



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2011124575/15, 16.06.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
16.06.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2011

(45) Опубликовано: 20.08.2012 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: Vermeulen A., Welvaert K., Vercammen J. Evaluation of a dedicated gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of phenols in water // Journal of Chromatography A, 2005, vol.1071, p.41-46. Габов Д., Груздев И. Идентификация и определение фенольных соединений в почве методом реакционной газовой хроматографии. Найдено 24.01.2012 из (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),  
Кузиванов Иван Михайлович (RU),  
Кондратенок Борис Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

**(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТИЛФЕНОЛОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля водных сред. Описан способ определения метилфенолов в водных средах, включающий их химическую модификацию в ацетаты, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, где на первой стадии

химической модификации в качестве реагента-модификатора применяют йод в количестве 0.005-0.015% в присутствии ацетата аммония и аммиака в количестве 0.3-1.0% от массы водной пробы, ацилирование проводят в среде органического растворителя, а для детектирования используют детектор электронного захвата. Изобретение обеспечивает повышение чувствительности анализа. 7 пр., 2 табл., 3 ил.

(56) (продолжение):

Интернет <URL: <http://ib.komisc.ru/add/old/t/ru/ir/vt/01-48/04.html>>. Последнее изменение 19.12.2001. Груздев И., Кондратенок Б. Экстракционно-хроматографическое определение галогензамещенных фенолов в водных средах. Вестник Института биологии Коми НЦ УрО РАН, с.13-17. RU 2344417 C1, 20.01.2009. RU 2183832 C2, 20.06.2002.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 459 203** (13) **C1**

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

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2011124575/15, 16.06.2011**

(24) Effective date for property rights:  
**16.06.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **16.06.2011**

(45) Date of publication: **20.08.2012 Bull. 23**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF DETERMINING METHYLPHENOLS IN AQUEOUS MEDIA**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described is a method of determining methylphenols in aqueous media, involving chemical modification thereof into acetates, extraction concentration and gas-chromatographic detection, where at the first chemical modification step, the modifier reactant

used is iodine in amount of 0.005-0.015% in the presence of ammonium acetate and ammonia in amount of 0.3-1.0% of the weight of the water sample; acylation is carried out in a medium of an organic solvent, and an electron capture detector is used for detection.

EFFECT: high sensitivity of analysis.

7 ex, 2 tbl, 3 dwg

R U 2 4 5 9 2 0 3 C 1

R U 2 4 5 9 2 0 3 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 метилфенолов [Vermeulen A., Welvaert K., Vercammen J. Evaluation of a dedicated gas chromatography-mass spectrometry method for the analysis of phenols in water // Journal of Chromatography A. - 2005. - Vol.1071. - P.41-46].

Недостатком прототипа является высокий предел обнаружения метилфенолов, связанный с малоэффективным экстракционным концентрированием и полуколичественным образованием ацетатов вследствие их гидролиза при получении в водной среде.

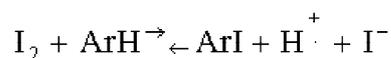
Задачей изобретения является разработка способа, позволяющего снизить предел обнаружения метилфенолов (2-метилфенол, 3-метилфенол, 4-метилфенол, 2,4-диметилфенол, 2,6-диметилфенол и фенол) за счет более эффективного использования их реакционной способности и исключения гидролиза получаемых ацетатов. В этом состоит технический результат.

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе определения метилфенолов в водных средах, включающем их химическую модификацию в ацетаты, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, новым является то, что на первой стадии химической модификации в качестве реагента-модификатора применяют йод в количестве 0.005-0.015% в присутствии ацетата аммония и аммиака в количестве 0.3-1.0% от массы водной пробы, ацилирование проводят в среде органического растворителя, а для детектирования используют детектор электронного захвата.

Применение молекулярного йода в качестве дополнительного реагента-модификатора связано с тем, что введение в молекулы метилфенолов атомов йода значительно повышает гидрофобность молекул [Коренман Я.И. Экстракция фенолов. - Горький: Волго-Вятское книжное издательство, 1973. - 216 с.], что обеспечивает при последующей жидкостной экстракции эффективное извлечение йодпроизводных метилфенолов из воды в органический экстракт (75-95%).

