



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **98247** (13) **C2**
(51) МПК
G01N 21/63 (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2011 02843	(72) Винахідник(и): Запорожець Ольга Антонівна (UA), Войтенко Зоя Всеволодівна (UA), Линник Ростислав Петрович (UA), Радченко Ольга Борисівна (UA), Левков Ігор Вікторович (UA)
(22) Дата подання заявки: 10.03.2011	(73) Власник(и): КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА, вул. Володимирська, 64, МСП, м. Київ, 01601 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.04.2012	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Gao F., Luo F., Chen X., Yao W., Yin J., Yao Z., Wang L. Fluorometric determination of water in organic solvents using europium ion-based luminescent nanospheres // Microchim. Acta. - 2009. - Vol. 166. - P. 163-167 Citterio D., Minamihashi K., Kuniyoshi Y., Hisamoto H., Sasaki Shin-ichi, Suzuki K. Optical determination of low-level water concentrations in organic solvents using fluorescent acridinyl dyes and dye-immobilized polymer membranes // Anal. Chem. - 2001. - Vol. 73. - P. 5339-5345 US 6633038, 14.10.2003, B2 RU 2152608, 10.07.2000, C1 SU 1002923, 07.03.1983, A1 SU 685980, 15.09.1979, A1 SU 1167500, 15.07.1985, A1
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.08.2011, Бюл.№ 16	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.04.2012, Бюл.№ 8	

(54) СПОСІБ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ВОДИ В АЦЕТОНІТРИЛІ

(57) Реферат:

Спосіб визначення вмісту води в ацетонітрилі, що полягає в обробці проби ацетонітрильним розчином 4-аміно-9-(2,5-діоксо-піролідін-1-(п-толіл)-3-іл)-1-(п-толіл)-бензо[ff]ізоіндол-1,3-діону з наступною реєстрацією інтенсивності люмінесценції або величини Стоксового зсуву.

UA 98247 C2

Запропонований спосіб належить до аналітичної хімії та стосується способу люмінесцентного визначення води при її вмісті 0,2-20,0 %, що можна використати при аналізі ацетонітрилу.

В цій галузі прийнято використовувати такі терміни і скорочення:

5 MB - межа виявлення.

ГГ - градувальний графік.

Для визначення вмісту води в органічних розчинниках використовують комплексні сполуки лантаноїдів, зокрема різнолігандний комплекс європію з 2-теноїлтрифторацетоном і 1,10-фенантроліном [1], а також кластер свинцю складу $Pb_4Br_{11}^{3-}$ [2]. Визначення вмісту води 10 ґрунтується на її здатності зменшувати інтенсивність свічення люмінесцентних індикаторів. Недоліком такого способу є відносно невисока вибірковість, зумовлена тим, що гасіння люмінесценції викликає й багато інших речовин, зокрема розчинений у воді кисень, нітрат-іони тощо. Вміст води в органічному розчиннику визначають також за величиною Стоксового зсуву смуги індикатору у спектрі збудження чи люмінесценції. В цьому випадку надійність результатів 15 значною мірою обмежується точністю вимірювання довжини хвилі люмінесцентним спектрометром.

Найбільш близьким за технічною суттю та результатом, що досягається, є метод визначення вмісту води у ацетонітрилі з використанням органічного люмінесцентного індикатору - 4-(9-акридиніл)-N-(5-гексеніл)-N-етиланіліну, який ковалентно закріплений у 20 полімерній мембрані [3]. Методика ґрунтується на здатності води зменшувати інтенсивність свічення люмінесцентного індикатору. Межа виявлення (MB) води у такий спосіб становить 0,005 %. Визначенню мікрокілностей води в ацетонітрилі заважають метанол й двократний щодо H_2O надлишок етанолу. До недоліків запропонованого способу можна віднести трудомісткість й тривалість аналізу, що включає процедуру приготування сенсорної мембрани 25 (3 години) і час отримання аналітичного відгуку (1-2 хв).

В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення способу люмінесцентного визначення води в ацетонітрилі шляхом заміни люмінесцентного індикатору, що дозволяє зменшити тривалість аналізу і спростити його виконання.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у способі визначення води як 30 люмінесцентний індикатор використовують 4-аміно-9-(2,5-діоксо-піролідін-1-феніл-3-іл)-1-феніл-бензо[*f*]ізоіндол-1,3-діон (I) і 4-аміно-9-(2,5-діоксо-піролідін-1-(*p*-толіл)-3-іл)-1-(*p*-толіл)-бензо[*f*]ізоіндол-1,3-діон (II). Визначення ґрунтується на явищі впливу розчинника на інтенсивність і спектр люмінесценції індикатору. У випадку люмінесцентного індикатору I із збільшенням концентрації води в ацетонітрилі в межах 0-10 % спостерігається зростання 35 інтенсивності люмінесценції. У випадку індикатору II одночасно із зростанням інтенсивності люмінесценції спостерігається зміщення максимуму у довгохвильову ділянку спектру емісії (Стоксів зсув).

