



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010142508/15, 18.10.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
18.10.2010

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.10.2010

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2012 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 10.08.2012 Бюл. № 22

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SCHMIDT C, et al. Derivatization of aromatic with bromine for improved gas chromatographic determination // *Chromatographia*, 1998, Vol 48, №5/6, p.436-442. RU 2346274 C1, 10.02.2009. RU 2344417 C1, 20.01.2009. CA 1321945 A1, 07.09.1993. CN 1715908 A, 04.01.2006. КОРЕНМАН Я.И. и др. Журнал аналитической химии, 1999, т.54, №12, с.1134-1138.

Адрес для переписки:

167982, г.Сыктывкар, ул.
Коммунистическая, 28, Институт биологии
Коми научного центра УрО РАН,
инновационная группа, Ю.В. Комовой

(72) Автор(ы):

Груздев Иван Владимирович (RU),
Алферова Мария Викторовна (RU),
Кондратенок Борис Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛОРАНИЛИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии органических соединений и может быть использовано для определения хлоранилинов в водных средах. Для этого проводят химическую модификацию хлоранилинов в бромпроизводные, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование. При этом в качестве дополнительного реагента-модификатора применяют трифторуксусный ангидрид в

количестве 3-15% от массы экстракта. А бромпроизводные хлоранилинов получают перед стадией экстракционного концентрирования, в водной среде, в присутствии бромида калия в количестве 0,5-2,5% от массы водной пробы. Изобретение позволяет снизить предел обнаружения, повысить селективность хроматографического разделения, уменьшить многостадийность и время аналитического цикла определения хлоранилинов в воде. 3 ил., 3 табл., 7 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
G01N 33/18 (2006.01)
G01N 30/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2010142508/15, 18.10.2010**

(24) Effective date for property rights:
18.10.2010

Priority:

(22) Date of filing: **18.10.2010**

(43) Application published: **27.04.2012 Bull. 12**

(45) Date of publication: **10.08.2012 Bull. 22**

Mail address:

**167982, g.Syktyvkar, ul. Kommunisticheskaja, 28,
Institut biologii Komi nauchnogo tsentra UrO
RAN, innovatsionnaja gruppa, Ju.V. Komovoj**

(72) Inventor(s):

**Gruzdev Ivan Vladimirovich (RU),
Alferova Marija Viktorovna (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 DETECTING CHLOROANILINES IN AQUEOUS MEDIA

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: chloroanilines are modified into bromine derivatives and extraction concentration and gas-chromatographic detection is carried out. The additional modifier reactant used is trifluoroacetic anhydride in amount of 3-15% of the mass of the extract. Bromine derivatives of chloroanilines are obtained before the extraction concentration step in

aqueous medium, in the presence of potassium bromide in amount of 0.5-2.5% of the mass of the water sample.

EFFECT: invention enables to lower the detection limit, increase selectivity of chromatographic separation, reduce the number of steps and duration of the analytical cycle of detecting chloroanilines in water.

3 dwg, 3 tbl, 7 ex

R U 2 4 5 8 3 4 3 C 2

R U 2 4 5 8 3 4 3 C 2

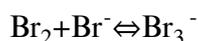
Изобретение относится к аналитической химии органических соединений (концентрирование и определение) и может быть использовано для санитарно-эпидемиологического контроля питьевых вод, воды объектов, имеющих рыбохозяйственное значение, а также степени очистки сточных вод различных химических производств.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому решению является газохроматографический способ определения хлоранилинов [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]. Недостатками прототипа являются высокие пределы обнаружения хлоранилинов (2-хлоранилин, 3-хлоранилин, 4-хлоранилин, 2,4-дихлоранилин, 2,6-дихлоранилин и 2,4,6-трихлоранилин), связанные с малоэффективным экстракционным концентрированием, потерями при реэкстракции и упаривании органического экстракта.

