

УДК 543.81/.817: 543.068.53

ЛІНІЙНО-КОЛОРИМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ЛЕТКИХ ТРЕТИННИХ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ НА ПРИКЛАДІ ТРИЕТИЛАМІНУ

Ляшин Я.Є., Студеняк Я.І.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.

Наявність помітних кількостей аліфатичних амінів у навколишньому середовищі та ряді харчових продуктах свідчить про їх забруднення та низьку якість [1]. Для кількісного визначення третинних амінів використовують, в основному, традиційні лабораторні методи. За даними наукометричних досліджень [2] та інших даних, частіш за все для визначення амінів використовують хроматографічні методи [3-7], хромато-мас-спектрометрію [4] та спектрофотометрію [3, 8]. Проте, такі методи малопридатні для проведення аналізу в польових умовах, деякі з них є недоступними для рядових лабораторій аналітичної служби, а інші передбачають проведення попереднього відокремлення.

У багатьох випадках при контролі за вмістом амінів доцільне використання експресних тест-методів аналізу [11], які характеризуються дешевиною, простотою проведення аналізу та відсутністю складної пробопідготовки. При застосуванні найбільш вдалих тест-систем досягається достатньо висока селективність та належна межа виявлення, що при помірній точності результатів, може забезпечити широке застосування цих методів при аналізі об'єктів навколишнього середовища та харчових продуктів.

Цікавими різновидами є тест-методи, які дають можливість проводити не тільки скрінінг, а при потребі, і наступний аналіз зразку більш точними лабораторними методами.

Тест-системи визначення летких третинних аліфатичних амінів в літературі майже не описані. Тому метою даної роботи стала розробка нового лінійно-колометричного тест-методу визначення

летких третинних аліфатичних амінів на прикладі модельного представника – триетиламіну (ТЕА).

Експериментальна частина

Методика і техніка експерименту: В роботі використовували вихідний 0,100 М водний розчин ТЕА, виготовлений за точною наважкою свіжоперегнаного триетиламіну „ч”. Розчини менших концентрацій готували в день експерименту шляхом послідовного розбавлення вихідного розчину дистильованою водою. Чистоту комерційних препаратів сульфоталеїнових барвників (бромксиленоловий синій, бромкрезоловий червоний, крезоловий червоний та ін. (табл.1)) контролювали методом ТШХ [12]. Робочі 10^{-3} , 2×10^{-3} та 5×10^{-3} М розчини барвників готували розчиненням їх точних наважок у етанолі.

Як сорбенти-носії використовували наступні препарати: силікагель КСКГ (для інд. трубок), кварцове (топлений кварц), молібденове (ЗС-5), віконне та боросилікатне (ДВ-1) скла, оксид цирконію (IV) „х.ч”, природний каолін (с. Новоселиця), пермутит, порцеляну (хім. фарфор). Для ряду матеріалів проводили попередню обробку. Так, боросилікатне, молібденове та «віконне» скла перед використанням витримували у хлоридній кислоті різної концентрації, а останні два скла додатково піддавали попередній термообробці (600°C, 3 год).

Імобілізацію барвників на поверхні носіїв проводили за наступною методикою:

Наважку попередньо подрібненого, просіяного через сита (фракція 0,25-0,5 мм) сорбенту вносили у розчин барвника, при співвідношенні (1г носія на 10 мл розчину),

перемішували протягом 2-3 хв., фільтрували на фільтрі Шота і висушували на повітрі. Отриманим індикаторним порошком заповнювали скляну трубку (внутрішній діаметр 3,5 мм) на висоту 30-35 мм, фіксували целюлозним ватним тампоном, після чого її закріплювали на виході установки для газової екстракції, рис.1.

Методика експерименту. 3-100 мл досліджуваного розчину з відповідною концентрацією ТЕА вносили у склянку 4, попередньо зібраної установки. Вмикали компресор, і при встановленій швидкості потоку, яку фіксували за допомогою лічильника 2, барботували розчин протягом певного часу. Одночасно вели спостереження за зміною забарвлення сорбенту в індикаторній трубці та фіксували висоту забарвленої зони, яка служить аналітичним сигналом.