Запропонований спосіб придатний для визначення води у ацетонітрилі при її вмісті 0,2-20 %. Як аналітичний сигнал використовують інтенсивність люмінесценції та величину Стоксового зсуву у спектрі емісії люмінесцентного індикатору. MB води за першим способом становить 40 0,2 %, за другим - 2,5 %. В обох випадках визначення виконується з мінімальною кількістю операцій і не потребує тривалої пробопідготовки.

Таким чином, суттєвими ознаками запропонованого способу є те, що як люмінесцентні індикатори використовуються сполуки I і II, а як аналітичний відгук - інтенсивність люмінесценції 45 та величину Стоксового зсуву у спектрі емісії.

Застосування для визначення вмісту води в ацетонітрилі згаданих сполук у літературі не відомо, що дозволяє вважати запропонований спосіб таким, що відповідає критеріям "новизна", "винахідницький рівень". Винахід ілюструється наступними прикладами, які не обмежують обсяг правової охорони.

50 Приклад 1

Методика визначення води при вимірюванні інтенсивності люмінесценції

Для приготування стандартних розчинів I і II у колбу ємністю 25,0 мл вносять наважку відповідного реагенту масою 1,5 мг і доводять до мітки попередньо осушеним ацетонітрилом. Концентрація розчинів становить $1,3 \cdot 10^{-4}$ (I) і $1,2 \cdot 10^{-4}$ (II) моль/л. Розчини з меншою 55 концентрацією готують шляхом розбавлення стандартних.

В колбу ємністю 25,0 мл вносять 10,0 мл досліджуваного ацетонітрилу з вмістом води 1,5-10 %, і додають 0,2 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину I або II в осушеному ацетонітрилі. Реєструють інтенсивність люмінесценції отриманого розчину у кварцевій кюветі з $1=10$ мм при довжині хвилі збудження $\lambda_{ex}=255$ нм і емісії $\lambda_{em}=500$ нм. Вміст води у досліджуваному зразку знаходять за 60 градувальним графіком (ГГ), для побудови якого готують серію розчинів із вмістом води 0; 1,3;

2,0; 2,6; 3,5; 4,0; 5,0; 6,0; 6,5; 10,0 %. Для цього в колби ємністю 25,0 мл додають відповідно 0; 0,13; 0,20; 0,26; 0,35; 0,40; 0,50; 0,60; 0,65; 1,00 мл бідистильованої води і доводять об'єм розчину до 10,0 мл осушеним ацетонітрилом. До кожного розчину додають по 0,2 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину I або II в осушеному ацетонітрилі. Реєструють інтенсивність люмінесценції отриманих розчинів як вказано вище. Будують ГГ у координатах " ΔI_{500} - вміст води (у %)", де ΔI_{500} - різниця інтенсивності люмінесценції реагенту у присутності води та за її відсутності при $\lambda=500$ нм. Рівняння ГГ наведено у таблиці 1. Видно, що при застосуванні як люмінесцентного індикатору сполуки II MB у 7,5 разів нижча і становить 0,2 % H_2O в ацетонітрилі. Тривалість аналізу становить 40-45 с.

Таблиця 1

Параметри ГГ для визначення вмісту води в ацетонітрилі ($y=(a \pm \Delta a)+(b \pm \Delta b)x$, %)

Люмінесцентний індикатор	Аналітичний сигнал, у	Діапазон лінійності, %	Коефіцієнти рівняння ГГ		R	MB, %
			$a \pm \Delta a$	$b \pm \Delta b$		
I	ΔI_{500} відн. од.	1,5-10	-	$7,8 \pm 0,8$	0,980	1,5
II	"-"	0,2-10	-	$12,8 \pm 0,2$	0,998	0,2
I	$\Delta \lambda$, нм	5,0-30	8 ± 1	$0,11 \pm 0,06$	0,793	5,0
II	"-"	2,5-20	$2,36 \pm 0,09$	$0,21 \pm 0,01$	0,994	2,5

Приклад 2

Методика визначення води при вимірюванні величини Стоксового зсуву ($\Delta \lambda$, нм)

Розчини I і II готують як наведено у прикладі 1.