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

Решение поставленной задачи достигается тем, что в способе определения хлоранилинов в водных средах, включающем их химическую модификацию в бромпроизводные хлоранилинов, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, новым является то, что в качестве дополнительного реагента-модификатора применяют трифторуксусный ангидрид в количестве 3-15% от массы экстракта, а бромпроизводные хлоранилинов получают перед стадией экстракционного концентрирования, в водной среде, в присутствии бромида калия в количестве 0.5-2.5% от массы водной пробы.

Получение бромпроизводных хлоранилинов в отсутствие бромида калия невозможно, поскольку в данных условиях молекулярный бром выступает не как бромирующий агент, а как сильный окислитель, редокс-потенциал которого в растворе достигает 1.1-1.2 В. В присутствии бромида калия, потенциал водного раствора брома снижается до ~0.6 В, что связано с образованием ионов Br_3^- [Ксензенко В.И., Стасиневич Д.С. Химия и технология брома, йода и их соединений. - М.: Химия, 1995. - 379 с.]:



Снижение окислительной активности растворов брома в присутствии бромид-анионов позволяет исключить окисление хлоранилинов, а остающегося в системе молекулярного брома, достаточно для быстрого и количественного получения бромпроизводных хлоранилинов.

Способ определения хлоранилинов в водных средах включает четыре этапа:

1. Получение бромпроизводных хлоранилинов (химическая модификация, 1 стадия) в воде при взаимодействии с бромом в присутствии бромида калия. При бромировании атомы брома замещают атомы водорода ароматического ядра в положениях 2, 4 и 6 (NH_2 -группа - заместитель первого рода), не занятые атомами хлора. Таким образом, монохлоранилины образуют дибромпроизводные, а дихлоранилины - монобромпроизводные, что подтверждено данными хромато-масс-спектрометрии. На рис.1 приведена реакция бромирования 2,6-дихлоранилина и масс-спектр его бромпроизводного. Молекулярный ион (M^+) с $m/z=239$ соответствует

массе 4-бром-2,6-дихлоранилина.

При комнатной температуре ($20\pm 5^\circ\text{C}$) реакция бромирования хлоранилинов завершается в течение 2 мин с количественным образованием бромпроизводных хлоранилинов.

2. Экстракционное концентрирование бромпроизводных хлоранилинов методом жидкостной экстракции. Эта стадия предназначена для перевода бромпроизводных хлоранилинов в более удобную для последующего газохроматографического анализа органическую фазу, повышения их концентрации в экстракте и отделения мешающих компонентов.

Введение в молекулы хлоранилинов атомов брома значительно увеличивает их гидрофобность [Коренман И.М. Экстракция органических веществ. - Горький: Изд-во Горьков. гос. ун-та, 1973. - 158 с.], что обеспечивает при последующей экстракции эффективное извлечение бромпроизводных хлоранилинов (~95-98%) из водной матрицы в органическую фазу.

3. Получение трифторацетатов бромпроизводных хлоранилинов (химическая модификация, 2 стадия) в органическом экстракте при взаимодействии с трифторуксусным ангидридом. Ацилирование проводят для дезактивации адсорбционно-активной аминогруппы с целью улучшения хроматографических характеристик бромпроизводных хлоранилинов и повышения чувствительности их определения (введение трех атомов фтора). На рис.2 приведена реакция ацилирования 4-бром-2,6-дихлоранилина и масс-спектр получаемого трифторацетата. Молекулярный ион (M^+) с $m/z=335$ соответствует массе трифторацетата 4-бром-2,6-дихлоранилина.

4. Анализ трифторацетатов бромпроизводных хлоранилинов методом газовой хроматографии. Полученные производные анализируют методом капиллярной газовой хроматографии с детектором электронного захвата (ДЭЗ). Введение атомов галогенов (брома и фтора) в молекулы хлоранилинов и применение для детектирования галогенселективного ДЭЗ обеспечивает максимально возможное по чувствительности их газохроматографическое определение.