Отримані результати та їх обговорення

Важливим фактором, що впливає на аналітичний сигнал тест-методів аналізу, є склад індикаторного порошку (ІІ). В роботі

досліджували індикаторні порошки, які містили носій та хромофорний реагент.

Вибір хромофорного реагенту проводився за наступними критеріями:

- 1) візуально добре помітна інтенсивність забарвлення ІІ;
- 2) висока контрастність переходу забарвлення;
- 3) швидкий «розвиток» забарвлення при кімнатній температурі;

Відомо, що третинні аліфатичні аміни проявляють основні властивості при кислотно-основній взаємодії, тобто вони здатні відщеплювати протон від різноманітних кислот Бренстеда-Лоурі. Така їх властивість і була використана при розробці ІІ. Серед хромофорних реагентів, які проявляють кислотні властивості найбільш повно вказаним критеріям відповідають доступні сульфоталеїнові барвники (табл. 1). Зокрема, вони володіють значною, порівняно з іншими барвниками, контрастністю переходу забарвлення, ($\Delta\lambda \sim 180$ нм) та оптимальними значеннями pK_a .

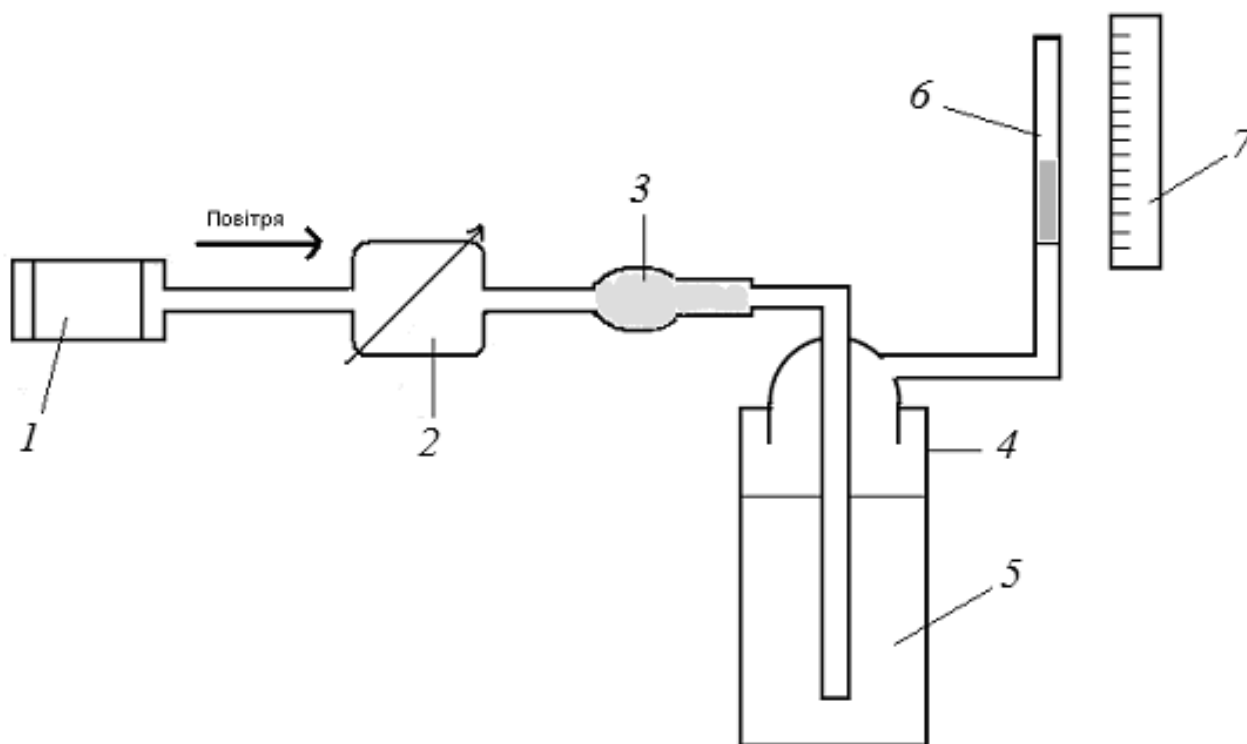


Рис.1. Установка для лінійно-колориметричного визначення легких амінів у режимі «газової екстракції». 1 – компресор; 2 – лічильник; 3 – очисний патрон (Li_2O); 4 – склянка Дрексселя; 5 – досліджуваний розчин; 6 – індикаторна трубка; 7 – лінійка.

