



(51) МПК

G01N 33/18 (2006.01)**G01N 30/00** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007145884/04, 10.12.2007

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.12.2007

(45) Опубликовано: 10.02.2009 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: SCHMIDT C., HAAS R., STEINBACH E.L.K.
Chromatographia. 1998, vol.48, №5/6, p.436-
442. SU 1803480 A1, 23.03.1993. SU 947766 A1,
30.07.1982. SU 1567940 A1, 30.05.1990. RU
2011968 C1, 30.04.1994. CA 1321945 A1,
07.09.1993.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

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

(73) Патентообладатель(и):

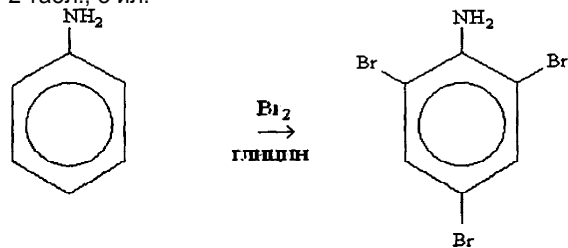
Институт биологии Коми научного центра
Уральского отделения Российской академии
наук (RU)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АНИЛИНА В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля водных сред. Способ включает экстракционное концентрирование анилина, его химическую модификацию в 2,4,6-триброманилин и газохроматографическое детектирование 2,4,6-триброманилина, причем химическую модификацию анилина проводят перед стадией экстракционного концентрирования в водной среде в присутствии глицина в количестве 0,1-1,0% от

массы водной пробы. Достигается повышение чувствительности, ускорение и упрощение анализа. 2 табл., 3 ил.



Фиг. 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

G01N 33/18 (2006.01)**G01N 30/00** (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007145884/04**, **10.12.2007**(24) Effective date for property rights: **10.12.2007**(45) Date of publication: **10.02.2009 Bull. 4**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

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

(73) Proprietor(s):

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

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

(57) Abstract:

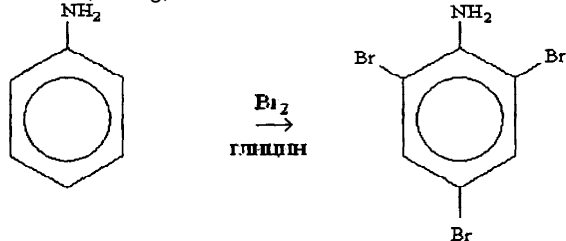
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention pertains to analytical chemistry of organic compounds and can be used for sanitary and epidemiological control of aqueous media. The method involves extraction of concentrated aniline, its chemical modification into 2,4,6-tribromoaniline and gas-chromatography detection of 2,4,6-tribromoaniline. Chemical modification of aniline is carried out before the extraction stage in an aqueous medium in the presence glycine in

quantity of 0.1-1.0 wt % of the water sample.

EFFECT: high sensitivity, faster and simple analysis.

2 tbl, 3 dwg, 7 ex



Фиг. 1

RU 2 346 274 C1

RU 2 346 274 C1

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.

5 Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является газохроматографический способ определения анилина [C.Schmidt, R.Haas, E.v.Löw, K.Steinbach. Derivatization of aromatic amines with bromine for improved gas chromatographic determination // Chromatographia - 1998. - Vol.48. - №5/6. - С.436-442]. Недостатком прототипа является высокий предел обнаружения анилина, связанный с
10 малоэффективным экстракционным концентрированием и потерями при упаривании органического экстракта в токе азота.

Задачей изобретения является разработка более эффективного способа, позволяющего снизить предел обнаружения, уменьшить многостадийность и время аналитического цикла определения анилина в воде. В этом состоит технический результат.