Кроме того, наличие атомов йода в молекулах метилфенолов 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.].

Проведение йодирования метилзамещенных фенолов в присутствии ацетата аммония и аммиака связано с тем, что при одинаковом содержании этих веществ в воде создается слабощелочной буферный раствор со значением pH ~9.5. Проведение йодирования в щелочной среде необходимо, так как при pH ≤ 7 реакция йодирования уже заметно обратима [Беккер Х., Домшке Г., Фангхенель Э. Органикум. М.: Мир, 1979. Т.2. 442 с.]:



Кроме того, смещение в щелочную область сопровождается переходом метилфенолов в фенолят-анионы (pK<sub>a</sub> ~ 10):



Наличие отрицательного заряда у фенолят-анионов усиливает смещение электронной плотности связи О-Н к ароматическому кольцу (+М-эффект), что повышает их активность в реакциях электрофильного замещения [Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990. 560 с.].

Йодирование в этих условиях завершается с количественным образованием йодпроизводных метилфенолов уже через минуту после начала реакции. Получаемые йодпроизводные метилфенолов устойчивы в воде и органических растворителях, по крайней мере, в течение 24 часов.

Следует отметить, что йодирование метилфенолов в другом буферном растворе со значением рН ~9.5 (глициновый, боратный) не позволяет осуществить заявляемый способ определения метилфенолов. Это указывает на наличие специфического взаимодействия молекулярного йода с применяемыми компонентами (ацетат аммония и аммиак), повышающего эффективность йодирования метилфенолов в воде.

Способ определения метилфенолов в водных средах включает четыре этапа.

1) Получение йодпроизводных метилфенолов (химическая модификация, 1 стадия) - обработка водного образца молекулярным йодом в условиях щелочного буферного раствора (рН ~9.5). При йодировании атомы йода замещают атомы водорода в ароматическом ядре метилфенолов в положениях 2, 4 и 6, если они не заняты метильными группами. Таким образом, фенол и 3-метилфенол образуют трийодпроизводные, 2- и 4-метилфенолы - дийодпроизводные, 2,4- и 2,6-диметилфенолы - монойодпроизводные. На рис.1 приведена схема образования 2,6-диметил-4-йодфенола.

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

3) Получение ацетатов йодпроизводных метилфенолов (химическая модификация, 2 стадия) в органическом экстракте при взаимодействии с уксусным ангидридом в присутствии катализатора (триэтиламин). Ацилирование йодпроизводных метилфенолов проводят для дезактивации адсорбционно-активной гидроксильной группы с целью улучшения их хроматографических характеристик. На рис.2 приведена схема образования ацетата 2,6-диметил-4-йодфенола.

4) Анализ полученных ацетатов йодпроизводных метилфенолов методом капиллярной газовой хроматографии с ДЭЗ.

Определение метилфенолов выполняют по следующей методике. В мерную колбу помещают 1000 см<sup>3</sup> анализируемой пробы, добавляют ацетат аммония и водный раствор аммиака в количестве 0.3-1.0% от массы образца. Исходную пробу делят на две равные части, в одну из которых вводят стандартные добавки метилфенолов; расчетная концентрация индивидуальных метилфенолов составляет 0.005 мкг/дм<sup>3</sup>. В обе части пробы добавляют йодную воду; расчетное содержание молекулярного йода в пробе 0.005-0.015%. Йодирование проводят в течение одной минуты при комнатной температуре. После завершения йодирования избыток йода удаляют раствором тиосульфата натрия; расчетная концентрация в пробе - 0.01 моль/дм<sup>3</sup>. Далее подкисляют водные растворы до значения рН 2-3 раствором серной кислоты и экстрагируют образовавшиеся йодпроизводные 11 см<sup>3</sup> толуола в течение 10 минут. После расслаивания фаз отбирают 10 см<sup>3</sup> экстракта, вводят 0.5 мл раствора щелочи (0.1 М) и реэкстрагируют йодпроизводные в течение 3 мин. После

