

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) RU⁽¹¹⁾2164682⁽¹³⁾ C1(51) МПК⁷ G01N30/00, G01N30/02

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

Статус: по данным на 27.09.2016 - прекратил действие

(21), (22) Заявка: **99115900/28, 22.07.1999**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.07.1999(43) Дата публикации заявки: **27.03.2001**(45) Опубликовано: **27.03.2001**(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **SU 1402926 A1, 15.06.1988. SU 392405 A,
12.10.1973. DE 3916219 A1, 28.12.1989. US
5001071 A, 19.03.1991.**Адрес для переписки:
**394017, г.Воронеж, пр. Революции 19,
Воронежская государственная
технологическая академия**

(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 УСТАНОВЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ МЕЖДУ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ФАЗОЙ И ВОДОЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии. В способе построение зависимости относительной концентрации фенолов в экстракте от соотношения объемов водной и органической фаз (r) не требует определения абсолютных концентраций фенолов ни в одной из контактирующих фаз. Технический результат - повышение точности селективности. 1 з.п.ф-лы, 1 ил., 3 табл.

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть использовано для установки коэффициентов распределения (D) фенолов между органической фазой и водой.

Одним из главных факторов, обуславливающих чувствительность методики определения органических веществ, является эффективность концентрирования, выполняемого методом жидкостной экстракции. Поэтому основной задачей на стадии концентрирования является поиск экстракционной системы, характеризующейся максимальными коэффициентами распределения определяемых веществ. Поиск оптимальной экстракционной системы для проведения количественного химического анализа основывается на значении коэффициента D в соответствующих системах. В связи с отсутствием сведений о коэффициентах распределения многих органических веществ в системах органический растворитель - вода возникает необходимость их экспериментального установления.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к заявляемому решению является способ установления коэффициентов распределения фенолов, предусматривающий фотометрическое определение исходной и равновесной (после распределения вещества между фазами) концентраций вещества в водной фазе и расчет D по логарифмической зависимости равновесных концентраций в органической (C_o) и водной (C_v) фазах (Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1973. С. 27).

Недостатками прототипа являются:

- необходимость точного определения как исходной, так и равновесной концентраций вещества в водной фазе;
- невозможность установления коэффициентов D малорастворимых в воде веществ;
- малая селективность фотометрического определения концентраций фенолов в воде;
- высокая трудоемкость способа.

Задачей изобретения является разработка способа установления коэффициента распределения фенолов между органической фазой и водой, не требующего определения абсолютных концентраций веществ ни в одной из контактирующих фаз, обладающего высокой селективностью, позволяющего быстро и точно устанавливать коэффициенты D фенолов, характеризующихся различной растворимостью в воде.

Поставленная задача достигается тем, что в способе установления коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой, включающем подготовку исходного водного раствора, экстракционное концентрирование, детектирование и расчет коэффициента D, новым является то, что детектирование осуществляется в органической фазе газохроматографическим методом и для расчета коэффициентов D применяется зависимость относительной концентрации вещества в органической фазе (C_o) от соотношения объемов водной и органической фаз (r).

Положительный эффект по предлагаемому способу достигается за счет того, что построение зависимости $C_o = f(r)$ не требует определения абсолютных концентраций фенолов ни в одной из контактирующих фаз. Метод высокоэффективной капиллярной газовой хроматографии, используемый для детектирования фенолов в экстракте, обладает высокой селективностью и располагает широким набором детекторов. Кроме того, применение микрожидкостного варианта экстракции ($r = 50-1000$) позволяет варьировать концентрации фенолов в органической фазе в широком диапазоне.

Способ установления коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой включает 4 этапа:

- 1) подготовку исходных водных растворов фенолов;
- 2) проведение микрожидкостной экстракции;
- 3) газохроматографическое детектирование;
- 4) расчет коэффициентов D.

Установление коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой выполняют по следующей методике.

Готовят раствор фенолов в дистиллированной воде с уровнем концентраций, соответствующим типу применяемого детектора. Раствор помещают в мерные колбы объемом 250 см³ (5-8 параллельных определений). Экстракцию проводят при соотношениях объемов водной и органической фаз $r = 50-1000$ с помощью магнитной мешалки (ММ-5, 5000 об/мин) в течение 15-20 мин. После расслаивания фаз (~20 мин) органический слой отбирают и смешивают с раствором вещества - внутреннего стандарта. Экстракт анализируют методом капиллярной газовой хроматографии.