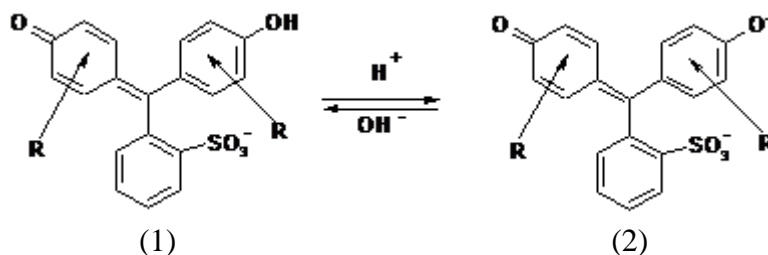
Таблиця 1. Деякі властивості досліджених барвників [17-18].

Індикатор	Інтервал рН переходу забарвлення	Зміни забарвлення*	$\Delta\lambda$, нм
Бромфеноловий синій (БФС)	3.0-4.6	Ж-С	156
Конго червоний	3.0-5.2	Ф-Р	99
Бромкрезоловий зелений (БКЗ)	3.8-5.4	Ж-С	173
Метилловий червоний	4.2-6.2	Ч-Ж	130
Хлорфеноловий червоний (ХФЧ)	5.0-6.6	О-П	88
Бромкрезоловий пурпурний (БКП)	5.2-6.8	Ж-П	158
Броксиленоловий синій (БКС)	6.0-7.6	Ж-С	182
Бромтимоловий синій (БТС)	6.0-7.6	Ж-С	184
Розолова к-та	6.2-8.0	Ж-Ч	-
Крезоловий червоний	7.2-8.8	О-Ч	138
Тимоловий синій (ТМС)	8.0-9.6	Ж-З нечітке, зникає	165

*Ж – жовтий; С – синій; Ф – фіолетовий; Р – рожевий; Ч – червоний; О – оранжевий; П – пурпурний; З – зелений; Б – безбарвний.

Форми знаходження сульфопфталейнових барвників визначаються кислотністю середовища, причому, найбільшою

контрастністю характеризується перехід із моноаніонної форми 1 у форму діаніону 2 (схема):



де R – H, CH₃, C₂H₅, C₃H₇, Cl, Br, NO₂.

Наявність тих чи інших замісників у структурі СФБ визначає значення рК, інтервал переходу забарвлення та контрастність реакції. Відповідні дані приведено в таблиці 1, де також містяться дані щодо барвників інших класів. Встановлено, що контакт парів триетиламіну із моноаніонною формою барвника супроводжується зміною його забарвлення, причому, така зміна спостерігається не тільки у водних розчинах але і на поверхні багатьох носіїв-сорбентів.

З'ясовано, що аналітичний сигнал - довжина забарвленої зони індикаторної трубки, для барвників рК₂ яких лежить в межах від 3,5 до 8,0, майже не залежить від природи барвника (рис. 2).

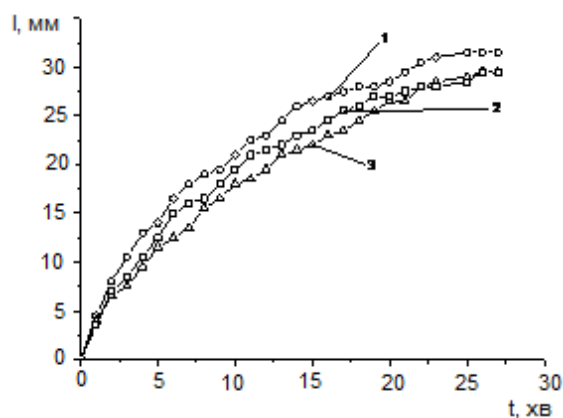


Рис. 2. Залежність довжини забарвленої зони від часу барботування розчину при використанні барвників: 1 – бромкрезоловий пурпурний; 2 – крезоловий червоний; 3 – бромфеноловий синій. $V_{\text{проби}} = 3$ мл, $v = 20$ л/год. $C_{\text{ТЕА}} = 2 \times 10^{-2}$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$, силікагель.

