

**RU**

(11)

2 156 454

(13)

C2

(51) МПК

[G01N 21/78 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: [98120309/28](#), 12.11.1998(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.11.1998

(45) Опубликовано: 20.09.2000 Бюл. № 26

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **BARTOS J. Colorimetric
determination of organic compounds by
formation hydroxamic acids. Talanta, 1980,
v.27, N 7, p.583-590. SU 1506336 A1,
07.09.1989. US 5132226 A, 21.07.1992. US
4680272 A, 14.07.87.**

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, ул. Димитрова 66,
комн.307-а, АГУ, научно-организационный
отдел, Богатыревой Н.А.

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Исаев Р.Н.,
Ишков А.В.,
Жигулина И.Т.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ В ВИДЕ СОЛЕЙ АЦИ-ФОРМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам количественного определения малеинимидов. Способ заключается в последовательной обработке растворов малеинимидов в концентрированной уксусной кислоте низких концентраций сначала нитрующей смесью (10% раствор нитрата калия в концентрированной серной кислоте), а затем через 10-12 мин 20%-ным водным раствором щелочи и измерении оптической плотности полученных растворов при характеристической длине волны. Техническим результатом является

повышение чувствительности, точности и экспрессности определений. Исследовались следующие малеинимиды: N-о-толилмалеинимид, N-п-толилмалеинимид и N-1-нафтилмалеинимид. Предел обнаружения различных имидов от 0,5 до 0,7 мкг/мл, воспроизводимость определений порядка 6%. Относительная ошибка определения не превышает 4%. Время определений составляет 15-20 мин. 5 табл.

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам количественного определения малеинимидов.

Известен способ количественного определения малеинимидов, заключающийся в гидролизе их до исходных аминов и последующем титровании раствором нитрита натрия [Сиггия С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. М.: Химия, 1983, с. 180]. Недостатком способа является низкая чувствительность.

Из известных способов определения малеинимидов наиболее близким по технологической сущности к заявляемому способу (прототипом), является способ количественного определения малеинимидов, заключающийся в гидролизе имида до малеиновой кислоты, последующими стадиями получения гидроксамовой кислоты по реакции с гидроксиламином и окрашенного комплекса ее с железом (III) после чего, производится фотометрирование окрашенных растворов [Bartos J. Colorimetric determination of organic compounds by formation hydroxamic acids. / Talanta, 1980. - V. 27, - N 7, - P. 583-590]. Способ косвенный, многостадийный, имеет недостаточную чувствительность и точность, на стадии получения гидроксамовой кислоты требуется длительное, иногда до 3-8 часов, кипячение анализируемых растворов.

Сущность изобретения заключается в том, что для повышения чувствительности и точности определения малеинимида его раствор в концентрированной уксусной кислоте последовательно обрабатывают нитрующей смесью при температуре 20-25°C и через 10-12 минут 20%-ным водным раствором гидроксида натрия, после чего измеряют оптическую плотность полученного раствора при длине волны максимума поглощения образовавшегося соединения. В качестве нитрующей смеси используется 10%-ный раствор нитрата калия в концентрированной серной кислоте.

Изобретение иллюстрируется на примерах определения следующих малеинимидов: N-о-толилмалеинимида (ОТМИ), N-п-толилмалеинимида (ПТМИ) и N-1-нафтилмалеинимида (НМИ).

