и внутреннего стандарта (ацетат 2,4,6-трихлорфенола) соответственно.

50

Относительные времена удерживания компонентов анализируемой пробы сравнивают с относительными временами удерживания ацетатов бромпроизводных моонитрофенолов, полученных для стандартного раствора (табл.1).

Относительные времена удерживания	
Вещество	$t_{\text{х}}^*$
Ацетат 4,6-дибром-2-нитрофенола	3.617
Ацетат 2,6-дибром-4-нитрофенола	4.149
Ацетат 2,4,6-трибром-3-нитрофенола	6.862

Массовую концентрацию моонитрофенолов в анализируемой пробе воды определяют по формуле [Новак Й. Количественный анализ методом газовой хроматографии. - М.: Мир, 1978. - 179 с.]:

$$C_m (\text{мкг} / \text{дм}^3) = \frac{100 C_s V_s}{((S_i^* / S_i)(S_v / S_v^*) - 1) V_i}$$

где  $C_s$  - массовая концентрация определяемого моонитрофенола в стандартной добавке,  $\text{мкг} / \text{см}^3$ ,

$V_s$  - объем вводимой стандартной добавки,  $\text{см}^3$ ,

$V_i$  - объем анализируемой пробы,  $\text{см}^3$ ,

$S_i^*$ ,  $S_v^*$  - площади пиков определяемого ацетата бромпроизводного моонитрофенола и внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы с добавкой,

$S_i$ ,  $S_v$  - площади пиков определяемого ацетата бромпроизводного моонитрофенола и внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы без добавки.

Условия газохроматографического определения: температура детектора  $320^\circ\text{C}$ , испарителя  $320^\circ\text{C}$ , термостата колонок  $200^\circ\text{C}$ ; 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  $0.7 \text{ см}^3 / \text{мин}$ , поддув детектора  $15 \text{ см}^3 / \text{мин}$ , деление потока 1:30. На фиг.3 приведена хроматограмма стандартного раствора моонитрофенолов с концентрацией  $0.02 \text{ мкг} / \text{дм}^3$  (BC - ацетат 2,4,6-трихлорфенола, внутренний стандарт; 1 - ацетат 4,6-дибром-2-нитрофенола; 2-ацетат 2,6-дибром-4-нитрофенола; 3-ацетат 2,4,6-трибром-3-нитрофенола).

Примеры осуществления способа

Пример 1

В мерную колбу помещают  $1000 \text{ см}^3$  анализируемой пробы. Для проведения бромирования создают слабощелочную среду: раствором щелочи устанавливают значение pH 11 и добавляют 11.2 г глицина. Исходный объем пробы делят на две равные части, в одну из которых вводят стандартную добавку моонитрофенолов; расчетная концентрация индивидуальных моонитрофенолов в пробе -  $0.01 \text{ мкг} / \text{дм}^3$ . В обе части пробы добавляют бромную воду; расчетное содержание молекулярного брома в пробе  $0.0001\%$ . Проводят бромирование анализируемых веществ в течение 2 мин. После завершения бромирования избыток брома удаляют раствором тиосульфата натрия; расчетная концентрация в пробе -  $0.01 \text{ моль} / \text{дм}^3$ . Затем в обе части пробы вводят внутренний стандарт (2,4,6-трихлорфенол); расчетная концентрация в пробе -  $0.4 \text{ мкг} / \text{дм}^3$ . Перед проведением экстракции обе части пробы нейтрализуют раствором серной кислоты до pH 2-3 и экстрагируют образовавшиеся бромпроизводные  $11 \text{ см}^3$  толуола в течение 10 мин. После расслаивания фаз отбирают  $10 \text{ см}^3$  экстракта, вводят 0.5 мл раствора щелочи (0.1 М) и реэкстрагируют

бромпроизводные в течение 3 мин. После расслаивания фаз удаляют 9.5 см<sup>3</sup> экстракта, нейтрализуют реэкстракт раствором серной кислоты до рН 2-3 и повторно экстрагируют вещества в течение 3 мин. После расслаивания фаз отбирают 0.25 см<sup>3</sup> экстракта, добавляют 10 мм<sup>3</sup> катализатора (триэтиламин), 20 мм<sup>3</sup> уксусного ангидрида и проводят ацилирование в термостате при 60°C в течение 1.5-2 ч. Полученные ацетаты бромпроизводных моонитрофенолов анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

Способ неосуществим, так как предел обнаружения моонитрофенолов при содержании брома в пробе 0.0001% составляет 1.0 мкг/дм<sup>3</sup>, что выше, чем по прототипу.