15 Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе определения анилина в водных средах, включающем, экстракционное концентрирование анилина, его химическую модификацию в 2,4,6-триброманилин и газохроматографическое детектирование 2,4,6-триброманилина, новым является то, что химическую модификацию анилина проводят перед стадией экстракционного концентрирования, в водной среде и в присутствии
20 глицина в количестве 0.1-1.0% от массы водной пробы.

Получение 2,4,6-триброманилина в отсутствие глицина невозможно, поскольку в данных условиях молекулярный бром выступает не как бромлирующий агент, а как сильный окислитель анилина [В.Л.Латимер. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. - М.: Иностран. лит., 1954, - 222 с.]. В присутствии глицина
25 бромлирующим агентом выступает не молекулярный бром, а бромглицин, который не проявляет окислительных свойств и обеспечивает количественное получение 2,4,6-триброманилина.

Введение в молекулу анилина атомов брома значительно снижает его растворимость в воде (гидрофобное действие) [Коренман И.М. Экстракция органических веществ. - Горький:
30 Изд-во Горьков. гос. ун-та, 1973, - 158 с.], что обеспечивает при последующей экстракции эффективное извлечение 2,4,6-триброманилина (~90%) из водной матрицы в органическую фазу.

Способ определения анилина в водных средах включает три этапа:

1. Химическая модификация анилина - обработка водного образца бромом в
35 присутствии глицина. При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в ароматическом ядре анилина в положениях 2, 4 и 6. На фиг.1 приведена схема образования 2,4,6-триброманилина при взаимодействии анилина с молекулярным бромом в присутствии глицина. При комнатной температуре ($20 \pm 5^\circ\text{C}$) реакция бромирования анилина завершается в течение 40-60 сек с количественным образованием 2,4,6-
40 триброманилина.

2. Экстракционное концентрирование 2,4,6-триброманилина методом жидкостной экстракции. Эта стадия предназначена для перевода 2,4,6-триброманилина в более удобную для последующего газохроматографического анализа органическую фазу, повышения его концентрации в экстракте и отделения мешающих компонентов.

45 3. Анализ экстракта методом газовой хроматографии. Полученный экстракт 2,4,6-триброманилина анализируют методом капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ДЭЗ). Галогенселективный ДЭЗ обеспечивает максимально возможное по чувствительности газохроматографическое определение 2,4,6-триброманилина.

50 Определение анилина выполняют по следующей методике. Анализируемую пробу воды помещают в пробирку вместимостью 25.0 см³, приливают 0.2-2.0 см³ водного раствора глицина ($C(\text{глицин})=1.8 \text{ моль/дм}^3$), что составляет 0.1-1.0% от массы пробы. К полученной смеси добавляют 1.0 см³ бромной воды ($C(\text{Br}_2)=0.01 \text{ моль/дм}^3$) и бромируют в

течение 1 минуты. Для завершения реакции бромирования добавляют 1.0 см³ раствора тиосульфата натрия ($C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01$ моль/дм³). Далее вводят внутренний стандарт - 0.2 см³ спиртового раствора 2, 4, 6-трихлорфенола ($\rho(2,4,6\text{-трихлорфенол})=0.25$ мкг/см³), 1.0 см³ толуола и экстрагируют в течение 5 минут при непрерывном перемешивании. После

расслаивания фаз 3 мм³ органического экстракта анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ. Условия газохроматографического определения: температура детектора 320°C, испарителя 320°C, термостата колонок 200°C; кварцевая капиллярная колонка 30 м×0.25 мм×0.25 мкм со слабополярной неподвижной жидкой фазой (SE-30, SE-52, SE-54), скорость потока газа-носителя (азот, ос. ч.) через колонку 0.8 см³/мин, поддув детектора 20 см³/мин, деление потока 1:50. На фиг.2 приведена хроматограмма стандартного раствора анилина с концентрацией 0.5 мкг/дм³ (BC - 2,4,6-трихлорфенол, внутренний стандарт, 2,4,6-ТБА - 2,4,6-триброманилин).

