



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

G01N 21/64 (2022.05); G01N 33/1826 (2022.05); G01N 1/40 (2022.05); G01N 2001/4061 (2022.05)

(21)(22) Заявка: 2021106459, 11.03.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.03.2021Дата регистрации:
01.07.2022

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 11.03.2021

(45) Опубликовано: 01.07.2022 Бюл. № 19

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Хумонина Оксана Владимировна (RU),
Темерев Сергей Васильевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: Измерение массовой концентрации
химических веществ люминесцентными
методами в объектах окружающей среды:
Сборник методических указаний. Москва.
Федеральный центр госсанэпиднадзора
Минздрава России, 2003, с.95-108, МУК
4.1.1263-03. Методика измерений массовой
концентрации фенолов (общих и летучих) в
пробах природных, питьевых и сточных вод
(см. прод.)

(54) Экстракционно-флуориметрический способ определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии и представляет способ определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова. Экстракционно-флуориметрический способ определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова включает разделение снеговой воды фильтрованием в атмосфере аргона через трековую мембрану на фильтрат и осадок, трековую мембрану с твердой компонентой снежного покрова помещают в пробирку, добавляют раствор гидроксида натрия и 2 мл гексана и экстрагируют в течение 1 минуты мешающие определению фенолов нефтепродукты, после разделения фаз гексановый (верхний) слой отбрасывают, а из нижнего слоя экстрагируют

фенолы бутилацетатом в кислой среде pH=3-6 хлороводородной кислоты. Экстрагирование фенолов осуществляют путем приливания бутилацетата порциями по 2 мл 5 раз с последующим встряхиванием по 2 минуты и разделением фаз в делительной воронке. Затем к нижнему слою разделившегося экстракта прибавляют реэкстрагент - раствор 1% гидроксида натрия порциями по 2 мл 5 раз, полученный реэкстракт флуориметрируют и определяют концентрацию фенолов с учетом гравиметрической мутности. Использование способа позволяет количественно определить содержание фенолов в твердой компоненте снежного покрова. 1 табл.

(56) (продолжение):

флуориметрическим методом на анализаторе жидкости "ФЛЮОРАТ-02". ПНД Ф 14.1:2.4.182-02, Москва, 2002. SU 928221 A1, 15.05.1982. SU 1415157 A1, 07.08.1988. RU 2091766 C1, 27.09.1997. RU 2549452 C1, 27.04.2015. CN 1083928 A, 16.03.1994. CN 101661002 B, 31.08.2011. Preconcentration of polar phenolic compounds from water samples and soil extract by liquid-phase microextraction and determination via liquid chromatography with ultraviolet detection. Talanta. 2016;148:292-300.

R U 2 7 7 5 4 6 6 C 1

R U 2 7 7 5 4 6 6 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 21/64 (2006.01)
G01N 33/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

G01N 21/64 (2022.05); G01N 33/1826 (2022.05); G01N 1/40 (2022.05); G01N 2001/4061 (2022.05)

(21)(22) Application: **2021106459, 11.03.2021**(24) Effective date for property rights:
11.03.2021Registration date:
01.07.2022

Priority:

(22) Date of filing: **11.03.2021**(45) Date of publication: **01.07.2022** Bull. № 19

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",
TSRTPPTUIS**

(72) Inventor(s):

**Khumonina Oksana Vladimirovna (RU),
Temerev Sergej Vasilevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **EXTRACTION-FLUORIMETRIC METHOD FOR DETERMINING PHENOLS IN THE SOLID COMPONENT OF SNOW COVER**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to analytical chemistry and constitutes a method for determining phenols in the solid component of snow cover. Extraction-fluorimetric method for determining phenols in the solid component of snow cover includes the stages of separating snow water by filtering in an argon atmosphere through a track-etched membrane into the filtrate and the sediment, placing the track-etched membrane with the solid component of snow cover in a tube, adding a sodium hydroxide solution and 2 ml of hexane and extracting the petroleum products preventing the determination of phenols for 1 minute; after separating the phases, discarding the hexane (top

layer and extracting phenols from the bottom layer with butyl acetate in a pH=3-6 acidic medium of hydrochloric acid. Phenols are extracted by pouring in butyl acetate in 2 ml portions 5 times, followed by shaking for 2 minutes and separating phases in a dividing funnel. A re-extractant - a 1% sodium hydroxide solution is then added to the lower layer of the separated extract in 2 ml portions 5 times, the resulting reextract undergoes fluorimetry, and the concentration of phenols is determined accounting for the gravimetric turbidity.

