

**ОПИСАНИЕ  
ИЗОБРЕТЕНИЯ  
К ПАТЕНТУ**  
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



(19) **ВУ** (11) **1656**

(13) **C1**

(51)<sup>6</sup> **G 01N 30/06**

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПАТЕНТНЫЙ  
КОМИТЕТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

(54)

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТ-ИОНОВ**

(21) Номер заявки: 1072 (22) 20.12.1993 (46) 30.03.1997 (71) Заявитель: Витебский государственный технологический университет (ВУ)	(72) Авторы: Алексеев Н.А., Бордзиловский В.Я., Садиков Б.М., Сутуло А.Г., Фадеев В.И. (ВУ) (73) Патентообладатель: Витебский государственный технологический университет (ВУ)
---	---

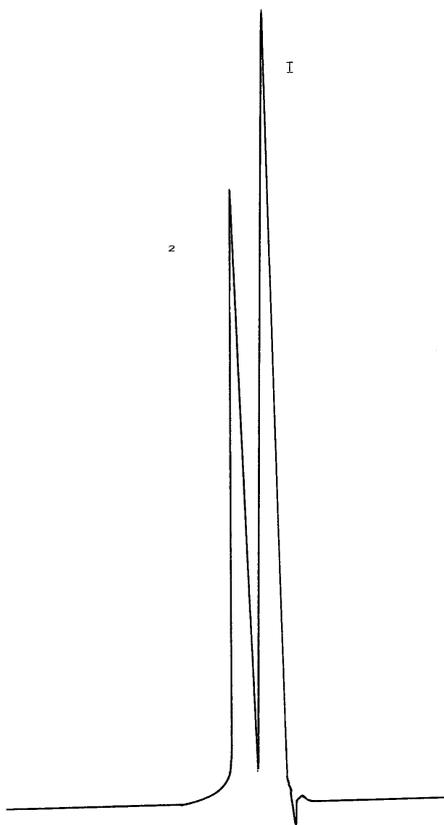
(57)

Способ определения нитрит-ионов в жидкостях путем обработки алкилирующим агентом и анализа продукта алкилирования, по которому определяют количество нитрит-ионов, при помощи газожидкостной хроматографии, **отличающийся** тем, что в качестве алкилирующего агента используют алифатические спирты, обработку ведут при pH=0-1, а анализу подвергают пробу газовой фазы над прореагировавшей жидкостью.

(56)

1. Методические указания по определению нитратов и нитритов в продуктах растениеводства. Утв. МЗ СССР 4 июля 1989. № 5048 - 89.

2. J. Chromatogr. - 1990. - v.502. № 2. - P. 257-264.



Фиг.1

# BY 1656 C1

Изобретение относится к области аналитической химии и может быть использовано для количественного определения нитрит-ионов при санитарно-гигиенических и токсикологических исследованиях при анализе воды, пищевых продуктов, почв и др.

Большинство аттестованных к настоящему времени методик, применяемых для определения нитрит-ионов при санитарно-гигиенических и токсикологических анализах, базируется на фотометрическом методе [1]. В основе способа лежит реакция взаимодействия первичного амина с неорганическим нитритом в кислой среде (реакция диазотирования) с дальнейшим проведением реакции азосочетания образовавшейся соли диазония с нафтиламином. Раствор окрашенного продукта реакции подвергается фотометрии.

Основными недостатками этого метода являются длительность анализа, невозможность анализа окрашенных и сильносуспензированных образцов, низкая воспроизводимость результатов, необходимость тщательной предварительной очистки исходных реагентов и их нестабильность во времени.

В качестве прототипа предлагаемого способа, как наиболее близкого по технической сущности и достигаемому результату, нами выбран способ, описанный в статье, согласно которому анализируемую жидкость подвергают алкилированию с последующим газохроматографическим анализом продукта реакции [2].