В колбу ємністю 25,0 мл вносять 10,0 мл досліджуваного ацетонітрилу, вміст води у якому становить 2,5-20 %, і додають 0,2 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину I або II в осушеному ацетонітрилі. Реєструють спектри люмінесценції отриманих розчинів у кварцевій кюветі з $1=10$ мм у діапазоні 420-570 нм при довжині хвилі збудження $\lambda_{ex}=255$ нм. Розраховують величину Стоксового зсуву. Вміст води у досліджуваному зразку знаходять за ГГ, для побудови якого готують серію розчинів із вмістом води 0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 %. Для цього в колби ємністю 25,0 мл додають відповідно 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 мл бідистильованої води і доводять об'єм розчину до 10,0 мл осушеним ацетонітрилом. До кожного розчину додають по 0,2 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину I або II в осушеному ацетонітрилі. Реєструють спектри люмінесценції отриманих розчинів як вказано вище і розраховують величину Стоксового зсуву ($\Delta \lambda$, нм). Будують ГГ у координатах " $\Delta \lambda$, нм - вміст води (C, %)", де $\Delta \lambda = \lambda_{em} - \lambda_{em}^0$, λ_{em} , λ_{em}^0 - довжина хвилі в максимумі смуги у спектрі люмінесценції індикатору у присутності води та за її відсутності. Рівняння ГГ наведено у таблиці 1. Видно, що він лінійний лише у випадку застосування як люмінесцентного індикатору сполуки II. MB становить 2,5 % H_2O . Лінійність ГГ зберігається до 20 %. Тривалість аналізу становить 60-70 с.

Приклад 3

Вибір люмінесцентного індикатору

Отже, для кількісного визначення води при її вмісті ≤ 10 % ліпшим люмінесцентним індикатором є сполука II, що обумовлено більшим, порівняно зі сполукою I, квантовим виходом люмінесценції. При цьому як аналітичний сигнал використовують ΔI_{500} . При визначенні 2,5-20 % H_2O як аналітичний сигнал використовують величину Стоксового зсуву ($\Delta \lambda$, нм), а як люмінесцентний індикатор - сполуку II. Стоксів зсув у спектрі люмінесценції індикатору II спостерігається при вмісті води $> 2,5$ %. Тобто, порівнюючи спектри люмінесценції II у досліджуваному і осушеному ($\lambda_{max}=460$ нм) ацетонітрилі, можна оцінити вологість розчинника, тобто встановити наявність $\geq 2,5$ % води в ацетонітрилі, не проводячи додаткових вимірювань.

Приклад 4

Обґрунтування вибору довжини хвилі люмінесценції для побудови ГГ і визначення вмісту води

Розчин II готують як наведено у прикладі 1.

Для побудови ГГ готують серію розчинів ацетонітрилу з різним вмістом води, як описано у прикладі 1. До кожного розчину додають по 0,2 мл $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л розчину II в осушеному ацетонітрилі. Реєструють інтенсивність люмінесценції кожного з отриманих розчинів у кварцевій кюветі $1=10$ мм при довжині хвилі збудження $\lambda_{ex}=255$ нм. Довжину хвилі емісії змінюють від 470 до 560 нм з кроком 10 нм. Будують серію ГГ у координатах " ΔI_{λ} , відн. од. - вміст води (C, %)", де

ΔI_{λ} - різниця інтенсивності люмінесценції реагенту у присутності води та за її відсутності при кожній вказаній вище довжині емісії. Рівняння відповідних ГГ наведено у таблиці 2.

Найбільше значення коефіцієнта регресії b , що характеризує чутливість і точність методу, у рівнянні ГГ досягається при реєструванні інтенсивності люмінесценції у діапазоні 490-500 нм. Отже, цей діапазон обрали як оптимальний для визначення вмісту води у ацетонітрилі.

Таблиця 2

Параметри ГГ для визначення вмісту води в ацетонітрилі, побудовані при різних довжинах хвиль люмінесценції ($y=(b\pm\Delta b)x$, %)

Довжина хвилі λ , нм	Коефіцієнт рівняння ГГ, $b\pm\Delta b$	R	Довжина хвилі λ , нм	Коефіцієнт рівняння ГГ, $b\pm\Delta b$	R
470	9 ± 1	0,966	520	$9,6\pm 0,2$	0,999
480	11 ± 1	0,989	530	$6,8\pm 0,2$	0,999
490	$12,9\pm 0,6$	0,996	540	$4,6\pm 0,2$	0,998
500	$12,8\pm 0,4$	0,998	550	$2,9\pm 0,2$	0,997
510	$11,4\pm 0,4$	0,998	560	$1,9\pm 0,1$	0,995

Приклад 5-13

Визначення води у ацетонітрилі

10 Розчини I і II готують як наведено у прикладі 1.

Для визначення води за способом, наведеним у прикладі 1, до розчинів ацетонітрилу об'ємом 10,0 мл з вмістом води 1,0; 4,8; 6,2; 8,0 % додають по 0,2 мл $5\cdot 10^{-5}$ моль/л розчину II в осушеному ацетонітрилі і виконують всі операції, як описано у прикладі 1. Вміст води (у %) знаходять за ГГ. Результати визначення води у ацетонітрилі наведено у таблиці 3.