EFFECT: possibility of quantifying the content of phenols in the solid component of snow cover.

1 cl, 1 tbl

Изобретение относится к аналитической химии фенольных соединений и предназначено для санитарно-эпидемиологического контроля атмосферных осадков, конденсированных компонентов водных объектов. В основу экстракционно-флуориметрического метода определения массовой концентрации фенолов в твердой компоненте снежного покрова (фирма Люмэкс, г. Санкт-Петербург) положены Межгосударственные стандарты ГОСТ Р 51592-2000: отбор проб питьевых вод - ГОСТ Р 51593-2000, поверхностных вод - ГОСТ 17.1.5.05-85, сточных вод - ПНД Ф 17.1.5.05-85. ОКСТУ 9109.

В качестве средства измерений фирмой Люмэкс (г. Санкт-Петербург) рекомендован анализатор «Флюорат-02-3М», во всех представленных экспериментах применяли данный анализатор.

Известен способ определения фенольного индекса (методика ИСО 8165. Г.С.Фомин. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедия-справочник), основанный на предварительной дистилляции исследуемой пробы и последующем анализе следующим образом:

Метод А - прямое колориметрическое определение. Этот метод позволяет измерить фенольный индекс в исследуемых пробах, которые содержат более чем 0,10 мг/л в водной фазе (без экстракции хлороформом), использованием фенола как стандарта. Добавляют 5 мл буферного раствора в каждую исследуемую порцию и добавляют 5 мл хлористого аммония в каждую порцию, доводят рН до $10 \pm 0,2$ нашатырным спиртом, добавляют 2,0 мл раствора 4 - аминокантипирина, немедленно перемешивают, затем добавляют 2,0 мл раствора железосинеродистого калия и вновь перемешивают. Через 15 минут кюветы заполняют растворами и измеряют на спектрофотометре поглощающую способность каждого раствора при 510 нм, используя для сравнения дистиллированную воду. По градуировочному графику вычисляют в миллиграммах массу фенола, эквивалентную содержанию фенольных соединений в исследуемой пробе с поправкой на «холостое» определение.

Метод Б - метод экстрагирования фенолов хлороформом. Этот метод позволяет приблизительно измерить фенольный индекс без разбавления от 0,002 до 0,10 мг/л, когда окрашенный конечный продукт экстрагируется и концентрируется в хлороформной фазе. Фенол используют как стандарт.

Добавляют 20 мл буферного раствора в каждую исследуемую пробу и доводят рН до $10 \pm 0,2$ нашатырным спиртом, если это необходимо. Помещают каждую смесь в делительную воронку вместимостью 1 л. Добавляют 3,0 мл раствора 4 - аминокантипирина и немедленно перемешивают, затем добавляют 3,0 мл раствора железосинеродистого калия и опять немедленно перемешивают. Раствор оставляют на 15 минут для образования окрашенного соединения.

Если используют кювету с оптическим слоем 10-50 мм, в каждую делительную воронку добавляют точно 25 мл хлороформ. Если будет использоваться 100 мл кювета, добавляют 50 мл хлороформа. Затем встряхивают делительную воронку в течение 1 минуты и дают фазам разделиться. Фильтруют каждый экстракт хлороформа через делительные воронки Бюхнера, содержащие 5 г сульфата натрия на фритированной перегородке (или применяют другую систему, обеспечивающую отделение воды), в мерный сосуд на 25 мл. Доводят объем раствора в сосуде до 25 мл хлороформом. С помощью хлороформа устанавливают нулевую линию спектрофотометра для длины волны 460 нм. При этой длине волны и измеряют поглощающую способность контрольной пробы и исследуемых проб. По градуировочному графику вычисляют массу фенола в миллиграммах, эквивалентную содержанию фенольных соединений в

исследуемой пробе, вычитая значение «холостого» определения.

