

**RU**

(11)

**2 229 698**

(13)

**C2**

(51) МПК

[G01N 21/00 \(2000.01\)](#)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: [2002117819/28](#), 02.07.2002(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
02.07.2002

(45) Опубликовано: 27.05.2004 Бюл. № 15

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: RU 2106616 C1, 10.03.1998. RU  
2175124 C1, 20.10.2001. US 5132226 A,  
21.07.1992. US 4680272 A, 14.07.1987.

Адрес для переписки:

656099, г.Барнаул, пр. Ленина, 61,  
Алтайский государственный университет,  
комн.801, отдел информации, Н.А.  
Богатыревой

(72) Автор(ы):

Исаев Р.Н. (RU),  
Ишков А.В. (RU)

(73) Патентообладатель(и):

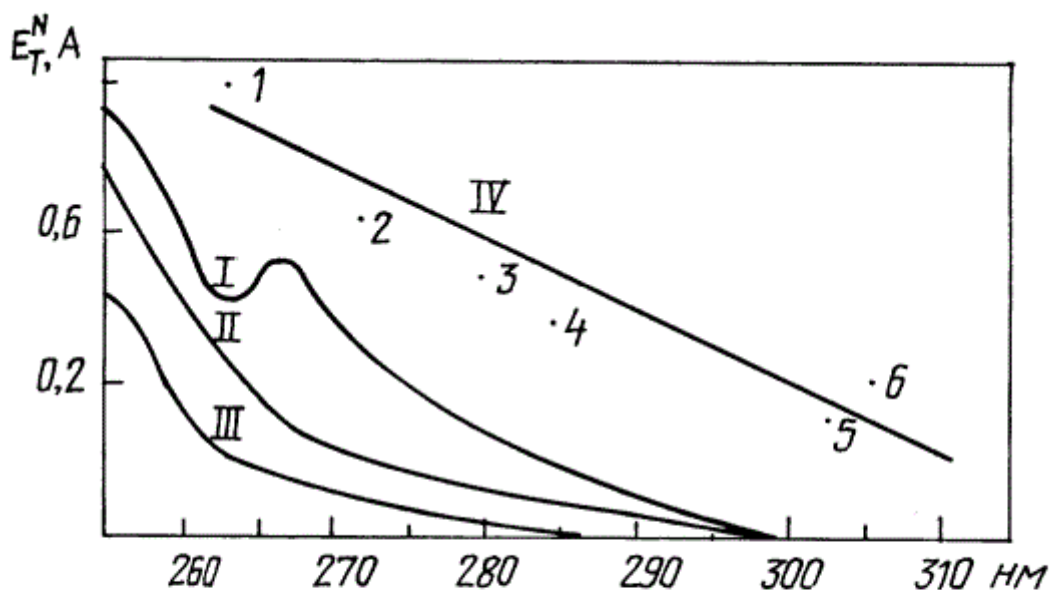
Алтайский государственный университет  
(RU)

(54) ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЕИНИМИДОВ В СМЕСЯХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к измерительной технике. В способе определения малеинимидов в смесях путем фотометрирования их растворов при характеристической длине волны и определения оптической плотности регистрируют спектры поглощения компонентов смеси и выбирают органический растворитель путем сопоставления спектров поглощения компонентов смеси с линейной зависимостью максимума поглощения малеинимида от нормализованного параметра полярности растворителя, причем указанную линейную зависимость получают, регистрируя спектры поглощения определяемого малеинимида в органических растворителях, отличающихся величиной указанного параметра, затем растворяют

анализируемую пробу смеси в указанном органическом растворителе и определяют малеинимид. Технический результат - улучшение воспроизводимости измерений. 4 табл., 1 ил.



Спектры поглощения стирола-I, метилметакрилата-II и малеинового ангидрида-III в хлороформе и зависимость длины волны максимума поглощения ОТМИ от величины  $\epsilon_T^N$  различных растворителей-IV: 1-вода, 2-этанол, 3-пропанол, 4-ДМФА, 5-диоксан, 6-хлороформ.

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

Обычно анализ многокомпонентной смеси проводят, последовательно удаляя мешающие определению компоненты или извлекая определяемое вещество или же продукт его взаимодействия с реагентом экстракцией или другими методами.

Так, известен способ количественного определения фенолов в нефтепродуктах, заключающийся в извлечении их 10%-ным раствором щелочи и последующем измерении оптической плотности экстракта при 291 нм. В этом случае мешающее влияние других компонентов смеси устраняется тем, что из всех компонентов смеси только фенолы способны экстрагироваться в щелочной раствор в виде фенолятов. [1].

Недостатком способа является низкая селективность определений, так как в 10% раствор NaOH переходят не только фенолы, но и крезолы, ксиленолы и пр.

Малеинимиды можно определять путем гидролиза имида до ангидрида малеиновой кислоты с последующими стадиями получения гидроксамовой кислоты по реакции с гидроксиламином и ее окрашенного комплекса с железом (III), и фотометрировании полученного окрашенного раствора [2].

Способ косвенный, многостадийный, имеет недостаточную чувствительность и низкую селективность, что не позволяет использовать его для определения малеинимидов в смесях.