В подальших дослідженнях використовували бромксиленоловий синій, який характеризується високою контрастністю переходу забарвлення та інтервал рН переходу забарвлення якого лежить в нейтральній області, що дозволяє усунути вплив 1000-кратних надлишків слабких основ (анілін, піридин).

З'ясовано, що значний вплив на довжину забарвленої зони та на чіткість (не розмитість) межі зміни кольору індикатора суттєво впливає природа носія-сорбенту, про що свідчать дані приведені в табл. 2. Найбільш ефективними в цьому плані виявились силікагель, скло ДВ-1 та пермутит. Встановлено, що величина аналітичного сигналу при використанні скла ДВ-1 залежить від способу його обробки (табл. 3).

При збільшенні концентрації кислоти та часу вилизування спостерігається зменшення чутливості визначення, однак придатна чіткість переходу забарвлення досягається при обробці скла в 0.25 М НСІ протягом 5 хв. Найбільш придатною для використання є фракція з діаметром зерна 0.25-0.5 мм, яка забезпечує достатню чутливість, невисокий опір потоку, чіткі контури зони.

Для отримання надійного і відтворюваного сигналу газову екстракцію слід проводити при сталій температурі, в межах від 20°C до 30°C. Для фіксації концентрацій ТЕА в області ГДК час газової

екстракції складає 10 хвилин. Усунення впливу первинних, вторинних амінів та аміаку досягається їх зв'язуванням формаліном.

Таблиця 3. Залежність довжини забарвленої зони БКС від способу обробки ДВ-1 розчином НСІ. (10^{-4} М ТЕА, $v = 35$ л/год), $V_{\text{проби}} = 100$ мл., $\tau = 10$ хв).

Концентрація НСІ, моль/л	Час обробки, хв	Чіткість переходу у забарв $\Delta l \leq 1$ мм	l, мм
0.025 М	15	-	28
0.05 М	5	-	24
0.05 М	10	-	16.5
0.1 М	5	-	15.5
0.1 М	10	-	10.5
0.25 М	5	+	14.5
0.25 М	10	+	10.5
0.5 М	10	+	9
1 М	10	+	8.5
2 М	10	+	6.5
4 М	10	+	4.5
6 М	10	+	3.5

Методом фіксованого часу одержано градууювальний графік лінійно-колориметричного визначення триетиламіну у водах (рис. 3). Межа виявлення, триетиламіну по азоту складає 0.06 мг/л. Діапазон лінійності – 0.06-1.2 мг/л N.

Таблиця 2. Вплив природи сорбенту на характеристики зони, що змінює забарвлення. (4×10^{-5} М ТЕА, $v = 35$ л/год, $V_{\text{проби}} = 100$ мл, $\tau = 10$ хв, діаметр зерна сорбенту 0.25-0.5 мм, внутрішній діаметр індикаторної трубки 3.5 мм).

Сорбент	Барвник	Чіткість переходу забарвлення $\Delta l \leq 1$ мм	h, мм
Віконне скло	БКС	-	-
Кварцеве скло	БКС	-	-
Молибденове скло	БКС	-	-
Оксид цирконію (IV)	БКС	-	-
Каолін	БКС	-	19
Фарфоровий порошок	БКС	-	8.5
ДВ-1	БКС	+	6.0
Полісорб-1	БКС	-	8.0
Силікагель КСКГ	БКС	+	2.5
Силікагель КСКГ оброблений Polyquata	БКС	+	3.5
Пермутит	БКС	+	3.5

Методика визначення летких третинних амінів у водних розчинах:

Під'єднують заповнену ІІ індикаторну трубку до виходу установки для газової екстракції. У склянку для газової екстракції вносять 100 мл водного розчину проби, додають 1,4 мл 5% розчину формаліну, перемішують і через 3-5 хв вносять 1 гранулу ($-0,2$ г КОН) (до сильно-лужної реакції). Герметизують систему, вмикають компресор, підрегулюють швидкість повітря до значення 35 л/год, продувають 10 хв, і вимірюють довжину отриманої забарвленої зони. При потребі дослід повторюють. Вміст третинних амінів (в перерахунку на азот триетиламіну) знаходять за градувальним графіком побудованим в аналогічних умовах із використанням стандартних розчинів ТЕА.

