

**RU**

(11)

2 152 608

(13)

C1

(51) МПК

[G01N 21/81 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**(21)(22) Заявка: [99101969/28](#), 02.02.1999(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.02.1999

(45) Опубликовано: 10.07.2000 Бюл. № 19

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: НИЧУГОВСКИЙ Г.Ф. Определение
влажности химических веществ. - М.:
Химия, 1977, с.200. МИТЧЕЛЛ, СМИТ
Акваметрия. - М.: Химия, 1980, с.148. SU
170739 A, 23.04.1965. RU 2055360 C1,
27.02.1996. DE 3022238 A1, 18.12.1980.

Адрес для переписки:

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

(71) Заявитель(и):

Алтайский государственный университет

(72) Автор(ы):

Исаев Р.Н.,
Ишков А.В.,
Агеева М.В.

(73) Патентообладатель(и):

Алтайский государственный университет

(54) **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАГИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам определения содержания влаги в органических растворителях. Сущность: способ заключается в последовательной обработке пробы растворителя объемом 2,0 мл сначала 18,0 мг фурфурола и 34,0 мг анилина, а затем 54,0 мг малеинового ангидрида и измерении оптической плотности полученного раствора через 3 мин после оседания осадка, при длине волны 540 нм. Технический результат заключается в расширении области применения акваметрии и увеличении доступности определения воды. 4 табл.

Изобретение относится к аналитической химии, а именно к способам определения содержания воды в органических растворителях.

Известен способ количественного определения воды в органических растворителях титрованием по Фишеру. Способ заключается в титровании исследуемого растворителя, содержащего воду, реактивом Фишера, представляющего собой раствор йода, оксида серы (IV) и пиридина в безводном метаноле. Вода, содержащаяся в растворителе, стехиометрически реагирует с реактивом Фишера и по его расходу при титровании судят о содержании воды в растворителе. Известны различные модификации этого способа [Митчелл, Смит. Акватметрия. - М.: Химия, 1980. 600 с.]. Недостатком способа, несмотря на высокую чувствительность, является низкая устойчивость реактива. Это приводит к постоянному изменению его водного эквивалента. Кроме того, пиридин, входящий в состав реактива, вследствие своего неприятного запаха и высокой токсичности доставляет определенные неудобства.

Из известных способов определения воды в органических растворителях наиболее близким по технологической сущности к заявляемому способу (прототипом) является способ количественного определения влажности органических растворителей, основанный на использовании дитизона в качестве цветного индикатора. Способ основан на том, что кето-енольное равновесие, определяющее окраску раствора дитизона, зависит от небольших концентраций воды. О содержании воды судят по величине оптической плотности раствора при 608 нм на основании градуировочного графика [Ничуговский Г. Ф. Определение влажности химических веществ. М.: 1977, 200 с.]. При небольших концентрациях воды (от 0,1% до 0,5%) градуировочный график линеен. Существенным недостатком способа является то, что вещества, реагирующие с дитизоном, мешают определению. Кроме того, мала протяженность интервала, в котором соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бера, а при определении требуется использование спектрофотометра, позволяющего проводить измерение при фиксированной длине волны. Все это существенно ограничивает область применения и доступность способа.

Сущность изобретения заключается в том, что для расширения области применения и повышения доступности определения воды пробу растворителя объемом 2,0 мл последовательно обрабатывают 18,0 мг фурфурола, 34,0 мг анилина и 54,0 мг малеинового ангидрида. Через 3 минуты измеряют оптическую плотность полученных растворов при 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2 в 0,3 см стеклянных кюветах. Содержание воды находят по градуировочному графику.

Изобретение иллюстрируется на следующих примерах определения воды в органических растворителях.