Определение хлоранилинов в воде выполняют по следующей методике. Анализируемую пробу воды помещают в пробирку вместимостью 25.0 см^3 , добавляют $0.12\text{-}0.36\text{ г}$ бромида калия, что составляет $0.5\text{-}1.5\%$ от массы водной пробы. К полученной смеси добавляют 1.0 см^3 бромной воды ($C(\text{Br}_2)=0.015\text{ моль/дм}^3$) и бромнируют в течение 2 минут. Для завершения реакции бромирования добавляют 1.0 см^3 раствора тиосульфата натрия ($C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.03\text{ моль/дм}^3$). Далее вводят внутренний стандарт - 0.2 см^3 водного раствора 4,6-дибром-1,2-диметоксибензола ($\rho(4,6\text{-дибром-1,2-диметоксибензол})=1\text{ мкг/см}^3$), 1.0 см^3 толуола и экстрагируют в течение 5 минут при непрерывном перемешивании. После расслаивания фаз отбирают 0.2 см^3 экстракта и вводят $6\text{-}12\text{ мм}^3$ трифторуксусного ангидрида, что составляет $5\text{-}10\%$ от массы экстракта. Ацилирование проводят в термостате при 70°C в течении 30 мин. Полученные трифторацетаты бромпроизводных хлоранилинов анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

Условия газохроматографического определения: температура детектора 320°C , испарителя 320°C , термостата колонок 200°C ; кварцевая капиллярная колонка $30\text{ м}\times 0.25\text{ мм}\times 0.25\text{ мкм}$ со слабополярной неподвижной жидкой фазой (SE-30, SE-52, SE-54), скорость потока газа-носителя (азот, ос.ч.) через колонку $0.8\text{ см}^3/\text{мин}$, поддув детектора $20\text{ см}^3/\text{мин}$, деление потока $1:50$. На рис.3 приведена хроматограмма стандартного раствора хлоранилинов, полученная при описанных выше условиях

пробоподготовки и хроматографического разделения (1 - трифторацетат 2,4,6-трихлоранилина, 2 - трифторацетат 2,4-дихлор-6-броманилина, 3 - трифторацетат 2,6-дихлор-4-броманилина, 4 - трифторацетат 4-хлор-2,6-диброманилина, 5 - трифторацетат 2-хлор-4,6-диброманилина, 6 - внутренний стандарт, 7 - трифторацетат 3-хлор-2,4,6-триброманилина; концентрация всех компонентов 0.5 мкг/дм³).

Идентификацию бромпроизводных хлоранилинов в анализируемой пробе воды проводят по относительному времени удерживания t_x^* :

$$t_x^* = t_x / t_{сТ},$$

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

Относительные времена удерживания компонентов анализируемой пробы сравнивают с относительными временами удерживания анализируемых веществ, полученных для стандартного раствора.

Таблица 1	
Относительные времена удерживания анализируемых соединений	
Вещество	t_x^*
трифторацетат 2,4,6-трихлоранилина	0.451
трифторацетат 2,4-дихлор-6-броманилина	0.650
трифторацетат 2,6-дихлор-4-броманилина	0.673
трифторацетат 4-хлор-2,6-диброманилина	0.887
трифторацетат 2-хлор-4,6-диброманилина	0.908
внутренний стандарт	1.000
трифторацетат 3-хлор-2,4,6-триброманилина	1.770

Массовую концентрацию хлоранилинов в анализируемой пробе воды рассчитывают по уравнениям, полученным на основе градуировочных графиков для стандартных растворов хлоранилинов (таблица 2).

Таблица 2		
Уравнения градуировочных зависимостей анализируемых компонентов		
Вещество	Уравнение градуировочной зависимости	Коэффициент корреляции, R ²
2-хлоранилин	$\rho \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = 11.991S/S_{ст} + 0.143$	0.9990
3-хлоранилин	$\rho \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = 9.422S/S_{ст} + 0.044$	0.9995
4-хлоранилин	$\rho \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = 15.556S/S_{ст} + 0.176$	0.9997
2,4-дихлоранилин	$\rho \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = 22.37S/S_{ст} + 0.187$	0.9988
2,6-дихлоранилин	$\rho \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = 17.419S/S_{ст} + 0.186$	0.9980
2,4,6-трихлоранилин	$\rho \text{ (мкг/дм}^3\text{)} = 14.316S/S_{ст} + 0.078$	0.9995
* - $S/S_{ст}$ - отношение площади хроматографического пика компонента к площади хроматографического пика внутреннего стандарта (4,6-дибром-1,2-диметоксибензол).		