15 Для визначення води за способом, наведеним у прикладі 2, до розчинів ацетонітрилу об'ємом 10,0 мл з вмістом води 3,2; 4,8; 6,2; 12,0; 18,0 % додають по 0,2 мл $5\cdot 10^{-5}$ моль/л розчину II в осушеному ацетонітрилі і виконують всі операції, як описано у прикладі 2. Вміст води (у %) знаходять за ГГ. Результати визначення води у ацетонітрилі наведено у таблиці 2.

20 Отримані дані свідчать про задовільну точність та відтворюваність запропонованих способів. Відносна похибка визначення води при використанні як аналітичного сигналу інтенсивності люмінесценції не перевищує 0,20. В разі визначення концентрації води за величиною Стоксового зсуву відносна похибка не перевищує 0,30.

Таблиця 3

Результати визначення води у ацетонітрилі із використанням люмінесцентного індикатору II ($n=5$; $P=0,95$)

Приклад №	Аналітичний сигнал	Вміст води, %		S_r
		Введено	Знайдено, $x\pm\Delta x$	
4	ΔI_{500} відн. од.	1,0	$1,4\pm 0,4$	0,20
5	"	4,8	$5,0\pm 0,2$	0,02
6	"	6,2	$5,8\pm 0,4$	0,06
7	"	8,0	9 ± 1	0,09
8	$\Delta\lambda$, нм	3,2	5 ± 2	0,30
9	"	4,8	6 ± 2	0,19
10	"	6,2	8 ± 3	0,16
11	"	12,0	13 ± 2	0,10
12	"	18,0	19 ± 2	0,10

25 Практичне застосування способу, що заявляється, дає змогу зменшити, порівняно з прототипом, тривалість аналізу з 3 годин до 1 хв., оскільки не передбачає приготування сенсорної мембрани. При цьому для проведення аналізу необхідно виконати лише 3 операції, що, порівняно з прототипом, значно спрощує його виконання. МВ води за способом, що заявляється, вища (0,2 %), порівняно з прототипом, однак достатня для більшості практичних задач щодо контролю вмісту H_2O в ацетонітрилі.

Джерела інформації:

1. Gao F., Luo F., Chen X., Yao W., Yin J., Yao Z., Wang L. Fluorometric determination of water in organic solvents using europium ion-based luminescent nanospheres // Microchim. Acta. - 2009. - Vol. 166. - P. 163-167.

5 2. Shun-Hua Li, Fei-Ran Chen, Yue-Feng Zhou, Jin-Gou Xu. $Pb_4Br_{11}^{3-}$ cluster as a fluorescent indicator for micro water content in aprotic organic solvents // Analyst. - 2009. - Vol. 134. - P. 443-446.

3. Citterio D., Minamihashi K., Kuniyoshi Y., Hisamoto H., Sasaki Shin-ichi, Suzuki K. Optical determination of low-level water concentrations in organic solvents using fluorescent acridinyl dyes and dye-immobilized polymer membranes // Anal. Chem. - 2001. - Vol. 73. - P. 5339-5345.

10

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб люмінесцентного визначення 0,2-20 % води в ацетонітрилі, що включає обробку проби ацетонітрильним розчином люмінесцентного індикатору з наступною реєстрацією спектра люмінесценції, який **відрізняється** тим, що як люмінесцентний індикатор застосовують 4-аміно-9-(2,5-діоксо-піролідін-1-(п-толіл)-3-іл)-1-(п-толіл)-бензо[f]ізоіндол-1,3-діон, вміст води визначають за градуювальним графіком, а як аналітичний сигнал використовують інтенсивність люмінесценції або величину Стоксового зсуву в спектрі емісії люмінесцентного індикатору.

15

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що визначення вмісту води в ацетонітрилі в інтервалі 0,2-10 % здійснюють за градуювальним графіком, побудованим в координатах "Інтенсивність люмінесценції 4-аміно-9-(2,5-діоксо-піролідін-1-(п-толіл)-3-іл)-1-(п-толіл)-бензо[f]ізоіндол-1,3-діон при 490-500 нм, відн. од. - вміст води, %".

20

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що визначення вмісту води в ацетонітрилі в інтервалі 2,5-20 % здійснюють за градуювальним графіком, побудованим в координатах "Величина Стоксового зсуву у спектрі люмінесценції 4-аміно-9-(2, 5-діоксо-піролідін-1-(п-толіл)-3-іл)-1-(п-толіл)-бензо[f]ізоіндол-1,3-діону, нм - вміст води, %".

25

Комп'ютерна верстка А. Рябко

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Урицького, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601