Пример 1. Построение градуировочной характеристики для фотометрического определения воды в органических растворителях. Для построения градуировочного графика в четырнадцать пробирок емкостью более 5 мл вносят по 2,0 мл обезвоженного растворителя, затем к нему с помощью уни- или варипипетки последовательно добавляют по 2,0 мкл, 2,5 мкл, 5,0 мкл, 7,5 мкл, 10,0 мкл, 15,0 мкл, 20,0 мкл, 25,0 мкл, 30,0 мкл, 35,0 мкл, 40,0 мкл, 45,0 мкл, 50,0 мкл, 55,0 мкл дистиллированной воды и по 18,0 мг перегнанного фурфурола и 34,0 мг очищенного анилина в каждую пробирку. Пробирки закрывают пробками и содержимое взбалтывают. Затем в каждую пробирку вносят по 54,0 мг малеинового ангидрида и содержимое пробирок вновь перемешивают. В результате химической реакции в пробирках происходит образование небольшого количества осадка, которому дают осесть. Через 3 минуты жидкость с осадка сливают в стеклянные кюветы с толщиной поглощающего слоя 0,3 см и измеряют оптическую плотность полученных растворов

при 540 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2 относительно раствора холостого опыта (готовится так же, как и градуировочные растворы, но без добавления воды). По полученным данным строят зависимость оптической плотности растворов от содержания в них воды (%). Зависимость оптической плотности полученных растворов от содержания воды в органическом растворителе для 1,4-диоксана, пропанона (ацетона) и N,N-диметилформамида (ДМФА) приведена в таблице 1.

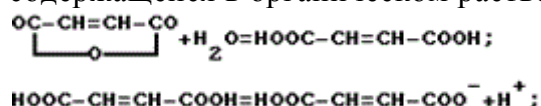
Пример 2. Определение воды в контрольных пробах 1,4-диоксана. В ряд мерных колб на 25 мл помещают по 25,0 мкл, 125,0 мкл, 250,0 мкл воды и доводят до метки обезвоженным 1,4-диоксаном. Полученные растворы содержат соответственно 0,1%, 0,5%, 1,0% (объемных) воды. Затем к аликвотной части полученных растворов (2,0 мл) добавляют фурфурол, анилин и малеиновый ангидрид в таких количествах и в той же последовательности, как и в случае построения градуировочного графика. Через 3 минуты сливают окрашенные растворы с осадков и измеряют их оптическую плотность при 540 нм на КФК-2 относительно раствора холостого опыта. Содержание воды в контрольных пробах 1,4-диоксана находят по градуировочному графику. Результаты определения воды в контрольных пробах 1,4-диоксана приведены в таблице 2.

Пример 3. Определение воды в контрольных пробах пропанона. В ряд мерных колб на 25 мл помещают по 50,0 мкл, 125,0 мкл, 175,0 мкл воды и доводят до метки обезвоженным пропаном. Полученные растворы содержат соответственно 0,2%, 0,5%, 0,7% (объемных) воды. Отбирают аликвотные части полученных растворов (2,0 мл) и поступают с ними так же, как в примере 2. Оптическую плотность растворов измеряют при 540 нм. О содержании воды судят по градуировочному графику для пропанона. Результаты определения воды в контрольных пробах пропанона приведены в таблице 3.

Пример 4. Определение воды в контрольных пробах ДМФА. В ряд мерных колб на 25 мл помещают по 25,0 мкл, 75,0 мкл, 115,0 мкл воды и доводят до метки обезвоженным ДМФА. Полученные растворы содержат соответственно 0,1%, 0,3%, 0,46% (объемных) воды. Отбирают аликвотные части полученных растворов (2,0 мл) и поступают с ними так же, как в примере 3. Оптическую плотность растворов измеряют при 540 нм. О содержании воды судят по градуировочному графику. Результаты определения воды в контрольных пробах ДМФА приведены в таблице 4.

В кислой среде фурфурол реагирует с ароматическими аминами с образованием красителей Стенгауза. При взаимодействии фурфурола с анилином в кислой среде образуется красный краситель Стенгауза, имеющий максимум поглощения при 540 нм. Молярный коэффициент поглощения этого красителя $62000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Промежуточным продуктом этой реакции является основание Шиффа, в котором мольное соотношение реагентов 1:1. При pH от 2,0 до 4,0-4,2 наблюдается образование только желтого основания Шиффа. В интервале pH 4,2-5,2 образуется красный краситель Стенгауза, мольное соотношение реагентов в котором 1:2. Равновесие основание Шиффа - краситель Стенгауза - сильно зависит от pH.