Примеры осуществления способа

Пример 1

Анализируемую пробу воды помещают в пробирку вместимостью 25.0 см³, добавляют 0.012 г бромиды калия, что составляет 0.05% от массы водной пробы. К полученной смеси добавляют 1.0 см³ бромной воды ($C(Br_2) = 0.015$ моль/дм³) и бромнируют в течение 2 минут. Для завершения реакции бромирования добавляют 1.0 см³ раствора тиосульфата натрия ($C(Na_2S_2O_3) = 0.03$ моль/дм³). Далее вводят внутренний стандарт - 0.2 см³ водного раствора 4,6-дибром-1,2-диметоксибензола

($\rho(4,6\text{-дибром-1,2-диметоксibenзол})=1 \text{ мкг/см}^3$), 1.0 см^3 толуола и экстрагируют в течение 5 минут при непрерывном перемешивании. После расслаивания фаз отбирают 0.2 см^3 экстракта и вводят 0.6 мм^3 трифторуксусного ангидрида (ТФУА), что составляет 0.5% от массы экстракта. Ацилирование проводят в термостате при 70°C в течение 30 мин. Полученные трифторацетаты бромпроизводных хлоранилинов анализируют на газовом хроматографе с ДЭЗ.

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

Пример 2.

Содержание КВг в пробе - 0.5%, ТФУА в экстракте - 3%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.06 мкг/дм^3 . Способ осуществим.

Пример 3.

Содержание КВг в пробе - 1.0%, ТФУА в экстракте - 5%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.05 мкг/дм^3 . Способ осуществим.

Пример 4.

Содержание КВг в пробе - 1.5%, ТФУА в экстракте - 8%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.06 мкг/дм^3 . Способ осуществим.

Пример 5.

Содержание КВг в пробе - 2.0%, ТФУА в экстракте - 10%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.06 мкг/дм^3 . Способ осуществим.

Пример 6.

Содержание КВг в пробе - 2.5%, ТФУА в экстракте - 15%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.05 мкг/дм^3 . Способ осуществим.

Пример 7.

Содержание КВг в пробе - 3.0%, ТФУА в экстракте - 20%. Анализируют, как указано в примере 1. Предел обнаружения - 0.05 мкг/дм^3 . Способ осуществим.

Результаты определения хлоранилинов в воде предлагаемым способом приведены в табл.3.

Примеры осуществления способа				
№ примера	Содержание КВг, %	Содержание ТФУА, %	Предел обнаружения, мкг/дм^3	Возможность осуществления заявляемого способа
По прототипу	-	-	1.2	-
1	0.05	0.85	5	неосуществим
2	0.5	3	0.06	осуществим
3	1.0	5	0.05	осуществим
4	1.5	8	0.06	осуществим
5	2.0	10	0.06	осуществим
6	2.5	15	0.05	осуществим
7	3.0	20	0.05	осуществим

Из примеров 1-7 и табл.3 следует, что предлагаемый способ определения хлоранилинов осуществим в диапазоне концентраций КВг в пробе 0.5-2.5% и ТФУА в экстракте 3-15%. Дальнейшее увеличение концентрации КВг и ТФУА нецелесообразно, поскольку не оказывает влияния на предел обнаружения хлоранилинов и ведет к перерасходу реагентов. При содержании КВг в пробе менее 0.5% и ТФУА в экстракте менее 3%, бромпроизводные хлоранилинов, так и их трифторацетаты образуются с полуколичественным выходом, и необходимая чувствительность не достигается.

По сравнению с прототипом предлагаемое техническое решение имеет следующие

преимущества:

1. Более низкий предел обнаружения хлоранилинов в воде: 0.05 мкг/дм³; по прототипу - 1.2 мкг/дм³.