расслаивания фаз удаляют 9.5 см<sup>3</sup> экстракта, нейтрализуют реакт раствором серной кислоты до pH 2-3, в обе части пробы вводят внутренний стандарт (4,6-дибром-1,2-диметоксибензол); расчетная концентрация в пробе - 0.5 мкг/см<sup>3</sup> и повторно экстрагируют вещества в течение 3 мин. После раслаивания фаз отбирают 0.2 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 70°C в течение 50 минут. Полученные ацетаты йодпроизводных метилфенолов 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 - 300 кПа, поддув детектора - 20 см<sup>3</sup>/мин, деление потока - 1:30. Температура детектора 320°C, испарителя 320°C, термостата колонок 200°C.

На рис.3 приведена хроматограмма стандартного раствора метилфенолов с концентрацией 0.5 мкг/дм<sup>3</sup>: 1 - ацетат 6-йод-2,4-диметилфенола, 2 - ацетат 4-йод-2,6-диметилфенола, 3 - внутренний стандарт, 4 - ацетат 2,6-дийод-4-метилфенола, 5 - ацетат 4,6-дийод-2-метилфенола, 6 - ацетат 2,4,6-трийодфенола, 7 - ацетат 2,4,6-трийод-3-метилфенола.

Идентификацию ацетатов йодпроизводных метилфенолов 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 ацетатов йодпроизводных метилфенолов, полученных для стандартного раствора (табл.1).

Относительные времена удерживания		Таблица 1
Вещество	$t^*$	
ацетат 6-йод-2,4-диметилфенола	0.65	
ацетат 4-йод-2,6-диметилфенола	0.71	
внутренний стандарт	1.00	
ацетат 2,6-дийод-4-метилфенола	1.59	
ацетат 4,6-дийод-2-метилфенола	1.62	
ацетат 2,4,6-трийодфенола	3.01	
ацетат 2,4,6-трийод-3-метилфенола	4.03	

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

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

где  $C_s$  - концентрация определяемого метилфенола в растворе стандартной добавки, мкг/см<sup>3</sup>;

$V_s$  - объем вводимого раствора стандартной добавки, см<sup>3</sup>;

$V_i$  - объем анализируемой пробы, в который вводится добавка, см<sup>3</sup>;

$S_i^*$ ,  $S_v^*$  - площади пиков определяемого йодпроизводного метилфенола и

внутреннего стандарта соответственно на хроматограмме пробы с добавкой;

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

Примеры осуществления способа

5

Пример 1. В мерную колбу помещают 1000 см<sup>3</sup> анализируемой пробы и добавляют ацетат аммония и водный раствор аммиака в количестве 0.1% от массы водного образца. Исходную пробу делят на две равные части, в одну из которых вводят стандартные добавки метилфенолов; расчетная концентрация индивидуальных метилфенолов составляет 0.005 мкг/дм<sup>3</sup>. В обе части пробы добавляют йодную воду; расчетное содержание молекулярного йода в пробе 0.001%. Йодирование проводят в течение одной минуты при комнатной температуре. После завершения йодирования избыток йода удаляют раствором тиосульфата натрия; расчетная концентрация в 15 пробе - 0.01 моль/дм<sup>3</sup>. Далее подкисляют водные растворы до значения pH 2-3 раствором серной кислоты и экстрагируют образовавшиеся йодпроизводные 11 см<sup>3</sup> толуола в течение 10 минут. После расслаивания фаз отбирают 10 см<sup>3</sup> экстракта, вводят 0.5 мл раствора щелочи (0.1 М) и реэкстрагируют йодпроизводные в течение 3 20 мин. После расслаивания фаз удаляют 9.5 см<sup>3</sup> экстракта, нейтрализуют реэкстракт раствором серной кислоты до pH 2-3, в обе части пробы вводят внутренний стандарт (4,6-дибром-1,2-диметоксибензол); расчетная концентрация в пробе - 0.5 мкг/см<sup>3</sup> и повторно экстрагируют вещества в течение 3 мин. После расслаивания фаз отбирают 0.2 см<sup>3</sup> экстракта, добавляют 10 мм<sup>3</sup> катализатора (триэтиламин), 20 мм<sup>3</sup> 25 уксусного ангидрида и проводят ацилирование в термостате при 70°C в течение 50 минут. Полученные ацетаты йодпроизводных метилфенолов анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

30

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

Пример 2. Содержание ацетата аммония и аммиака в пробе - 0.3%, йода - 0.001%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.5 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ неосуществим, так как предел обнаружения метилфенолов выше, чем по прототипу.