Предлагаемый способ основан на том, что необходимая для образования красителя Стенгауза кислая среда создается при реакции малеинового ангидрида с водой, содержащейся в органическом растворителе



Так как в большом объеме раствора поддержание необходимого pH с помощью этой реакции затруднительно, был выбран объем пробы растворителя 2-4 мл. Оптимальным оказался объем 2,0 мл. В таком объеме необходимый интервал pH 4,2-5,2 поддерживается навеской малеинового ангидрида в 54,0 мг при содержании воды в растворителе от 0,01 до 10,0% (объемных). Кроме того, указанное количество

ангидрида целиком растворяется в 2 мл любого из исследованных растворителей. Необходимое для реакции образования красителя Стенгауза мольное соотношение фурфурол : анилин создается прибавлением точного количества очищенных и обезвоженных реагентов (18,0 мг фурфурола и 34,0 мг анилина). Сразу же после внесения реагентов наблюдается образование основания Шиффа и раствор окрашивается в желтый цвет. После прибавления к раствору малеинового ангидрида мгновенно образуется краситель Стенгауза и раствор приобретает красный цвет. Интенсивность окраски раствора пропорциональна содержанию в нем воды. Через 1-2 минуты после прибавления малеинового ангидрида наблюдается образование осадка N-фенилмалеинамидокислоты, которая образуется из непрореагировавшего анилина и малеинового ангидрида. Оптимальное время оседания осадка 3 минуты. Через три минуты окрашенный раствор осторожно сливают с осадка и фотометрируют при 540 нм в 0,3 см стеклянных кюветах.

Предел обнаружения воды в органических растворителях по предлагаемому способу составляет 0,05% (объемных), закон Бугера-Ламберта-Бера соблюдается при концентрациях воды от 0,1% до 6,0% в зависимости от растворителя, в котором производится определение. Относительная ошибка определения не превышает 15%. Время определения составляет 15-20 минут.

В предлагаемом способе в отличие от прототипа при анализе вместо УФ-спектрофотометра используется фотоэлектроколориметр, что значительно удешевляет определение. Постольку образующийся продукт имеет большой молярный коэффициент поглощения, способ имеет высокую чувствительность. Исключение из приборной части методики спектрофотометра и применение реакции образования красителя Стенгауза позволяют расширить область применения и увеличить доступность способа.

Формула изобретения

Способ количественного определения влаги в органических растворителях путем последовательного добавления к 2,0 мл пробы растворителя реагентов с последующим измерением оптической плотности полученного раствора при 540 нм, пропорциональной содержанию воды в пробе, отличающийся тем, что в качестве реагентов используются 18,0 мг фурфурола, 34,0 мг анилина и 54,0 мг малеинового ангидрида; оптическая плотность измеряется через 3 мин после выпадения осадка.

Таблица 1 Зависимость оптической плотности растворов от содержания воды в органических растворителях

Содержание воды, %	Оптическая плотность		
	Диоксан	Пропанон	ДМФА
0,10	0,950	0,950	1,000
0,25	0,750	0,890	0,970
0,50	0,640	0,760	0,830
0,75	0,570	0,720	0,730
1,00	0,420	0,520	0,700
1,50	0,270	0,480	0,620
2,00	0,170	0,450	0,640
2,50	0,210	0,500	0,780
3,00	0,330	0,640	0,850
3,50	0,350	0,780	0,970
4,00	0,460	0,920	-
4,50	0,640	-	-
5,00	0,690	-	-
5,50	0,750	-	-

Таблица 2 Анализ содержания воды в
контрольных пробах 1,4-диоксана
($n=5$, $P=0,95$)

Взято, %	Найдено, %	S_r
0,10	$0,10 \pm 0,04$	0,15
0,50	$0,55 \pm 0,06$	0,15
1,00	$1,07 \pm 0,08$	0,10

Таблица 3 Анализ содержания воды в
контрольных пробах пропанона
($n=5$, $P=0,95$)

Взято, %	Найдено, %	S_r
0,20	$0,25 \pm 0,06$	0,06
0,50	$0,53 \pm 0,05$	0,03
0,70	$0,72 \pm 0,05$	0,04

Таблица 4 Анализ содержания воды в
контрольных пробах ДМФА
($n=5$, $P=0,95$)

Взято, %	Найдено, %	S_r
0,10	$0,15 \pm 0,06$	0,08
0,30	$0,35 \pm 0,08$	0,10
0,45	$0,45 \pm 0,07$	0,09

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: **03.02.2002**

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