Идентификацию 2,4,6-триброманилина в анализируемой пробе воды проводят по относительному времени удерживания t_x^* :

$$t_x^* = t_x / t_{ct}$$

где t_x и t_{ct} - исправленные времена удерживания компонентов анализируемой пробы и внутреннего стандарта соответственно.

Относительные времена удерживания компонентов анализируемой пробы сравнивают с относительным временем удерживания 2,4,6-триброманилина, полученного для стандартного раствора: $t_x^*(2,4,6\text{-триброманилин})=3.538$.

Массовую концентрацию анилина в анализируемой пробе воды рассчитывают по уравнению, полученному на основе градуировочного графика для стандартных растворов анилина (таблица 1):

$$\rho(\text{мкг/дм}^3) = 0.675 S/S_{st} - 0.021 \quad (R^2 = 0.9991)$$

где S/S_{st} - отношение площади хроматографического пика 2,4,6-триброманилина к площади хроматографического пика внутреннего стандарта (2,4,6-трихлорфенол).

$\rho(\text{анилин}), \text{мкг/дм}^3$	S/S_{st}
0.5	0.77
1	1.54
2.5	3.63
5	7.02
10	15.19
15	22.01

На фиг.3 приведена градуировочная зависимость массовой концентрации анилина (стандартные растворы) от соотношения площадей хроматографических пиков S/S_{st} .

Примеры осуществления способа

Пример 1.

Анализируемую пробу воды помещают в пробирку вместимостью 25.0 см³ и приливают 0.01 см³ водного раствора глицина ($C(\text{глицин})=1.8$ моль/дм³), что составляет 0.005% от массы пробы. К полученной смеси добавляют 1.0 см³ бромной воды ($C(\text{Br}_2)=0.01$ моль/дм³) и бромируют в течение 1 минуты. Для завершения реакции бромирования добавляют 1.0 см³ раствора тиосульфата натрия ($C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.01$ моль/дм³). Далее вводят внутренний стандарт - 0.2 см³ спиртового раствора 2,4,6-трихлорфенола ($\rho(2,4,6\text{-трихлорфенол})=0.25$ мкг/см³), 1.0 см³ толуола и экстрагируют в течение 5 минут при непрерывном перемешивании. После расслаивания фаз 3 мм³ органического экстракта анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

Способ неосуществим, так как предел обнаружения анилина при содержании глицина в пробе 0.005% составляет 10 мкг/дм, что выше, чем по прототипу.

Пример 2.

Содержание глицина в пробе - 0.025%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 5.0 мкг/дм³. Способ неосуществим, так как предел обнаружения анилина выше, чем по прототипу.

Пример 3.

5 Содержание глицина в пробе - 0.1%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 1.0 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 4.

Содержание глицина в пробе - 0.25%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.5 мкг/дм³. Способ осуществим.

10 Пример 5.

Содержание глицина в пробе - 0.5%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.1 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 6.

15 Содержание глицина в пробе - 1.0%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.1 мкг/дм³. Способ осуществим.

Пример 7.

Содержание глицина в пробе - 1.5%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.1 мкг/дм³. Способ осуществим.

20 Результаты определения анилина в воде предлагаемым способом приведены в табл.2.

Таблица 2 Примеры осуществления способа			
№ примера	Содержание глицина по отношению к массе пробы, %	Достижимый предел обнаружения, мкг/дм ³	Возможность осуществления заявляемого способа
По прототипу	-	4.0	-
25 1	0.005	10	неосуществим
2	0.025	5.0	неосуществим
3	0.10	1.0	осуществим
4	0.25	0.5	осуществим
5	0.5	0.1	осуществим
6	1.0	0.1	осуществим
30 7	1.5	0.1	осуществим

Из примеров 1-7 и табл.2 следует, что предлагаемый способ определения анилина осуществим в диапазоне концентраций глицина 0.1-1.0% по отношению к массе пробы. Дальнейшее увеличение концентрации глицина нецелесообразно, поскольку не оказывает существенного влияния на предел обнаружения анилина. При содержании глицина менее 0.1% образуется недостаточное количество бромглицина, и процесс окисления анилина преобладает над процессом образования 2,4,6-триброманилина.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие преимущества:

40 1. Более низкий предел обнаружения анилина в воде: 0.1 мкг/дм³; по прототипу - 4 мкг/дм³.