#### Пример 2

Содержание брома в пробе - 0.001%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.05 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ неосуществим, так как предел обнаружения моонитрофенолов выше, чем по прототипу.

#### Пример 3

Содержание брома в пробе - 0.01%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ осуществим.

#### Пример 4

Содержание брома в пробе - 0.02%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ осуществим.

#### Пример 5

Содержание брома в пробе - 0.03%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ осуществим.

#### Пример 6

Содержание брома в пробе - 0.04%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ осуществим.

#### Пример 7

Содержание брома в пробе - 0.05%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ осуществим.

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

Таблица 2			
Примеры осуществления способа			
№ примера	Содержание брома по отношению к массе пробы, %	Достижимый предел обнаружения, мкг/дм <sup>3</sup>	Возможность осуществления заявляемого способа
По прототипу	-	0.01	-
1	0.0001	1.0	неосуществим
2	0.001	0.05	неосуществим
3	0.01	0.002	осуществим
4	0.02	0.002	осуществим
5	0.03	0.002	осуществим
6	0.04	0.002	осуществим
7	0.05	0.002	осуществим

Из примеров 1-7 табл.2 следует, что предлагаемый способ определения моонитрофенолов осуществим в диапазоне концентраций брома 0.01-0.05% по отношению к массе пробы. Дальнейшее увеличение концентрации брома нецелесообразно, поскольку не оказывает влияния на предел обнаружения моонитрофенолов. При содержании брома менее 0.01% образуется недостаточное

количество бромпроизводных моонитрофенолов.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества:

5 1. Более низкий предел обнаружения моонитрофенолов в воде: 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>; по прототипу - 0.01 мкг/дм<sup>3</sup>.

2. Меньшее количество стадий аналитического цикла - 4; по прототипу - 12.

3. Применение на стадии инструментального определения более доступного оборудования - газовый хроматограф, по прототипу - автоматическая система  
10 экстракционного концентрирования, хромато-масс-спектрометр.

#### Формула изобретения

Способ определения моонитрофенолов в водных средах, включающий их  
15 химическую модификацию в ацетаты, проводимую в две стадии с применением на первой стадии в качестве реагента-модификатора брома в количестве 0,01-0,05% от массы водной пробы в присутствии глицина, экстракционное концентрирование бромпроизводных толуола, ацилирование в среде уксусного ангидрида и  
газохроматографическое детектирование полученных ацетатов бромпроизводных  
20 моонитрофенолов с использованием детектора электронного захвата.