Недостатками указанного способа являются:

- сильно щелочная среда;
- обработка пробы перед анализом с целью удаления мешающих веществ может 5 приводить к неизбежной потере некоторых видов фенолов;
- в условиях реакции с 4 - аминоантипирином некоторые амины могут определяться как фенолы, завышая итоговый результат анализа;
- не отделяются нефтепродукты, которые могут мешать и «завышать» массовую 10 концентрацию фенольных соединений, извлекаемых хлороформом;
- применяется токсичный растворитель - хлороформ;
- анализируемый образец и регистратор аналитического сигнала расположены на пути светового потока от источника света;
- предлагаемый способ предполагает флуориметрическое измерение вторичного излучения фенольных соединений, фотодиодный регистратор расположен 15 перпендикулярно оптической оси источника (ксеноновая лампа) и кварцевой кюветы с экстрактом;
- предлагаемый способ исключает применение хлорсодержащий растворитель (хлороформ).

Из известных технических решений наиболее близким по назначению и технической 20 сущности к заявляемому способу является способ определения массовой концентрации общих и летучих фенолов флуориметрическим методом в пробах питьевой воды и воды поверхностных и подземных источников водопользования с использованием анализатора Флюорат-02-3М (МУК 4.1.1263-03. Дата введения 2003-09-01.)

В качестве средства измерений фирмой Люмэкс (г. Санкт-Петербург) рекомендован 25 анализатор «Флюорат-02-3М», во всех представленных экспериментах применяют данный анализатор. Прототип основан на извлечении фенолов из воды бутилацетатом в кислой среде, реэкстракции фенольных соединений в водный раствор гидроксида натрия и измерении массовой концентрации фенолов с помощью анализатора "Флюорат-02" по интенсивности флуоресценции фенолов после подкисления реэкстракта.

30 В процессе измерения происходит возбуждение флуоресценции фенолов, ее регистрация и автоматическое вычисление концентрации фенола при помощи градуировочной характеристики, заложенной в памяти анализатора.

Перед выполнением измерений предусмотрены следующие операции: отбор и консервирование проб, подготовка анализатора к работе, контроль чистоты 35 растворителей для экстракции фенолов, приготовление вспомогательных растворов и растворов для градуировки прибора и градуировка анализатора.

Общие требования к отбору проб (ГОСТ Р 51592). Отбор проб питьевой воды (ГОСТ Р 51593), из источников водоснабжения (ГОСТ 17.1.5.05).

40 Отбор проб воды производят в стеклянные бутылки, предварительно ополоснутые отбираемой водой. Анализ необходимо произвести в течение 8 ч с момента отбора.

При необходимости консервирования пробу подкисляют раствором фосфорной кислоты по до рН 4 (контроль по универсальному индикатору) и добавляют раствор сернокислой меди из расчета 5 см на 1 дм пробы. Срок хранения законсервированной пробы - не более 3 суток.

45 Объемы проб, отбираемые для анализа, зависят от ожидаемой концентрации фенолов и составляют не менее 500 см³ в диапазоне 0,0005 - 0,01 мг/дм³, не менее 250 см в диапазоне 0,01-0,1 мг/дм³.

Недостатки прототипа:

- однократная экстракция, которая не позволяет извлекать фенолы из твердой аэрозольной компоненты снега (взвешенных веществ поверхностных вод) количественно;

- не предусматривает операции разделения на фильтрат и осадок;

5 - не предполагает определения мутности суспендированных жидких образцов, содержащих наиболее информативную суспензию (твердый аэрозоль, взвесь);

- анализ необходимо произвести в течение 8 ч с момента отбора образца жидкости, при длительном хранении которого происходят необратимые изменения химического состава анализируемого образца.