Из известных способов наиболее близким по технологической сущности к заявленному способу (прототипом) является способ количественного определения малеинимидов, заключающийся в обработке водного раствора малеинимида 0,1-0,2 М раствором HCl при 80-90°C и измерении через 50 минут оптической плотности полученного раствора при длине волны поглощения образовавшегося продукта [3].

Недостатками способа являются необходимость стадии предварительного выделения малеинимида из смеси, так как многие вещества подвергаются гидролизу в указанных условиях, и применение дополнительных реагентов, что ухудшает воспроизводимость определений.

Нами предлагается способ определения малеинимидов из смесей без их предварительного разделения или извлечения определяемого вещества. Этот способ применим для сольватохромных соединений, которыми и являются малеинимиды.

Сущность изобретения заключается в том, что для исключения стадии предварительного выделения малеинимида из смеси и исключения обработки пробы дополнительными реагентами сопоставляют спектры поглощения компонентов смеси с линейной зависимостью положения максимума поглощения малеинимида от нормализованного параметра полярности растворителя  $E_T^N$  выбирают тот растворитель, где нет поглощения компонентов смеси или оно мало, и измеряют оптическую плотность полученного раствора, пропорциональную содержанию малеинимида в смеси, при характеристической длине волны.

Изобретение иллюстрируется на примерах определения следующих малеинимидов: JV-о-толилмалеинимида (ОТМИ) и JV-фенилмалеинимида (ФМИ).

Пример 1. Выбор органического растворителя для определения малеинимидов в смесях.

Снимают УФ-спектры поглощения компонентов смеси в координатах оптическая плотность - длина волны, затем, по данным таблицы 1, в координатах нормализованный параметр полярности - длина волны строят прямую, описываемую уравнением

$$\lambda_{\max} = a - b E_T^N \quad (1)$$

где  $a$ ,  $b$  - параметры, характерные для каждого малеинимида,

$\lambda_{\max}$  - максимум поглощения малеинимида,

$E_T^N$  - нормализованный параметр полярности растворителей [4].

Линейную зависимость положения максимума поглощения сольватохромного малеинимида от величины параметра  $E_T^N$  (1) получают отдельно, используя метод наименьших квадратов и снимая спектр поглощения определяемого малеинимида в произвольно выбранных органических растворителях, отличающихся величиной параметра  $E_T^N$  (таблица 2). Сопоставляют полученные спектры и зависимость положения максимума поглощения малеинимида от параметра полярности растворителя и выбирают растворитель с таким значением  $E_T^N$ , чтобы максимум поглощения малеинимида находился как можно дальше от максимумов и краев полос поглощения мешающих компонентов смеси. Этот растворитель позволяет достичь максимальной селективности определений.

Пример 2. Построение градуировочной характеристики для спектрофотометрического определения малеинимидов в смесях.

Точную навеску определяемого малеинимида (0,0250 г) помещают в мерную колбу на 250 мл и растворяют в органическом растворителе, выбранном согласно примеру 1.

Полученный стандартный раствор содержит 100 мкг/мл вещества. Для построения градуировочной характеристики в двенадцать градуированных пробирок емкостью более 10 мл помещают последовательно 0,01 мл, 0,03 мл, 0,05 мл, 0,07 мл, 0,1 мл, 0,3 мл, 0,5 мл, 0,7 мл, 1,0 мл, 3,0 мл, 5,0 мл, 7,0 мл стандартного раствора малеинимида и доводят до объема 10 мл выбранным растворителем. После чего измеряют оптическую плотность полученных растворов, при характерной для каждого малеинимида длине волны, рассчитанной по уравнению 1, с учетом  $E_T^N$  выбранного

растворителя, на спектрофотометре СФ-26 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см относительно чистого растворителя.

Зависимость оптической плотности от концентрации некоторых малеинимидов в различных органических растворителях приведена в таблице 3.

Пример 3. Определение ОТМИ в смеси, содержащей 40% стирола, 20% малеинового ангидрида и 40% ОТМИ (мас.%).

Согласно процедуре, описанной в примере 1, для спектрофотометрического определения ОТМИ в этой смеси следует признать растворитель с  $E_T^N$  меньшим 0,400, так как в этом случае максимум поглощения ОТМИ будет располагаться при значениях длин волн большем, чем 290 нм (см. чертеж).

Среди наиболее доступных растворителей этому требованию отвечает хлороформ ( $E_T^N=0,259$ ).

Точную навеску пробы смеси (0,0250 г) помещают в мерную колбу на 100 мл и растворяют в хлороформе. Далее путем разбавления этого раствора хлороформом готовят две серии из 5 растворов с различающимися концентрациями имида и после предварительных операций (как и в случае построения градуировочных зависимостей) измеряют оптическую плотность полученных растворов при 298 нм (значение  $\lambda_{max}$  ОТМИ в хлороформе) и находят искомую концентрацию вещества по градуировочному графику. Результаты анализа содержания ОТМИ в смеси приведены в таблице 4.

Пример 4. Определение ФМИ в смеси, содержащей 40% метилметакрилата, 20% малеинового ангидрида и 40% ФМИ (мас.%).

