



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112810** (13) **C2**  
(51) МПК

**G01N 1/34** (2006.01)  
**G01N 1/40** (2006.01)  
**G01N 30/06** (2006.01)  
**G01N 30/14** (2006.01)  
**B01D 11/04** (2006.01)  
**B01D 15/08** (2006.01)  
**B01D 15/42** (2006.01)  
**G01N 33/18** (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<p>(21) Номер заявки: <b>а 2015 01913</b></p> <p>(22) Дата подання заявки: <b>04.03.2015</b></p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>25.10.2016</b></p> <p>(41) Публікація відомостей про заявку: <b>10.08.2015, Бюл.№ 15</b></p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>25.10.2016, Бюл.№ 20</b></p>	<p>(72) Винахідник(и): <b>Осейко Микола Іванович (UA), Левчук Ірина Володимирівна (UA), Кіщенко Володимир Анатолійович (UA)</b></p> <p>(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ХАРЧОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ,</b> вул. Володимирська, 68, м. Київ-33, 01601 (UA)</p> <p>(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Васильєва І.А. Определение фталатов в водных образцах методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии/ И.А. Васильева, А.Ю. Михеева // Масс-спектрометрия. - 2008. - Т.5. - №2. - С.133-138 Sablayrolles C. Development and validation of methods for the trace determination of pthalates in sludge and vegetable / C. Sablayrolles, M. Montrejaud-Vignoles, D. Benanou, L. Patria, M. Treilhou // Journal of Chromatography A. - 2005. - Vol. 1072. - P. 233-242 Min-Seok Oh. Simultaneous analysis of phthalates, adipate and polycyclic aromatic hydrocarbons in edible oils using isotope dilution-gas chromatography-mass spectrometry / Min-Seok Oh, Seon-Hwa Lee, Myeong Hee Moon, Dong Soo Lee, Hyun-Mee Park // Food Additive &amp; Contaminants: Part B. - 2014. - P. 1-8 Михеева А.Ю. Унификация пробоподготовки на основе колоночной хроматографии при определении стойких органических загрязнителей: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 05.11.11 / А.Ю. Михеева // Санкт-Петерб. научн. центр эколог. безоп. РАН. - М., 2009. - 23 с. CN 103335878 A, 02.10.2013 ДСТУ ISO 18856:2012. Якість води. Визначення певних фталатів методами газової хроматографії та мас-спектрометрії. - Введ. 01.07.2013. - К.: Мінекономрозвитку України, 2013. - 28 с. - (Нац. стандарт України)</p>
---	---

**(54) СПОСІБ ХРОМАТОГРАФІЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФТАЛАТІВ**

(57) Реферат:

UA 112810 C2

Винахід належить до аналітичної хімії і може бути використаний у харчовій, олієжировій, ефіроолійній, парфумерно-косметичній та суміжних галузях промисловості. Спосіб хроматографічного визначення фталатів включає вилучення фталатів із води чи водних екстрактів рідино-рідинною екстракцією з використанням як розчинника гексану при об'ємному співвідношенні проби і гексану від 25:7 до 25:9 та твердофазною екстракцією з використанням як сорбента флорисилу, а як розчинника метиленхлориду при їхньому об'ємному співвідношенні від 1:18 до 1:22. Спосіб є доступним для більшості аналітичних лабораторій, простим в виконанні, ресурсозаощаджувальним.

Винахід належить до галузі аналітичної хімії, зокрема до способу хроматографічного визначення фталатів, і може бути використаний у харчовій, олієжировій, ефіроолійній, парфумерно-косметичній та суміжних галузях промисловості й АПК.

Прототипом винаходу є спосіб хроматографічного визначення фталатів у воді (ДСТУ ISO 18856:2012 Якість води. Визначення певних фталатів методами газової хроматографії та мас-спектрометрії).

Згідно прототипу підготовка проби для хроматографічного визначення фталатів у воді виконується наступним чином.

Вилучення фталатів із води проводиться твердофазною екстракцією з використанням сорбента і органічного розчинника. Далі виконується газохроматографічне розділення проби, ідентифікація і кількісне визначення фталатів.