10 Сущность изобретения заключается в том, что экстракционно-флуориметрическим способом определяют фенолы в твердой компоненте снежного покрова: анализируемую пробу снеговой воды фильтруют через трековую мембрану в атмосфере аргона.

Преимуществами заявленного способа являются: определяется мутность анализируемой жидкости; предварительное мембранное разделение компонентов образца жидкости
15 на осадок (консервативный, информативный) и фильтрат (лабильный, неустойчивый); время хранения пробы в виде фильтра с осадком, упакованном в полиэтиленовый пакет не ограничено; твердые частицы снега (осадок с фильтром) - наиболее информативная компонента снежного покрова (природной, сточной воды и других жидких объектов химического анализа). Предлагаемый способ позволяет количественно

20 проанализировать фенольные соединения как целевой компонент аналитической процедуры в объекте анализа; эффективность количественного извлечения фенолов из твердой компоненты снега обеспечивается пятикратным экстрагированием малыми порциями бутилацетата с последующим флуориметрическим анализом объединенного экстракта.

25 Осуществление изобретения достигается следующим образом: фильтрат анализируют как указано в прототипе: в делительную воронку вместимостью 50 см^3 помещают 10 см^3 исследуемого фильтрата, добавляют 10 см^3 бутилацетата и проводят экстракцию в течение 30 с. Водный (нижний) слой отбрасывают, а к органическому слою пипеткой

30 добавляют 10 см^3 раствора гидроксида натрия и проводят реэкстракцию в течение 30 с. Нижний слой помещают в сухой стаканчик вместимостью $25\text{-}50 \text{ см}^3$ и добавляют по каплям раствор соляной кислоты, перемешивая и контролируя pH раствора при помощи универсального индикатора. Измеряют не менее двух раз массовую концентрацию фенолов в полученном растворе в режиме «Измерение» на приборе Флюорат-02-3М и

35 находят среднее арифметическое. Осадок с фильтром анализируют отдельно. После отделения мешающего влияния нефтепродуктов гексаном, помещают фильтр с осадком в делительную воронку, добавляют последовательно 5 порций по 2 мл бутилацетата и встряхивают 1 мин, затем объединенный экстракт объемом 10 мл флуориметрируют. Затем измеряют интенсивность флуоресценции экстракта на приборе Флюорат-02-3М
40 и автоматически вычисляется массовая концентрация фенолов при помощи градуировочной зависимости, заложенной в память прибора.

Устранение мешающего влияния нефтепродуктов

Трековую мембрану с твердой компонентой снежного покрова помещали в пробирку со шлифом, добавляли раствор гидроксида натрия (раствор сильнощелочной), 2 мл
45 гексана закрывали пробкой и экстрагировали в течение 1 минуты мешающие определению фенолов нефтепродукты. После разделения фаз, гексановый (верхний) слой отбрасывали, а в нижний (водный раствор с кислотой, фильтром и осадком) количественно переносили в делительную воронку объемом 50 мл.

Экстракция фенолов из твердой компоненты снежного покрова После устранения мешающего влияния нефтепродуктов к пробе прибавляли 0,1 М раствор хлороводородной кислоты до достижения рН 3-6. После чего, приливали бутилацетат порциями по 2 мл пять раз, встряхивали в течение 1ой - 2-х минут и отделяли органическую фазу, затем порции объединяли, после чего в делительную воронку прибавляли реэкстрагент - раствор с массовой долей 1% гидроксида натрия также порциями поочередно 5 раз реэкстрагировали небольшими порциями по 2 мл гидроксида натрия и переливали в пробирку, вместимостью 20 мл, затем объединенный реэкстракт флуориметрировали. Перемешивали и измеряли рН раствора, требуемое значение составляет 3-6. Обработанная таким образом проба, готова к проведению измерений.