Согласно процедуре, описанной в примере 1, для спектрофотометрического определения ФМИ в этой смеси следует признать растворитель с величиной  $E_T^N$  меньше 0,600. Так же, как и в примере 3, выбирают хлороформ ( $E_T^N=0,259$ ).

Точную навеску пробы смеси (0,0250 г) помещают в мерную колбу на 100 мл и растворяют в хлороформе. Далее поступают так же, как в примере 3, но оптическую плотность полученных растворов измеряют при 310 нм (значение  $\lambda_{max}$  ФМИ в хлороформе) и находят искомую концентрацию вещества по градуировочному графику. Результаты анализа приведены в таблице 4.

Малеинимиды, в отличие от многих веществ, присутствующих в многокомпонентных смесях, проявляют сольватохромный эффект. Максимумы спектров поглощения малеинимидов смещаются в коротковолновую область при увеличении полярности растворителя (таблица 2). Малеинимиды характеризуются отрицательным сольватохромным эффектом.

Если полярность растворителя выражать нормализованным параметром  $E_T^N$ , то зависимость положения максимумов поглощения малеинимидов от величины этого параметра оказывается линейной (таблица 1). Этот факт позволяет легко находить растворитель, отвечающий условию максимальной селективности определений малеинимидов в смесях прямым спектрофотометрированием, которое определяется, в свою очередь, минимальным перекрытием спектров поглощения мешающего и определяемого компонентов.

Условия минимального перекрытия спектров поглощения малеинимида и мешающих компонентов смеси легко определяются при сопоставлении спектров поглощения компонентов смеси и зависимости  $\lambda_{max}=a-b E_T^N$  малеинимида, построенных на общей координатной оси длин волн (см. чертеж).

При условии правильного подбора растворителя достигается максимальная селективность определений, что позволяет использовать предлагаемый способ для определения малеинимидов в смесях без их предварительного разделения.

Проведение определений всего в одну стадию спектрофотометрирования раствора малеинимида в органическом растворителе позволяет исключить использование дополнительных реагентов и повысить воспроизводимость определений по сравнению с прототипом.

Чувствительность метода для всех исследованных имидов находится в пределах 0,1-0,5 мкг/мл, воспроизводимость определений 0,02-0,04.

Источники информации:

1. Smullin C.F., Wettemn F.P. Anal. Chem., 1955, V.27. P.1836.
2. Bartos J. Talanta, 1980, V.27, №7. P.583.
3. Исаев Р.Н., Ишков А.В. Количественное определение малеинимидов. Пат. РФ №2106616. Оpubл. 10.03.98, Бюл. №7.
4. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. - М.: Мир, 1991. 763 с.

Таблица 1

Параметры зависимости  $\lambda_{\max} = a - bE_T^N$  малеинимидов

Малеинимид	<i>b</i>	<i>a</i>
ОТМИ	52,1	310
ФМИ	49,8	323

Таблица 2

Положение максимумов поглощения малеинимидов (нм)  
в различных растворителях

Растворитель	$E_T^N$	Малеинимид	
		ОТМИ	ФМИ
Диоксан	0,164	302	322
Хлороформ	0,259	298	310
ДМФА	0,404	284	302
Пропанол	0,546	280	283
Этанол	0,654	272	280
Вода	1,000	263	286

Таблица 3  
Зависимость оптической плотности растворов  
малеинимидов от концентрации

Концентрация, мкг/мл	ОТМИ	ФМИ
0,1	0,008	0,008
0,5	0,012	0,040
0,7	0,013	0,060
1,0	0,017	0,070
5,0	0,035	0,105
7,0	0,055	0,125
10,0	0,070	0,170
30,0	0,180	0,340
50,0	0,285	0,500
70,0	0,455	0,700
80,0	0,560	0,785
90,0	0,615	0,815
100,0	0,780	0,975

Таблица 4

Результаты анализа малеинимидов в смесях ( $n = 5$ ;  $P = 0,95$ )

Имид	Взято, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	$s_r$
ОТМИ	25,0	24,4 ± 1,3	0,025
ФМИ	25,0	24,9 ± 1,0	0,015

Формула изобретения

Способ определения малеинимидов в смесях путем фотометрирования их растворов при характеристической длине волны и определения оптической плотности, пропорциональной содержанию малеинимида в смеси, отличающийся тем, что регистрируют спектры поглощения компонентов смеси и выбирают органический растворитель путем сопоставления спектров поглощения компонентов смеси с линейной зависимостью максимума поглощения малеинимида от нормализованного параметра полярности растворителя  $E_T^N$ , причем указанную линейную зависимость получают, регистрируя спектры поглощения определяемого малеинимида в органических растворителях, отличающихся величиной параметра  $E_T^N$ , растворяют анализируемую пробу смеси в указанном растворителе и определяют малеинимид в анализируемой смеси прямым спектрофотометрированием.

ИЗВЕЩЕНИЯ

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

(21) Регистрационный номер заявки: [2002117819](#)

Дата прекращения действия патента: **03.07.2004**

Извещение опубликовано: [10.06.2006](#)БИ: 16/2006