На полученных хроматограммах площади всех пиков нормируют к площади пика вещества - внутреннего стандарта и эти величины (C_o) применяются для расчета коэффициентов D .

Основная формула (Коренман И.М. Экстракция органических веществ. Горький: Изд-во ГГУ, 1973. С. 25):

$$D = Rr/(1-R), \quad (1)$$

где R - степень извлечения вещества в органическую фазу,

$$r = V_B/V_O,$$

V_B и V_O - равновесные объемы водной и органической фаз.

После преобразования уравнения (1) получают:

$$D = \frac{r C_o V_o}{N - C_o V_o}, \quad (2)$$

где C_o - относительная концентрация распределяемого вещества в экстракте,

D - коэффициент распределения в данной системе,

N - относительная масса вещества в системе.

Из равенства:

$$D = \frac{r C_{o1} V_{o1}}{N - C_{o1} V_{o1}} = \frac{r C_{o2} V_{o2}}{N - C_{o2} V_{o2}} = \dots = \frac{r C_{om} V_{om}}{N - C_{om} V_{om}} \quad (m=5)$$

находят N

$$N_{nm} = \frac{C_{on} C_{om} (V_{om} - V_{on})}{C_{on} - C_{om}} \quad (n=1...5, m=1...5).$$

Перебирают все возможные пары значений (для 5-ти определений возможно 10 вариантов) и наконец среднее N_{cp} . Затем по формуле (2) вычисляют D .

Примеры осуществления способа

Пример 1

Установление коэффициента распределения фенола в экстракционной системе бутилацетат/вода. Готовят раствор фенола в дистиллированной воде (рН ~2) в интервале концентраций 10 - 30 мг/дм³. Раствор помещают в мерные колбы объемом 250 см³. Экстракцию проводят в интервале $r = 50-1000$ при помощи магнитной мешалки (ММ-5, 5000 об/мин) в течение 15-20 мин. После расслаивания фаз (~20 мин) органический слой (0.2 см³) отбирают и смешивают с раствором вещества - внутреннего стандарта (н-декан, объем добавки 0,2 см³, концентрация в экстракте 0,1 - 0,5 мг/см³). Экстракт анализируют методом капиллярной газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором: газовый хроматограф ЦВЕТ-560, кварцевая капиллярная колонка - 25 м x 0.2 мм, неподвижная жидкая фаза SE-54, температура колонки - 120°C, скорость газа (гелий,

99,99%) через колонку - 0,5 см³/мин, температура пламенно-ионизационного детектора - 250°C, температура испарителя - 250°C, расход водорода - 30 см³/мин, воздуха - 300 см³/мин, поддув детектора - 25 см³/мин, деление потока - 1:35, объем вводимой дозы 1-10 мм³.

На полученных хроматограммах площадь пика фенола нормируют к площади пика н-декана и эти величины (C_0) применяют для расчета коэффициента D.

Результаты установления коэффициента распределения фенола в экстракционной системе бутилацетат/вода приведены в таблице 1.

Способ достоверен, так как табличное значение коэффициента распределения фенола в экстракционной системе бутилацетат/вода $\bar{D} = 49,5$ (Коренман Я.И. Экстракция фенолов. Горький: Волго-Вятское книжное изд-во, 1973. С. 169).

Пример 2.

Установление коэффициента распределения 2,6-дихлорфенола в экстракционной системе о-кислор/вода.

Готовят раствор 2,6-дихлорфенола в дистиллированной воде (рН ~2) в интервале концентраций 0,1 - 0,5 мг/дм³. Раствор помещают в мерные колбы объемом 250 см³. Экстракцию проводят в интервале $r = 50-1000$ при помощи магнитной мешалки (ММ-5, 5000 об/мин) в течение 15 - 20 мин. После расслаивания фаз (~ 20 мин) органический слой (0,2 см³) отбирают и смешивают с раствором вещества - внутреннего стандарта (н-декан, объем добавки 0,2 см³, концентрация в экстракте 0,1 - 0,5 мг/см³). Экстракт анализируют методом капиллярной газовой хроматографии с фотоионизационным детектором (ФИД-1020, УФ-лампа с энергией излучения 10,2 эВ, АО "ХРОМДЕТ"): газовый хроматограф ЦВЕТ-560, кварцевая капиллярная колонка 25 м x 0,2 мм, неподвижная жидкая фаза SE-54, температура колонки - 120°C, скорость газа (гелий, 99,99%) через колонку - 0,5 см³/мин, температура фотоионизационного детектора - 200°C, температура испарителя - 250°C, поддув детектора - 10 см³/мин, деление потока - 1:35, объем вводимой дозы 1-10 мм³.