Вихідна проба води (250 мл) пропускається через колонку, що містить обернено фазний матеріал RP-18 (250 мг), для адсорбційного вилучення фталатів. Колонка просушується азотом для зневоднення та елюється етилацетатом (2 мл) для екстракції фталатів. Отриманий екстракт очищається на колонці з оксидом алюмінію (1 г). Підготовлена проба вводиться у хроматограф.

Недоліком прототипу є: недостатня ефективність умов вилучення фталатів із вихідної проби води; значні загальні витрати щодо пробо підготовки і хроматографічного аналізу проб; і головне, практична недоступність способу за прототипом для більшості аналітичних лабораторій підприємств і організацій в Україні.

В основу винаходу поставлена задача використання нових умов вилучення фталатів із вихідної проби води чи водного екстракту; зниження загальних витрат щодо пробопідготовки і хроматографічного аналізу проб; доступність способу для більшості аналітичних лабораторій підприємств і організацій в Україні.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб хроматографічного визначення фталатів передбачає вилучення фталатів із води чи водних екстрактів рідиною-рідинною екстракцією з використанням як розчинника гексану при об'ємному співвідношенні проби і гексану від 25:7 до 25:9 та твердофазною екстракцією з використанням як сорбента флорисилу і як розчинника метиленхлориду при їхньому об'ємному співвідношенні від 1:19 до 1:21, упарюванням екстракту і розчинення залишку у гексані з наступним газохроматографічним розділенням проби, ідентифікацією і кількісним визначенням фталатів.

Згідно з винаходом вилучення фталатів із води чи водних екстрактів виконується рідин-рідинною та твердофазною екстракцією з використанням як розчинника гексану і метиленхлориду відповідно, як сорбента флорисилу, упарюванням екстракту і розчиненням залишку у гексані.

Вихідна проба води чи водного екстракту (250 мл) екстрагується гексаном при об'ємному співвідношенні від 25:7 до 25:9 (табл. 1). Отриманий екстракт упарюється за температури не більше 35 °C до об'єму 1 мл.

Упарений екстракт для очищення пропускається через колонку, що містить флорисил. Елювання фталатів із флорисилу здійснюється метиленхлоридом при їхньому співвідношенні від 1:18 до 1:22 (табл. 2).

Екстракт упарюється до безводного органічного залишку та розчиняється в 1 мл гексану. Підготовлена проба вводиться у хроматограф.

Причинно-наслідковий зв'язок між запропонованими в способі ознаками і очікуваним технічним результатом полягає в наступному.

Проблема безпеки харчової сировини, продуктів і добавок щодо вмісту фталатів найбільш актуальна у зв'язку зі вступом України до СОТ та сертифікацією підприємств харчової промисловості й АПК у систем безпеки ISO 22000: 2005.

Джерелом викидів фталатів у навколишнє середовище є підприємства, які займаються виробництвом або ж використовують у виробництві полімерні матеріали промислового, побутового, медичного та харчового призначення. При цьому відбувається забруднення довкілля (води, повітря, ґрунтів) з порушенням екологічного балансу або нанесенням шкоди здоров'ю людини.

Тому пред'являються жорсткі вимоги до еколого-аналітичного контролю щодо вмісту фталатів у воді та водних екстрактах. Це свідчить про те, що проблема визначення фталатів є актуальною.

Актуальною задачею є розробка доступного способу визначення фталатів, який дозволить в рамках одного дослідження отримувати найбільш повну інформацію про забрудненість проби води чи водного екстракту фталатами.

Виявлено також невідповідність між стандартним способом пробопідготовки та особливостями при хроматографічному визначенні вмісту фталатів у зразках води та водних екстрактів (міграція фталатів у водне середовище).

Запропонований спосіб хроматографічного визначення фталатів у воді чи водному екстракті дозволяє отримати якісний екстракт фталатів для хроматографічного визначення.

Спосіб здійснюється наступним чином. Вихідна проба води чи водного екстракту (250 мл) у ділильній воронці екстрагується гексаном при їхньому об'ємному співвідношенні від 25:7 до 25:9 (табл. 1). Отриманий екстракт упарюється за температури не більше 35 °C до об'єму 1 мл.