35

Пример 3. Содержание ацетата аммония и аммиака в пробе - 0.3%, йода - 0.005%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.002 мкг/дм<sup>3</sup>. Способ осуществим.

Пример 4. Содержание ацетата аммония и аммиака в пробе - 0.4%, йода - 0.01%.

40

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

Пример 5. Содержание ацетата аммония и аммиака в пробе - 0.8%, йода - 0.01%.

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

45

Пример 6. Содержание ацетата аммония и аммиака в пробе - 0.8%, йода - 0.015%.

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

Пример 7. Содержание ацетата аммония и аммиака в пробе - 1.0%, йода - 0.015%.

50

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

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

Примеры осуществления способа					
№ примера	Содержание NH <sub>4</sub> OH, %	Содержание CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> , %	Содержание I <sub>2</sub> , %	Предел обнаружения, мкг/дм <sup>3</sup>	Возможность осуществления заявляемого способа
По прототипу	-	-	-	0.01	-
1	0.1	0.1	0.001	1	неосуществим
2	0.3	0.3	0.001	0.5	неосуществим
3	0.3	0.3	0.005	0.002	осуществим
4	0.4	0.4	0.01	0.002	осуществим
5	0.8	0.8	0.01	0.002	осуществим
6	0.8	0.8	0.015	0.002	осуществим
7	1.0	1.0	0.015	0.002	осуществим

Из примеров 1-7 и табл. следует, что предлагаемый способ определения метилфенолов осуществим при содержании ацетата аммония и аммиака 0.3-1.0% по отношению к массе пробы, йода - 0.005-0.015%. Дальнейшее увеличение концентрации йода и компонентов буферного раствора нецелесообразно, поскольку не оказывает влияния на предел обнаружения метилфенолов. При содержании йода менее 0.005% образуется недостаточное количество йодпроизводных метилфенолов.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества.

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

2) Ацилирование проводится в среде органического растворителя (толуол), где исключен гидролиз как ацетатов, так и ацилирующего агента (уксусный ангидрид), что способствует снижению пределов обнаружения метилфенолов.

3) Применение на стадии инструментального определения более доступного оборудования: газовый хроматограф с ДЭЗ, по прототипу - хромато-масс-спектрометр с испарителем, позволяющим программировать температуру (PTV).

#### Формула изобретения

Способ определения метилфенолов в водных средах, включающий их химическую модификацию в ацетаты, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, отличающийся тем, что на первой стадии химической модификации в качестве реагента-модификатора применяют йод в количестве 0,005-0,015% в присутствии ацетата аммония и аммиака в количестве 0,3-1,0% от массы водной пробы, ацилирование проводят в среде органического растворителя, а для детектирования используют детектор электронного захвата.