Пример 1. Построение градуировочной характеристики для фотометрического определения малеинимидов. Точную навеску определяемого малеинимида (0,0500 г) вносят в мерную колбу на 50 мл и растворяют в концентрированной уксусной кислоте. Стандартный раствор содержит 1,0 мг/мл вещества. Для построения градуировочной характеристики в двенадцать градуировочных пробирок емкостью более 20 мл вносят последовательно 0,01 мл, 0,02 мл, 0,05 мл, 0,07 мл, 0,1 мл, 0,2 мл, 0,5 мл, 0,7 мл, 0,9 мл, 1,0 мл, 1,3 мл, 1,5 мл стандартного раствора малеинимида и прибавляют в каждую пробирку по 2 мл нитрующей смеси (10%-ный раствор KNO_3 в концентрированной H_2SO_4). Через 10-12 минут в пробирки добавляют 20%-ный водный раствор NaOH до объема 20 мл (прибавление первых 10 мл раствора щелочи следует вести осторожно, маленькими порциями при постоянном охлаждении пробирок). После чего измеряют оптическую плотность полученных растворов при длине волны максимума поглощения образовавшегося соединения (таблица 1), на спектрофотометре СФ-26 в 1 см стеклянных кюветах относительно раствора щелочи. Зависимость оптической плотности полученных растворов, при длинах волн максимумов их спектров поглощения, от концентрации для каждого малеинимида приведены в таблице 2.

Пример 2. Определение ОТМИ в контрольной пробе. Точную навеску сухого вещества (0,0250 г) вносят в мерную колбу на 25 мл и растворяют в концентрированной уксусной кислоте. Получается раствор с концентрацией 1,0 мг/мл ОТМИ. Из полученного раствора в десять градуированных пробирок отбирают две серии по 5 аликвот, объемом 0,05 и 0,5 мл, которые последовательно обрабатывают нитрующей смесью и через 10-12 минут раствором щелочи (как и в случае построения градуировочных зависимостей). Затем измеряют оптическую плотность полученных растворов при 375 нм и находят искомую концентрацию вещества по градуировочному графику. Результаты определения контрольных проб ОТМИ приведены в таблице 3.

Пример 3. Определение ПТМИ в контрольной пробе. Точную навеску сухого вещества (0,0250 г) помещают в мерную колбу на 25 мл и растворяют в концентрированной уксусной кислоте. Получают раствор, содержащий 1,0 мг/мл ПТМИ. Далее поступают так же как и в примере 2. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при 434 нм.

Пример 4. Определение НМИ в контрольной пробе. Стандартный раствор НМИ готовят растворением точной навески сухого вещества (0,0250 г) в мерной колбе на 25 мл в концентрированной уксусной кислоте. Аликвотные части стандартного раствора помещают в градуированные пробирки и поступают как в примере 3. Оптическую плотность полученных растворов измеряют при 373 нм на спектрофотометре СФ-26 относительно раствора щелочи.

При растворении малеинимидов в концентрированной уксусной кислоте мгновенно происходит их гидролиз и образуются соответствующие малеинамидокислоты. После нитрования этих гидролизатов, получающиеся нитросоединения способны в щелочной среде образовывать окрашенные соли аци-форм нитросоединений. Эти продукты имеют значительные величины молярных коэффициентов светопоглощения - ϵ , характеризующих чувствительность фотометрических определений. Значения максимумов поглощения и ϵ образующихся соединений приведены в таблице 1. Следует отметить, что спектры поглощения образующихся солей аци-форм представляют собой очень широкие полосы и без существенного снижения чувствительности можно проводить определения не на максимуме поглощения соединения, а при 400 нм, кроме того, это позволяет отказаться от применения часто труднодоступного спектрофотометра, а использовать фотоэлектроколориметр. После нитрования при температуре 20-25°C в течение 10-12 минут и обработки щелочью оптическая плотность полученных растворов при максимуме поглощения образовавшихся продуктов выходит на постоянное значение для всех исследованных имидов (таблица 4), что говорит о наиболее полном образовании продукта. Увеличение времени нитрования растворов малеинимидов выше 10-12 минут нецелесообразно, так как это не приводит к повышению оптической плотности растворов. При нитровании при более высоких температурах образуются растворы с неустойчивой во времени оптической плотностью. Допустимо изменение объема приливаемого раствора щелочи в границах 17-23 мл (таблица 5).

Значение пределов обнаружения для исследованных имидов изменяются от 0,5 до 0,7 мкг/мл, закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается при концентрациях имидов от 0,5 до 75,0 мкг/мл. Относительная ошибка определения не превышает 4%. Время определения составляет 15-20 минут.