Проведення визначень за відсутності формаліну дозволяє знайти сумарний вміст летких аліфатичних амінів та аміаку.

Результати аналізу модельних розчинів наведено в таблиці 5.

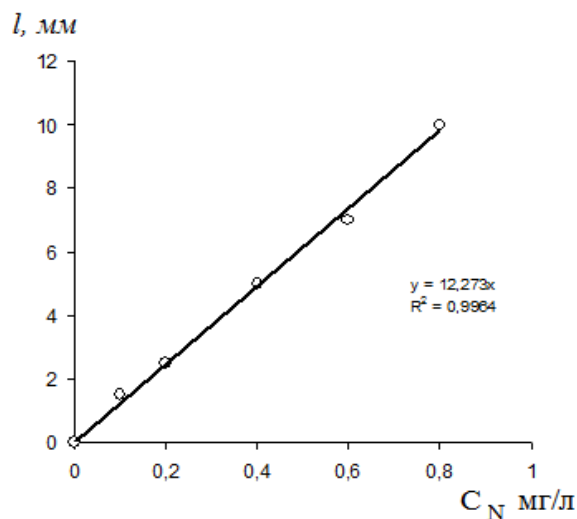


Рис. 3. Градувальний графік лінійно-колориметричного визначення триетиламіну у водних розчинах за методом фіксованого часу. ($t=21^\circ\text{C}$, $v = 35$ л/год, $\tau = 10$ хв).

Таблиця 5. Результати аналізу модельних розчинів.

№	Склад розчину, мг/л N	Знайдено азоту триетиламіну, мг/л	
		C_N	$C_{N\text{сер}}$
1	Триетиламін, 0,7	0,71	0.70±0.10
		0,64	
		0,78	
		0,64	
2	Триетиламін, 0,7 Аміак, 14,0	0,74	0.69±0.07
		0,71	
		0,64	
		0,68	

Висновки

Використання газової екстракції та індикаторних трубок, заповнених індикаторним порошком на основі SiO_2 з нанесеним на його поверхню кислотно-основним барвником дозволяє проводити визначення летких аліфатичних амінів у водних середовищах. Висота отриманої забарвленої зони залежить від вмісту амінів у розчині, природи силікатного матеріалу, часу газової екстракції, швидкості продувки газом, і мало залежить від природи та концентрації використаного барвника. Оптимальними властивостями володіє індикаторний порошок на основі вилуженого, 0,25 М хлоридної кислотою, боросилікатного скла ДВ-1 із іммобілізованим барвником бромксиленоловим синім.

Розроблений лінійно-колориметричний метод аналізу дозволяє визначати леткі третинні аліфатичні аміни, на рівні ГДК, при проведенні газової екстракції протягом 10 хвилин із розчину об'ємом 100 мл. Метод дозволяє проводити як скрінінг так і одночасне кількісне визначення амінів із відносним стандартним відхиленням результатів на рівні 0,1. Методика володіє високою селективністю до аліфатичних амінів в присутності низько основних ароматичних та гетероциклічних амінів.