2. Меньшее количество стадий аналитического цикла: 3; по прототипу - 3 основные (экстракционное концентрирование, химическая модификация, газохроматографическое определение) и 3 вспомогательные стадии (фильтрация водного образца, упаривание органического экстракта, дополнительная экстракция).

3. Меньший объем водной пробы, необходимый для анализа: 25 см³; по прототипу - от 100 до 1000 см³.

4. Меньшее время выполнения анализа: 15 мин; по прототипу ~60 мин.

50 5. В аналитическом цикле отсутствует процедура упаривания органического экстракта, приводящая к искажению результатов количественного химического анализа анилина в воде.

Формула изобретения

Способ определения анилина в водных средах, включающий экстракционное концентрирование анилина, его химическую модификацию в 2,4,6-три-броманилин и газохроматографическое детектирование 2,4,6-триброманилина, отличающийся тем, что химическую модификацию анилина проводят перед стадией экстракционного концентрирования в водной среде в присутствии глицина в количестве 0,1-1,0% от массы водной пробы.

10

15

20

25

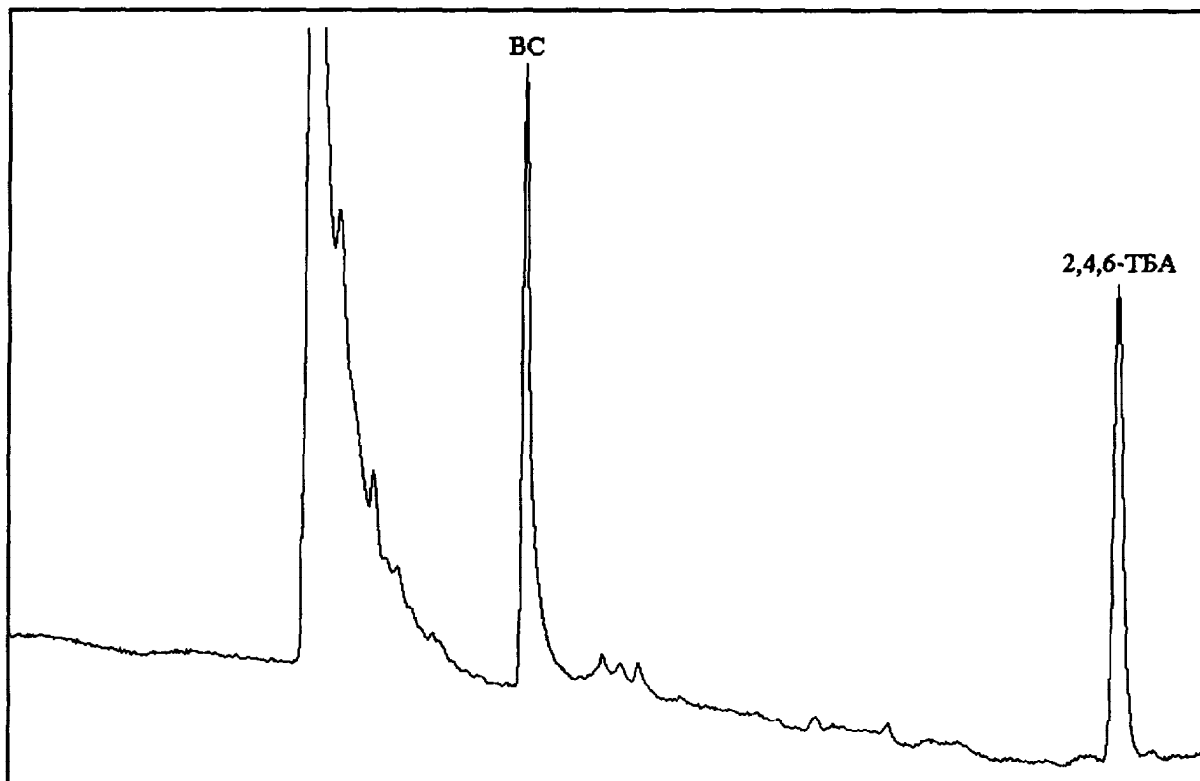
30

35

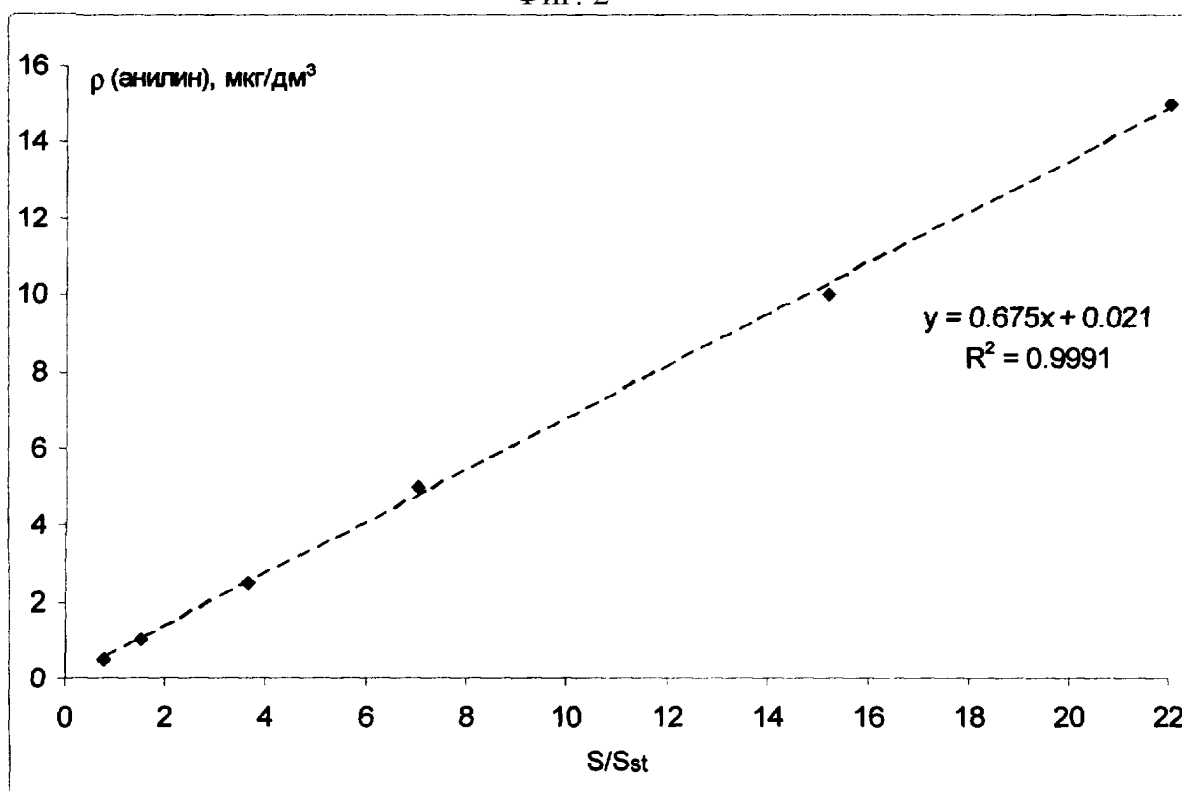
40

45

50



Фиг. 2



Фиг. 3