Упарений екстракт для очищення пропускається через скляну колонку, що містить флорисил, 60-100 меш. Елюювання фталатів із флорисилу здійснюється метиленхлоридом при їхньому співвідношенні від 1:18 до 1:22 (табл. 2).

Екстракт упарюється до безводного органічного залишку та розчиняється в одному мл гексану. Підготовлена проба фталатів вводиться у хроматограф.

Приклади здійснення способу щодо впливу умов способу на якість підготовки проб наведено у табл. 1 і 2.

З даних табл. 1 видно, що при рідино-рідинній екстракції при вказаних співвідношеннях верхньому (приклад 4) і нижньому (приклад 2) вилучення фталатів із проби в екстракт є задовільними. Оптимальним (раціональним) вилученням фталатів є співвідношення, що наведено у прикладі 3. При збільшенні або зменшенні співвідношення проби до гексану (приклади 1 і 5 відповідно) вилучення фталатів із проби в екстракт незадовільне.

З даних табл. 2 видно, що при твердофазній екстракції при вказаних співвідношеннях флорисилу і метиленхлориду верхньому (приклад 4) і нижньому (приклад 2) вилучення фталатів із проби в екстракт є задовільними. Оптимальним (раціональним) вилученням фталатів є співвідношення, що наведено у прикладі 3.

При збільшенні або зменшенні співвідношення флорисилу і метиленхлориду (приклади 1 і 5 відповідно) вилучення фталатів із упареної проби в екстракт незадовільне.

Технічним результатом є розробка нового способу хроматографічного визначення фталатів. Спосіб є ресурсозаощадним і доступним для більшості аналітичних лабораторій підприємств і організацій, так як дозволяє спростити стадію твердофазної екстракції (введення рідин-рідинної екстракції, використання флорисилу і метиленхлориду замість обернено фазного матеріалу RP-18, оксиду алюмінію та етилацетату). Розроблений спосіб також дозволяє не використовувати важко доступні внутрішні стандарти з міченими атомами вуглецю  $^{13}\text{C}$ (6-12).

Таблиця 1

Вплив об'ємного співвідношення проби і гексану на якість підготовки проби при рідино-рідинній екстракції

№ прикладу	Співвідношення об'єму проби і об'єму гексану	Висновки
1	25: 6	Вилучення фталатів із проби в екстракт незадовільне. Фталати вилучаються недостатньо.
2	25: 7	Вилучення фталатів із проби в екстракт є задовільним
3	25: 8	Вилучення фталатів із проби в екстракт є оптимальним.
4	25: 9	Вилучення фталатів в екстракт є задовільним.
5	25: 10	Вилучення фталатів незадовільне. В екстракт потрапляють супутні аналіти (сполуки), збільшується витрата екстрагенту.

Таблиця 2

Вплив об'ємного співвідношення флорисилу і метиленхлориду на якість підготовки проби при твердофазній екстракції

№ прикладу	Співвідношення флорисилу і метиленхлориду	Висновки
1	1:18	Вилучення фталатів із проби в екстракт незадовільне. Фталати вилучаються недостатньо.
2	1:19	Вилучення фталатів із проби в екстракт є задовільним
3	1:20	Вилучення фталатів із проби в екстракт є оптимальним.
4	1:21	Вилучення фталатів в екстракт є задовільним.
5	1:22	Вилучення фталатів незадовільне. В екстракт потрапляють супутні аналіти (сполуки), збільшується витрата екстрагенту.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- 5 Спосіб хроматографічного визначення фталатів, що включає вилучення фталатів із води твердофазною екстракцією з використанням сорбенту і органічного розчинника, з наступним газохроматографічним розділенням проби, ідентифікацією і кількісним визначенням фталатів, який **відрізняється** тим, що вилучення фталатів із води чи водних екстрактів виконують рідино-рідинною екстракцією з використанням як розчинника гексану при об'ємному співвідношенні проби і гексану від 25:7 до 25:9 та твердофазною екстракцією з використанням як сорбенту флорисилу і як розчинника метиленхлориду при їхньому об'ємному співвідношенні від 1:19 до 1:21, упарюють екстракт і розчиняють залишок у гексані з наступним газохроматографічним розділенням проби, ідентифікацією і кількісним визначенням фталатів.

---

Комп'ютерна верстка О. Рябко

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601