5 2. Меньшее количество стадий аналитического цикла: 4; по прототипу - 7 (3 основные: экстракционное концентрирование, химическая модификация, газохроматографическое определение и 3 вспомогательные стадии: фильтрование водного образца, упаривание органического экстракта, дополнительная экстракция).

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

4. Проведение ацилирования позволяет повысить степень хроматографического разделения анализируемых соединений: для бромпроизводных хлоранилинов она составляет 60-65%, для их трифторацетатов - уже 90-95%.

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

6. Меньшее время выполнения анализа: 50 мин; по прототипу - более 60 мин.

20

Формула изобретения

Способ определения хлоранилинов в водных средах, включающий их химическую модификацию в бромпроизводные хлоранилинов, экстракционное концентрирование и газохроматографическое детектирование, отличающийся тем, что в качестве
25 дополнительного реагента-модификатора применяют трифторуксусный ангидрид в количестве 3-15% от массы экстракта, а бромпроизводные хлоранилинов получают перед стадией экстракционного концентрирования в водной среде в присутствии бромида калия в количестве 0,5-2,5% от массы водной пробы.

30

35

40

45

50

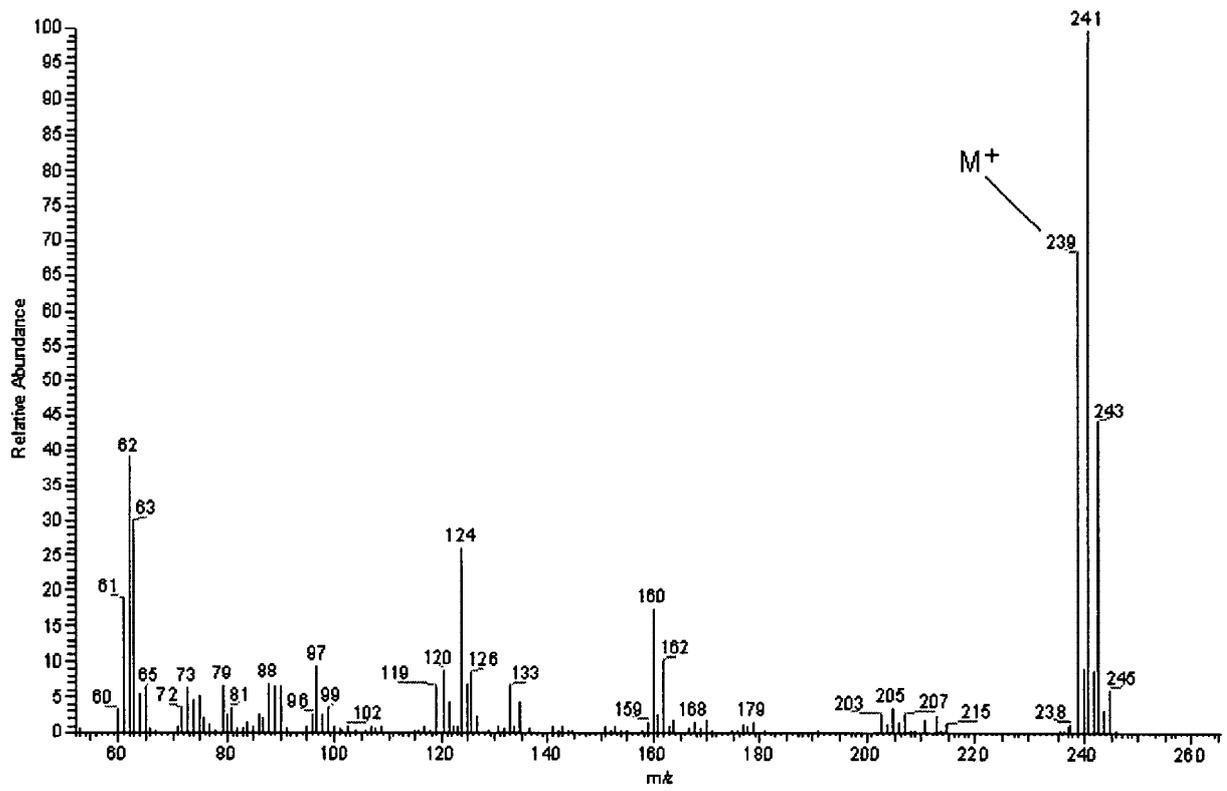
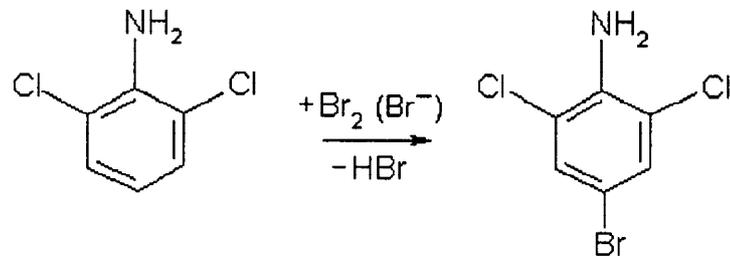