Метод основан на образовании криптата с использованием Криптовикса 222В как комплексообразующего агента и межфазового катализа перехода продуктов реакции анализируемых ионов (в частности, нитрит-иона) с пентафторбензилбромидом из водного раствора в органическую фазу (дихлорметан).

Определение содержания ионов в исходной жидкости осуществляется методом газовой хроматографии с использованием высокочувствительных детекторов типа пламенно-ионизационного и электронного захвата.

Методика включает следующие этапы: связывание определяемых ионов Криптовиксом 222В в присутствии раствора гидроксида калия; проведение реакции иммобилизованных неорганических ионов с раствором пентафторбензилбромида в дихлорметане (реакционную смесь при этом механически перемешивали в течение 2-х часов при 30°C); разделение органического и водного слоев; отбор пробы и анализ части дихлорметанового слоя методом газожидкостной хроматографии.

Недостатками метода являются: наличие предварительной стадии связывания анализируемых ионов с комплексообразующим агентом, то есть необходимость использования в качестве комплексообразователя и катализатора межфазового перехода криптанда типа Криптовикс 222В; использование в качестве алкилирующего агента пентафторбензилбромида; наличие стадии перевода органических производных определяемых ионов из водной среды в органический слой; длительность подготовки пробы к газохроматографическому анализу (не менее 2-х часов); длительность самого ГХ анализа (не менее 30-40 мин); несоответствие полученных результатов анализу содержанию анализируемых ионов в исходной пробе (полный переход производных этих ионов из водной фазы в анализируемую органическую фазу, согласно закону Нернста-Шилова, принципиально невозможен; кроме того, на результат анализа может сильно повлиять сорбция анализируемых неорганических ионов комплексообразователем, которым является Криптовикс 222В); довольно высокая токсичность некоторых реагентов (дихлорметан, пентафторбензилбромид), используемых в анализе.

Технической задачей, на решение которой направлено предполагаемое изобретение, является повышение воспроизводимости результатов, сокращение времени и упрощение техники выполнения анализа, улучшение экологических показателей метода.

Это достигается тем, что в способе определения нитрит-ионов в жидкостях путем обработки алкилирующим агентом и анализа продукта алкилирования, по которому определяют количество нитрит-ионов, при помощи газожидкостной хроматографии, в качестве алкилирующего реагента используют алифатические спирты, обработку ведут при pH=0-1, а анализу подвергают пробу газовой фазы над прореагировавшей жидкостью.

Сущность отличий предлагаемого способа от прототипа состоит в следующем:

- способ не требует использования комплексообразующего реагента и межфазного катализатора;
- способ исключает стадию извлечения производных нитрит-иона органическим растворителем из водного раствора;
- в качестве алкилирующего агента используют алифатические спирты и обработку ведут в присутствии раствора сильной кислоты при pH=0-1;
- газохроматографическому анализу подвергают пробу газовой фазы над прореагировавшей жидкостью.

Способ осуществляется следующим образом.

Анализируемую жидкость (не более 1 мл) при комнатной температуре помещают во флакон из стекла емкостью 5-20 мл, содержащий 0,5-1,0 мл 12-22% (по массе) раствора сильной кислоты (серной, трихлоруксусной, соляной), закрывают пробкой и фиксируют ее на горловине. Содержимое флакона перемешивают и вводят шприцем через пробку 0,5-2,0 мл 10% (по массе) водного раствора алифатического спирта (этанол, пропанол и др.). pH полученного раствора 0-1. Содержимое флакона перемешивают в течение

# BY 1656 C1

ние 1-5 мин. Через пробку шприцем отбирают 0,5-2,0 мл парогазовой фазы, которую вводят в испаритель хроматографа.

Условия газохроматографического анализа парогазовой фазы следующие. Колонка стеклянная или из нержавеющей стали, 800-2000/3 мм, неподвижная фаза - Сквалан на хроматоне №-AB-DMCS зернения 0,16-0,20 мм. Температуры, °С: испарителя 35-65, колонки 35-60, детектора 50-60. Детектор по теплопроводности или пламенно-ионизационный.