Література

1. Грушко Л.М. Вредные органические вещества в промышленных сточных водах. – Л: Химия, 1982. – 252 с.
2. Топоров С.В., Чеботарьов О.М. Наукометричний аналіз публікацій з методів визначення амінів // Вісник Одеського національного університету. Серія "Хімія" – 2002. – т. 6, Вип. 5-6. – С. 169-176.
3. Набиванець Б.Й., Осадчий В.І., Осадча Н.М., Набиванець Ю.Б. Аналітична хімія

- поверхневих вод. – К.: Наукова думка, 2007. – 455 с.
4. Байерман К. Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987. – 462с.
 5. Mills G.A., Walker V., Mughal H. Quantitative Determination Trimethylamine in Urine by Solid-Phase Microextraction and Gas Chromatography-Mass Spectrometry // *J. Pharm. and Biomed. Analysis.* – 2002. – V. 29, N 3. – P. 519-525.
 6. Sakata K., Hamase K., Sasaki S., Maeda M., Zaitu K. Reversible Fluorescence Derivatization of Amino Groups Using Dansylaminomethylmaleic Acid via It's Anhydride. // *Anal. Sci.* – 1999. – v. 15, N 11. – P. 1095-1099.
 7. Kataoka H., Shindoh S., Makita M. Determination of Secondary Amines in Various Foods by Gas Chromatography with Flame Photometric Detection // *J. Chromatogr. A* – 1995. – V. 695, N 1. – P. 142-148.
 8. Коренман И.М. Фотометрический анализ. – М.: Химия, 1970. – 343 с.
 9. Garcia-Carrido J.A., Luque de Castro M.D. Determination of trimethylamine in fish by pervaporation and photometric detection // *Analyst.* – 1997. – v. 122. – P. 663-666.
 10. Dufour E., Frenchia J.P., Kane E. Development of rapid method based on front-face fluorescence spectroscopy for the monitoring of fish freshness // *Food research international.* – 2003. – v. 36. – P. 415-423.
 11. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: УРСС, 2002. – 302 с.
 12. Венкатараман К. Аналитическая химия синтетических красителей. – Л.: Химия, 1979. – 576 с.
 13. Марченко Д.Ю., Морозкин И.А., Моросанова Е.И. и др. Индикаторные трубки для определения анилина в растворе // *Журн. аналит. химии.* – 1997. – т. 52, N 12. – С. 1292-1295.
 14. Великородный А.А., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Тест-определение анилина в растворах на основе реакции азосочетания с аналитическими реагентами, включенными в ксерогели кремниевой кислоты // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – т. 55, N 10. – С. 1105-1110.
 15. Амелин В.Г., Колодкин И.С. Целлюлозная бумага с химически иммобилизованным 1-нафтиламином для экспрессного тест-определения нитритов, нитратов и ароматических аминов // *Журн. аналит. химии.* – 2001. – т. 56, N 2. – С. 206-212.
 16. Евгеньев М.И., Гармонов С.Ю., Евгеньева И.И. и др. Тест-методы для визуального, спектрофотометрического и хроматографического определения аминсоединений в воздушных и водных средах // *Журн. аналит. химии.* – 1998. – т. 53, N 2. – С. 175-186.
 17. Логинова Л.П., Нестеренко О.Ю. Тест-пленки для обнаружения и полуколичественного определения первичных ароматических аминов // *Вісн. Харк. нац. ун-ту.* – 2006. – № 731, Вип. 14. – С. 112-119.
 18. Коновалова О.Ю., Логинова Л.П. Особенности протекания индикаторной реакции на первичные ароматические амины в желатиновой пленке // *Методы и объекты химического анализа.* – 2008. – т. 3, № 2. – С. 147-156.
 19. E. Van Der Eycken, S. Claerhout, D. Ermolatev, E. Babaev. Colorimetric assay for the visual detection of primary and secondary amines // *United States Patent.* – 2010.
 20. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1967. – 390 с.
 21. Индикаторы: в 2 т.: т. 1. – М.: Мир, 1976. – 494 с.
 22. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. – М.: Эконикс, 2002. – 256 с.
 23. Решетняк Е.А., Холин Ю.В. О достоверной оценке предела обнаружения в тест-определениях с визуальной индикацией // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – т. 58, N 7. – С. 741-742.

LINEAR-COLORIMETRIC DETERMINATION OF VOLATILE TERTIARY AMINES ON THE EXAMPLE OF TRIETHYLAMINE

Liashyn Ya.E., Studenyak Ya.I.

This article deals with linear-colorimetric determination of triethylamine in liquid media. A new procedure of analysis using the test-system based on composite material (borosilicate glass DV-1 with immobilized sulfophthaleine dye) has been developed.