Рис. 1

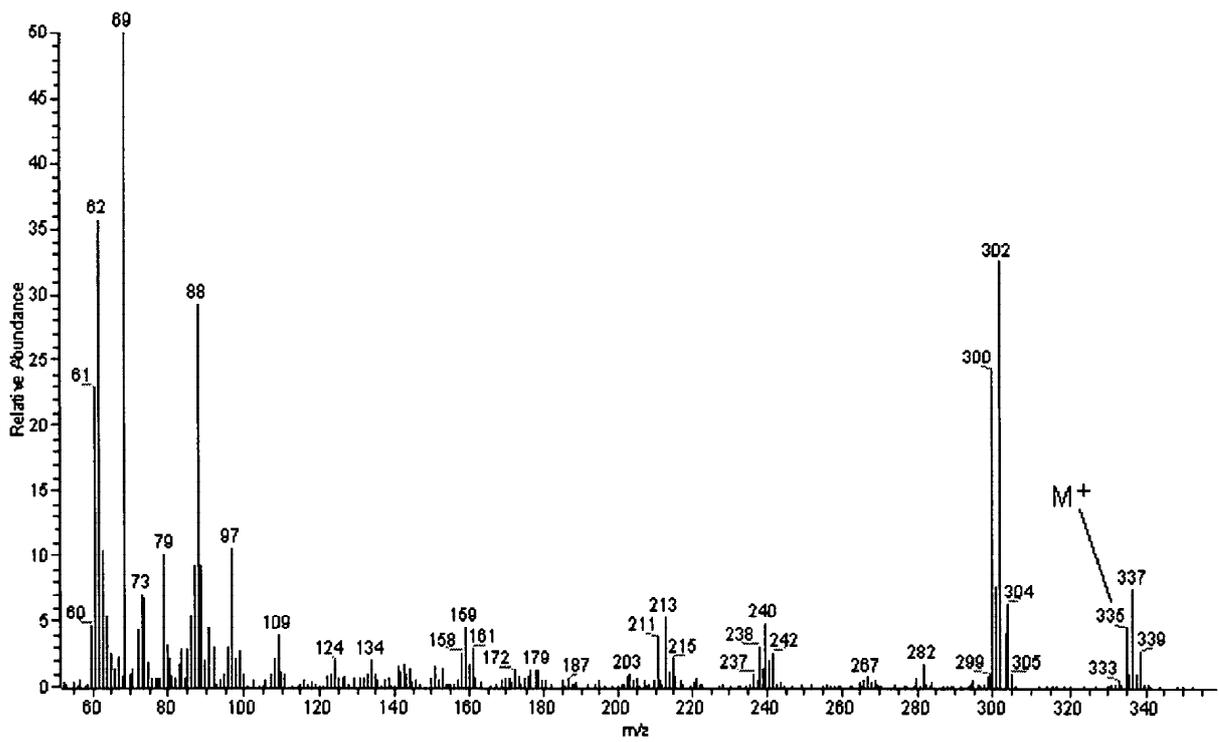
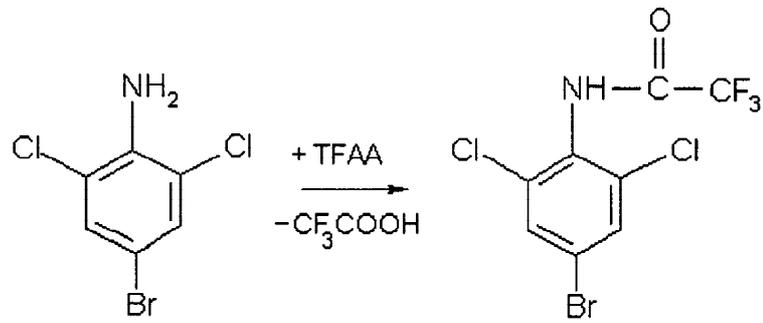