Содержание нитрит-ионов в исследуемой жидкости определяют по линейно связанной с ней концентрацией алкилнитрита в газовой фазе методом абсолютной калибровки.

На фиг.1 приведена хроматограмма парогазовой фазы реакции образца воды, содержащей нитриты, с изопропиловым спиртом в присутствии серной кислоты (условия проведения анализа приведены в описании примера 1). На фиг.2 приведена хроматограмма парогазовой фазы реакции надосадочной жидкости гомогенизата огурца с этанолом в присутствии серной кислоты (условия проведения анализа приведены в описании примера 6).

Примеры выполнения способа

1. Во флакон из стеклотрота емкостью 10 мл, содержащий 0,5 мл 20% раствора серной кислоты, вносят 1,0 мл исследуемой пробы воды, закрывают стандартной пробкой и фиксируют ее на горловине. Содержимое флакона перемешивают и вводят шприцем через пробку 1,0 мл 10% водного раствора изопропилового спирта. рН полученного раствора 0,80. Флакон энергично встряхивают в течение 3 мин и оставляют на 1 мин. Через пробку шприцем отбирают 1 мл парогазовой фазы, которую вводят в испаритель хроматографа.

Условия анализа: хроматограф - ЛХМ-8МД, детектор - катарометр, колонка из нержавеющей стали 800/3 мм с 10% скваланом на хроматоне № -AB-DMCS 0,16-0,20 мм. Температуры, °С: испарителя - 30, колонки - 35, детектора - 50. Ток моста детектора 130 мА. Газ-носитель - гелий. Скорость потока - 45 мл/мин. Времена удерживания для пиков: воздуха (1) - 15 с, изопропилнитрита (2) - 33 с (фиг.1).

2. Во флакон из стеклотрота емкостью 10 мл, содержащий 0,5 мл 12% раствора серной кислоты, вносят 1,0 мл исследуемой пробы воды, закрывают стандартной пробкой и фиксируют ее на горловине. Содержимое флакона перемешивают и вводят шприцем через пробку 1,0 мл 10% водного раствора изо-пропилового спирта. рН полученного раствора 1,00. Дальнейшие операции с раствором и анализ проводят так, как описано в примере 1. Времена удерживания воздуха и изопропилнитрита те же, что указаны в примере 1 (фиг.1).

3. Во флакон из стеклотрота емкостью 10 мл, содержащий 0,5 мл 22 % раствора серной кислоты вносят 1,0 мл исследуемой пробы воды и повторяют операции, описанные в примере 1. рН раствора после добавления раствора спирта 0,83. Отбор пробы и анализ проводят так же и в тех же условиях, как описано в примере 1. Получают хроматограмму, изображенную на фиг.1.

4. Во флакон из стеклотрота емкостью 10 мл, содержащий 0,5 мл 20% раствора трихлоруксусной кислоты, вносят 1,0 мл исследуемой пробы воды и повторяют операции, описанные в примере 1. рН раствора после добавления раствора спирта 0,82. Отбор пробы и анализ проводят в тех же условиях, как описано в примере 1. Получают хроматограмму, изображенную на фиг.1.

5. Во флакон из стеклотрота емкостью 10 мл, содержащий 0,5 мл 20% раствора соляной кислоты, вносят 1,0 мл исследуемой пробы воды и повторяют операции, описанные в примере 1. рН раствора после добавления раствора спирта 0,00. Отбор пробы и анализ проводят так же и в тех же условиях, как описано в примере 1. Получают хроматограмму, изображенную на фиг.1.

6. 10 г измельченной в гомогенизаторе ткани парникового огурца центрифугируют 5 мин при 3000 об/мин. 1 мл надосадочной жидкости помещают во флакон из стеклотрота емкостью 10 мл, содержащий 0,5 мл 20% раствора серной кислоты, закрывают стандартной пробкой и фиксируют ее на горловине. Содержимое флакона перемешивают и вводят шприцем через пробку 1,0 мл 10% раствора этилового спирта. рН полученного раствора 0,83. Флакон энергично встряхивают в течение 3 мин и оставляют на 1 мин. Через пробку шприцем отбирают 1 мл парогазовой фазы, которую вводят в испаритель хроматографа.