На полученных хроматограммах площадь пика 2,6-дихлорфенола нормируют к площади пика н-декана и эти величины (C_0) применяют для расчета коэффициента D.

Результаты установления коэффициента распределения 2,6-дихлорфенола в экстракционной системе о-кислор/вода приведены в таблице 2.

Способ позволяет установить коэффициент D при условиях, когда равновесная концентрация 2,6-дихлорфенола в водной фазе ниже предела обнаружения фотометрическим методом.

Пример 3.

Установление коэффициента распределения 2,4-дибромфенола в экстракционной системе бутилацетата/вода.

Готовят раствор 2,4-дибромфенола в дистиллированной воде (рН ~2) в интервале концентраций 0,001-0,01 мг/дм³. Раствор помещают в мерные колбы объемом 250 см³. Экстракцию проводят в интервале $r = 50-1000$ при помощи магнитной мешалки (ММ-5, 5000 об/мин) в течение 15 - 20 мин. После расслаивания фаз (~20 мин) органический слой (0,2 см³) отбирают и смешивают с раствором вещества - внутреннего стандарта (2,4-дихлорфенол, объем добавки 0,2 см³, концентрация в экстракте 0,005 - 0,01 мг/см³). Экстракт анализируют методом капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата: газовый хроматограф ЦВЕТ-560, кварцевая капиллярная колонка 25 м x 0,2 мм, неподвижная жидкая фаза SE-54, температура колонки - 140°C, скорость газа (азот, ос. ч.) через колонку - 0,5 см³/мин, температура детектора электронного захвата - 300°C, температура испарителя - 300°C, поддув детектора - 25 см³/мин, деление потока - 1:35, объем вводимой дозы 1 - 10 мм³.

На полученных хроматограммах площадь пика 2,4-дибромфенола нормируют к площади пика 2,4-дихлорфенола и эти величины (C_0) применяют для расчета коэффициента D.

Результаты установления коэффициента распределения 2,4-дибромфенола в экстракционной системе бутилацетат/вода приведены в таблице 3.

Способ позволяет установить коэффициент D при условиях, когда равновесная концентрация 2,4-дибромфенола в водной фазе ниже предела обнаружения фотометрическим методом.

Следует отметить, что для установления коэффициентов D эффективней применять метод аппроксимации нелинейных зависимостей программного обеспечения "ORIGIN", Microcal Software Inc., USA, версии 2.x-5.x (см. чертеж).

Из примеров 1 - 3 следует, что предлагаемый способ установления коэффициентов распределения

фенолов между органической фазой и водой не требует определения абсолютных концентраций фенолов ни в одной из контактирующих фаз, обладает высокой селективностью, позволяет быстро и точно устанавливать коэффициенты D фенолов, характеризующихся различной растворимостью в воде.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества:

- применение метода высокоэффективной газовой капиллярной хроматографии позволяет устанавливать коэффициенты D одновременно для цепей группы фенолов, что значительно снижает трудоемкость эксперимента;
- расширяется круг фенолов, для которых можно установить коэффициенты распределения.

Формула изобретения

1. Способ установления коэффициентов распределения фенолов между органической фазой и водой, включающий подготовку исходного водного раствора, экстракционное концентрирование, детектирование и расчет коэффициентов, отличающийся тем, что детектирование осуществляют в органической фазе газохроматографическим методом и для расчета коэффициентов используют зависимость относительной концентрации вещества в органической фазе от соотношения объемов водной и органической фаз.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что расчет коэффициентов осуществляют по формуле

$$D = \frac{r C_o V_o}{N - C_o V_o},$$

где D - коэффициент распределения в данной экстракционной системе;

r - соотношение равновесных объемов водной и органической фаз;

C_o - относительная концентрация распределяемого вещества в экстракте;

V_o - равновесный объем органической фазы, см³;

N - относительная масса вещества в экстракционной системе.

РИСУНКИ

[Рисунок 1](#), [Рисунок 2](#), [Рисунок 3](#), [Рисунок 4](#)

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: **22.07.2001**

Номер и год публикации бюллетеня: **10-2003**

Извещение опубликовано: **10.04.2003**