Предлагаемый способ довольно прост: в отличие от прототипа имеет только одну относительно длительную стадию - нитрование имида. Поскольку образующиеся продукты имеют большие молярные коэффициенты светопоглощения, чем гидроксаматные комплексы (для которых $\epsilon = 1000-1200 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), способ имеет высокую чувствительность. Устранение промежуточных стадий позволяет повысить правильность и воспроизводимость определений по сравнению с прототипом.

Формула изобретения

Способ определения малеинимидов в виде солей аци-форм путем последовательной обработки раствора анализируемого имида в концентрированной уксусной кислоте реагентами, отличающийся тем, что в качестве реагентов используют сначала 10%-ный раствор нитрата калия в концентрированной серной кислоте при температуре 20 - 25°C, затем через 10 - 12 мин 20%-ный водный раствор гидроксида натрия, после чего измеряют оптическую плотность полученных растворов при характеристической длине волны.

Таблица 1.

Спектральные характеристики солей аци-форм
нитросоединений малеинимидов

Имид	λ_{\max} , нм	ϵ_{\max} , $M^{-1}cm^{-1}$
ОТМИ	375	3100
ПТМИ	434	3300
НМИ	373	7200

Таблица 2.

Зависимость оптической плотности фотометрируемых растворов
от концентрации различных малеинимидов

Концентрация, мкг/мл	Оптическая плотность		
	ОТМИ	ПТМИ	НМИ
0,5	0,003	0,005	0,010
1,0	0,008	0,015	0,025
2,5	0,030	0,035	0,075
3,5	0,045	0,050	0,110
5,0	0,070	0,080	0,165
10,0	0,150	0,165	0,325
25,0	0,390	0,420	0,800
35,0	0,550	0,590	1,120
45,0	0,710	0,760	1,450
50,0	0,790	0,845	1,600
65,0	1,030	1,090	-
75,0	1,195	1,260	-

Таблица 3.

Результаты анализа контрольных проб иминов ($n=5$; $P=0,95$)

Имид	Бзято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r	Погрешность (отн.), %
ОТМИ	2,5	2,4±0,2	0,06	4,0
	25,0	24,7±0,5	0,02	1,2
ПТМИ	2,5	2,6±0,2	0,06	4,0
	25,0	25,2±0,1	0,02	0,8
НМИ	2,5	2,5±0,1	0,04	0,0
	25,0	24,9±0,1	0,01	0,4

Таблица 4.

Зависимость оптической плотности растворов солей аци-форм
нитросоединений малеинимидов от времени нитрования

(Симинов=45,0 мкг/мл)

Время, мин	ОТМИ	ПТМИ	НМИ
1	0,420	0,135	0,320
5	0,825	0,700	0,955
10	0,950	0,940	1,200
20	0,950	0,940	1,200
30	0,950	0,940	1,200
40	0,950	0,940	1,200
50	0,900	0,900	1,190
60	0,920	0,900	1,185

Таблица 5.

Зависимость оптической плотности растворов
от объема приливаемого раствора щелочи

(Симинов=45,0 мкг/мл, $\omega_{\text{NaOH}}=20\%$)

Объем раствора щелочи, мл	ОТМИ	ПТМИ	НМИ
10,0	0,500	0,500	0,600
13,0	0,550	0,530	0,750
15,0	0,700	0,540	0,850
17,0	0,950	0,850	1,100
20,0	0,950	0,850	1,100
23,0	0,950	0,850	1,100
25,0	0,900	0,700	0,920

ИЗВЕЩЕНИЯ

ММ4А - Досрочное прекращение действия патента Российской Федерации на изобретение из-за неуплаты в установленный срок пошлины за поддержание патента в силе

Дата прекращения действия патента: **13.11.2001**

Извещение опубликовано: **27.04.2003**БИ: **12/2003**