Условия анализа: хроматограф - Цвет-106, детектор - пламенноионизационный, колонка стеклянная 2000/3 мм с 10% скваланом на хроматоне №-AB-DMCS 0,16-0,20 мм. Температуры, °С:

# BY 1656 C1

испарителя - 65, колонки - 60. Газ-носитель - гелий. Скорость потока - 30 мл/мин. Времена удерживания для пиков: этилнитрита (1) - 30 с, этанола (2) - 180 с. Содержание нитрит-иона в анализируемой пробе 5 мг/кг. Пример подтверждается фиг.2.

Предлагаемый способ позволяет анализировать содержание нитрит-ионов практически в любой биологической жидкости и других дисперсных системах.

Способ не требует сложного аппаратного оформления, использования токсичных, нестабильных, дорогостоящих реагентов и катализаторов, длительной подготовки образцов к стадии непосредственного анализа, осуществляется при обычных условиях (комнатная температура и атмосферное давление), все стадии (кроме хроматографии) могут осуществляться в "полевых" условиях.

Применение предлагаемого способа позволяет:

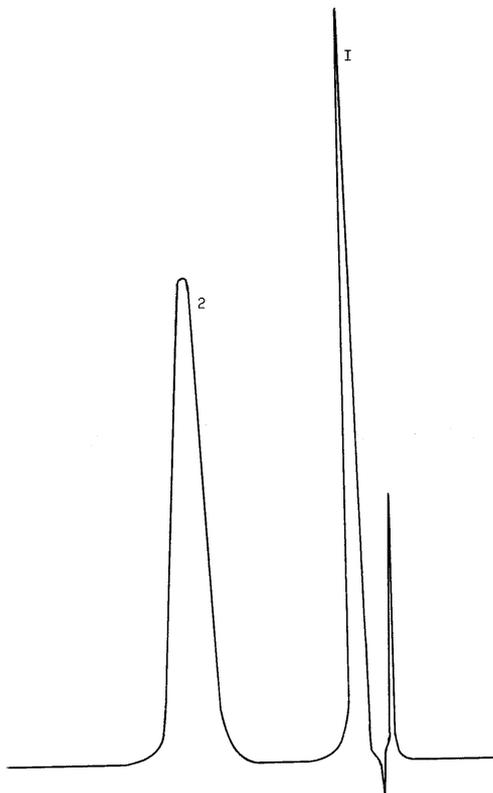
- исключить этапы связывания нитрит-иона комплексообразующим реагентом, стадию извлечения продукта реакции из водного раствора органическим растворителем, стадию разделения водного и органического слоев, присутствующих в известном методе [2]. За счет этого упрощается техника выполнения и сокращается время анализа и повышается воспроизводимость результатов (надежность метода);

- сократить время проведения газохроматографического анализа до 3-5 мин (в известном способе не менее 30-40 мин);

- повысить селективность метода, так как определению нитритов по предлагаемому способу не мешает присутствие азотсодержащих (нитрозаминов, нитратов и т.п.) и других веществ;

- улучшить экологические показатели анализа за счет исключения из анализа токсичных реагентов (дихлорметан, пентафторбензилбромид - в известном методе);

- исключить из анализа дорогостоящие реагенты (Криптовикс 222В, пентафторбензилбромид - в известном методе).



Фиг.2

Составитель А.Ф.Фильченкова  
Редактор В.Н. Позняк  
Корректоры А.М. Бычко, С.А. Тикач

Заказ 3534

Тираж 20 экз.

Государственный патентный комитет Республики Беларусь.  
220072, г. Минск, проспект Ф. Скорины, 66.