Рис. 2

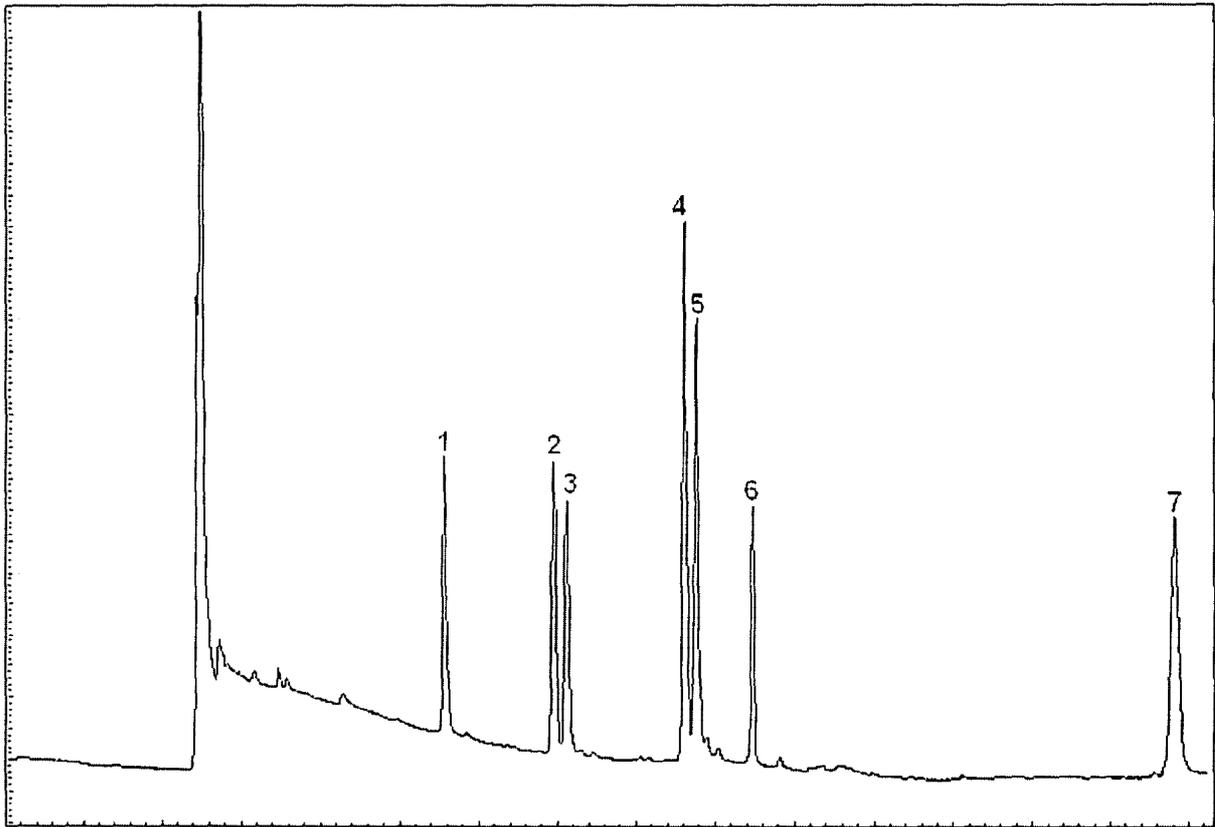


Рис. 3