Приготовление «холостой» (контрольной пробы) с пустым фильтром:

В делительную воронку вместимостью 50 см³ помещали пустой фильтр, наливали 2 мл 0,1 М HCl, обрабатывали пятью порциями по 2 мл бутиацетата, (всего 10 см³ бутилацетатного экстракта), затем реэкстрагировали фенолы раствором NaOH, приливали 10 см³ раствора гидроксида натрия с массовой долей 1%. После интенсивного перемешивания и расслоения фаз, производили их разделение. Верхний слой отбрасывали, а нижний сливали в лабораторный стакан, добавляли по каплям раствор соляной кислоты, раствор после добавления каждой капли перемешивали и определяли значение рН при помощи универсальной индикаторной бумаги. Требуемое значение рН 3-6. Полученный раствор (в дальнейшем - контрольный раствор) подвергали анализу на приборе «Флюорат-02».

Гравиметрическое определение мутности:

Брали фильтр и доводили его до постоянной массы. На фильтр, доведенный до постоянной массы, собирали осадок, путем фильтрования снеговой воды в атмосфере аргона. Таким образом, получали фильтрат и осадок. Объем профильтрованной воды и количество осадка, за вычетом пустого фильтра, отнесенные к объему профильтрованной снеговой воды и есть гравиметрическая мутность.

Результаты определения фенолов предлагаемым способом представлены в таблице 1.

35

40

45

Таблица 1

	Мутность, г/л	Фенолы, мг/дм ³ в талой воде по способу прототипа (однократная экстракция)	Фенолы, мг/дм ³ в осадке по заявленному способу	Масса твёрдой компоненты снега за вычетом массы фильтра, г
5	2,22	0,003	0,02	2,2232
	0,08	0,001	0,01	0,0796
10	0,02	0,001	0,02	0,0192
	0,02	0,002	0,01	0,0169
	0,08	0,002	0,01	0,0765
	0,20	0,002	0,01	0,1925
15	0,04	0,002	0,01	0,0439
	0,05	0,002	0,02	0,0526
	0,07	0,001	0,02	0,0667
20	0,13	0,002	0,02	0,1296
	0,02	0,002	0,01	0,0238
	0,01	0,001	0,01	0,0129
	0,03	0,003	0,02	0,0320
25	0,09	0,003	0,01	0,0916
	0,05	0,003	0,02	0,0480
	0,05	0,001	0,01	0,0549
30	0,05	0,001	0,01	0,0522
	0,03	0,002	0,01	0,0277
	0,02	0,001	0,01	0,0211
	0,01	0,002	0,01	0,0132
35	0,03	0,002	0,01	0,0302
	0,02	0,002	0,01	0,0249
	0,01	0,002	0,01	0,0057
40	0,02	0,002	0,02	0,0150
	0,09	0,003	0,02	0,0949

Результаты определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова

Были исследованы 125 образцов снега, взятые в 25 точках города, леса вблизи города, в том числе 60 образцов в 12 точках леса и городская территория в количестве 65 образцов в 13 точках. Средняя концентрация фенолов в анализируемых образцах твердой компоненты снежного покрова составила 0,014 мг/дм³.

(57) Формула изобретения

Экстракционно-флуориметрический способ определения фенолов в твердой компоненте снежного покрова, отличающийся тем, что выполняют разделение снеговой воды фильтрованием в атмосфере аргона через трековую мембрану на фильтрат и осадок, трековую мембрану с твердой компонентой снежного покрова помещают в пробирку, добавляют раствор гидроксида натрия и 2 мл гексана и экстрагируют в течение 1 минуты мешающие определению фенолов нефтепродукты, после разделения фаз гексановый (верхний) слой отбрасывают, а из нижнего слоя экстрагируют фенолы бутилацетатом в кислой среде $pH=3-6$ хлороводородной кислоты, экстрагирование фенолов осуществляют путем приливания бутилацетата порциями по 2 мл 5 раз с последующим встряхиванием по 2 минуты и разделением фаз в делительной воронке, затем к нижнему слою разделившегося экстракта прибавляют реэкстрагент - раствор 1% гидроксида натрия порциями по 2 мл 5 раз, полученный реэкстракт флуориметрируют и определяют концентрацию фенолов с учетом гравиметрической мутности.

15

20

25

30

35

40

45