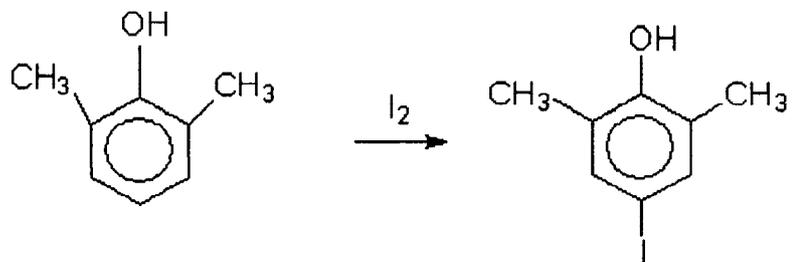


Рис. 1

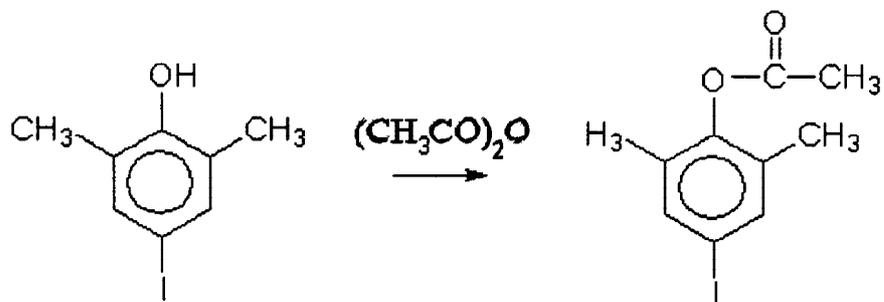


Рис. 2

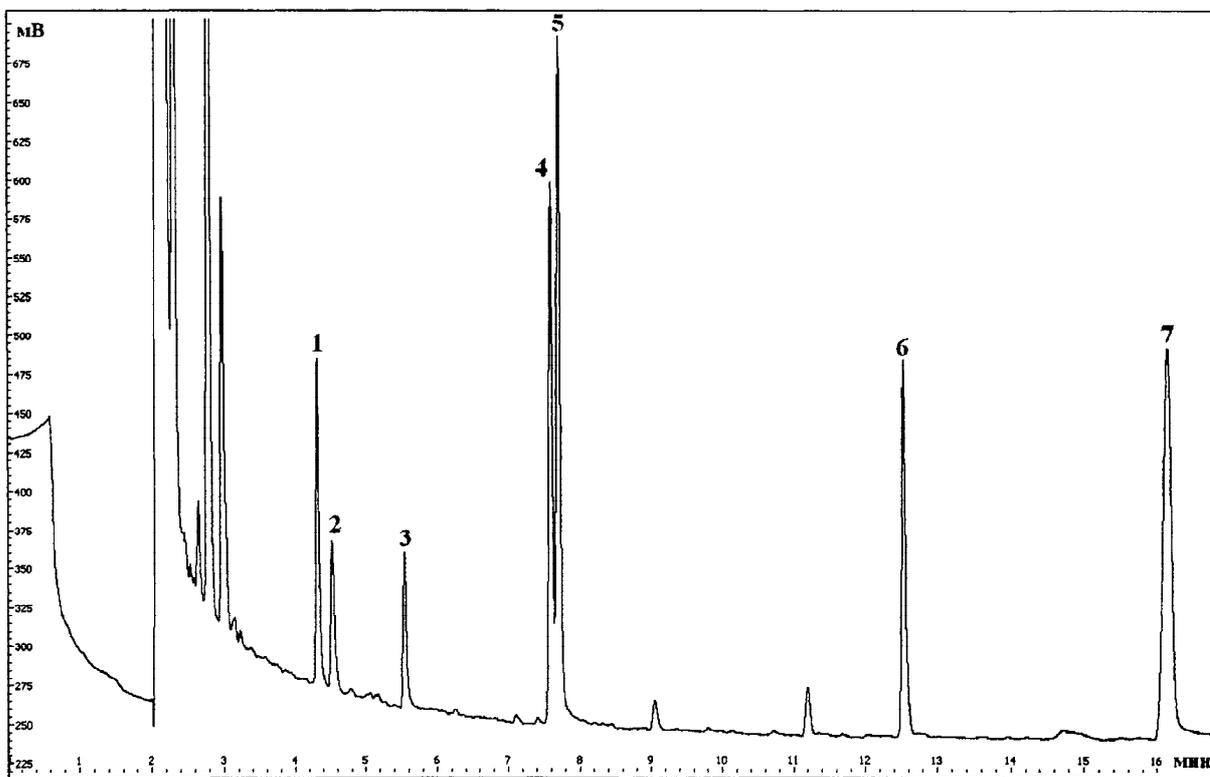


Рис. 3