25

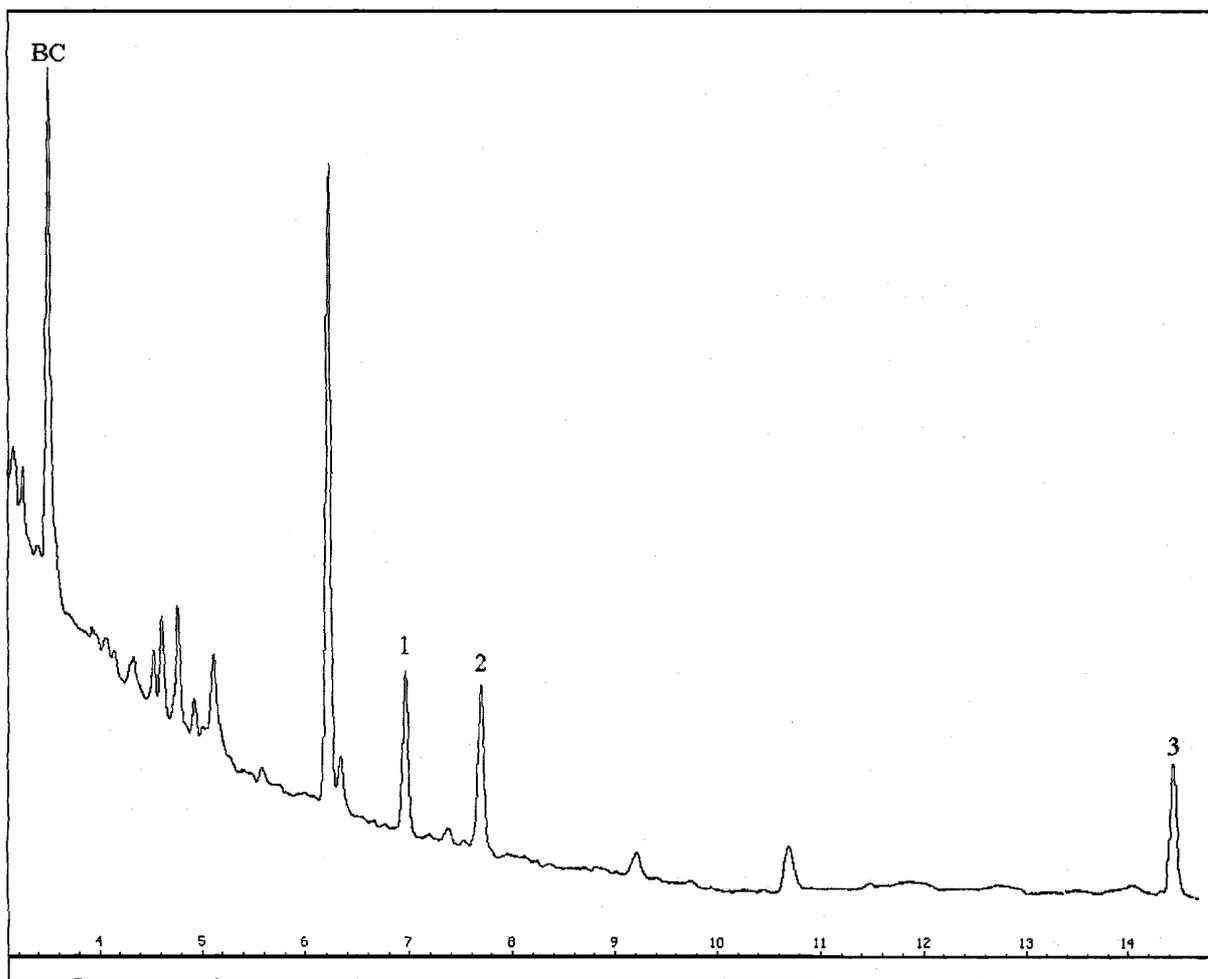
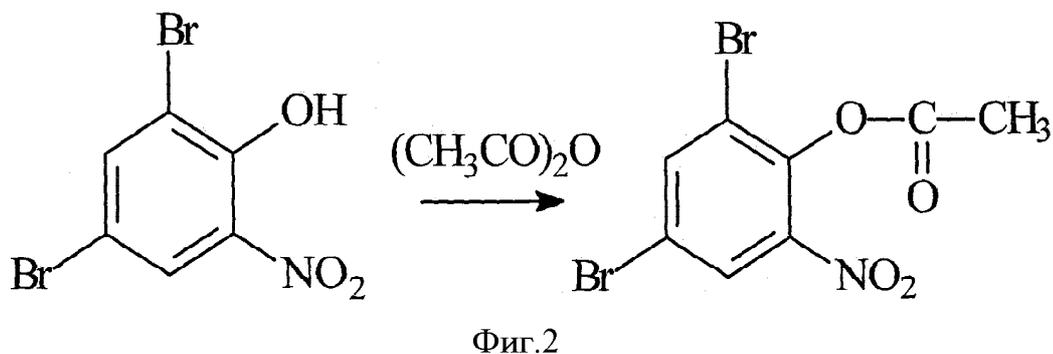
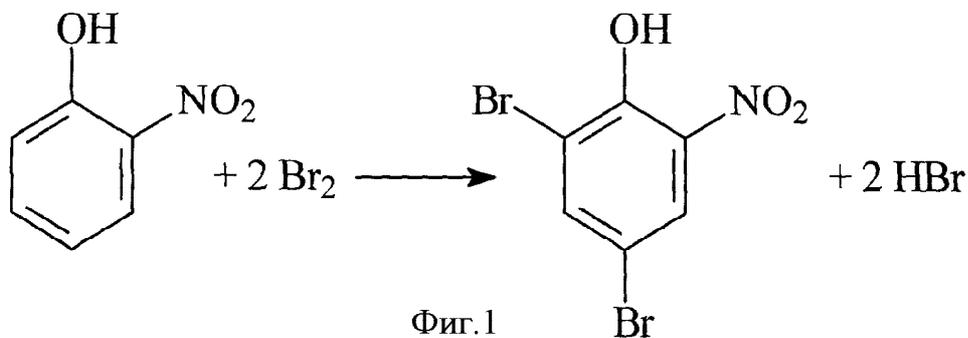
30

35

40

45

50



Фиг.3