



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК  
*G01N 31/22 (2020.02); G01N 31/22 (2020.02)*

(21)(22) Заявка: 2020113473, 14.04.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
14.04.2020

Дата регистрации:  
22.07.2020

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.04.2020

(45) Опубликовано: 22.07.2020 Бюл. № 21

Адрес для переписки:

170100, Тверская обл., Калининский р-н, г.  
Тверь, ул. Желябова, 33, Колесниковой О.Ю.

(72) Автор(ы):

Варламова Анна Александровна (RU),  
Никольский Виктор Михайлович (RU),  
Гридчин Сергей Николаевич (RU),  
Биберина Евгения Сергеевна (RU),  
Новоженин Дмитрий Юрьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
образования "Тверской государственный  
университет" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: RU 169694 U1, 28.03.2017. RU 162596  
U1, 20.06.2016. SU 1775667 A1, 15.11.1992. RU  
2009486 C1, 15.03.1994.

(54) Маскирантно-кислотный слой индикаторной бумаги для определения нитрат-ионов

(57) Реферат:

Изобретение относится к органическим соединениям, содержащим в своем составе одновременно кислотные и основные группировки, имеющим общее название – комплексоны, и может быть использовано в аналитической химии для изготовления химических индикаторов на твердофазных носителях, в частности, для экспресс-контроля содержания нитратов в продуктах растениеводства, воде, пищевых продуктах и сточных водах различного происхождения.

Состав маскирантно-кислотного слоя индикаторной бумаги для определения нитрат-ионов включает D-N-(карбоксиметил) аспарагиновую кислоту и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолин, при этом их соотношение составляет 8:1 мас.ч. Изобретение обеспечивает повышение эффективности использования основного компонента при создании индикаторной бумаги для определения нитратов. 4 пр.

RU  
2 7 2 7 5 7 1  
C 1

RU  
2 7 2 7 5 7 1  
C 1



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC  
*G01N 31/22 (2020.02); G01N 31/22 (2020.02)*

(21)(22) Application: **2020113473, 14.04.2020**

(24) Effective date for property rights:  
**14.04.2020**

Registration date:  
**22.07.2020**

Priority:

(22) Date of filing: **14.04.2020**

(45) Date of publication: **22.07.2020** Bull. № 21

Mail address:

**170100, Tverskaya obl., Kalininskij r-n, g. Tver, ul. Zhelyabova, 33, Kolesnikovoj O.YU.**

(72) Inventor(s):

**Varlamova Anna Aleksandrovna (RU),  
Nikolskij Viktor Michajlovich (RU),  
Gridchin Sergej Nikolaevich (RU),  
Biberina Evgeniya Sergeevna (RU),  
Novozhenin Dmitrij Yurevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya "Tverskoj gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **MASKIRANT-ACID LAYER OF INDICATOR PAPER FOR DETERMINATION OF NITRATE IONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to organic compounds containing in their composition simultaneously acidic and basic groups, having common name – complexons, and can be used in analytical chemistry for making chemical indicators on solid-phase media, in particular for express control of content of nitrates in plant growing products, water, food products and waste water of various origin. Composition of the

maskirant-acid layer of indicator paper for determination of nitrate ions includes D-N-(carboxymethyl)aspartic acid and 3-hydroxy-1,2,3,4-tetrahydrobenzoquinoline, wherein their ratio is 8:1 pts.wt.

EFFECT: invention provides higher efficiency of using the main component when creating indicator paper for determining nitrates.

1 cl, 4 ex

RU 2 727 571 C1

RU 2 727 571 C1

Изобретение относится к органическим соединениям, содержащим в своем составе одновременно кислотные и основные группировки, имеющих общее название – комплексоны.

В частности, D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота относится к комплексонам моноаминного типа и может быть использована в аналитической химии для изготовления химических индикаторов на твердофазных носителях, в частности, для экспресс-контроля содержания нитратов в продуктах растениеводства, воде, пищевых продуктах и сточных водах различного происхождения.

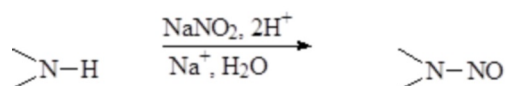
Известно, что для анализа нитратов применяется трехслойная бумажная индикаторная полоса для определения нитрат-ионов по тресту Грисса, содержащая кислотные реагенты: лимонную, винную и щавелевую кислоты, а также вторичные амины: дифениламин, N-фенил-1-нафтиламин, 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидрохиолин [RU 2009486, опубл. 15.03.1994].

К недостаткам аналога относится использование большого набора реагентов, а именно лимонную, винную и щавелевую кислоты, а также маскиранты нитрит-ионов в виде дифениламина, N-фенил-1-нафтиламина, 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидрохиолина.

В качестве ближайшего аналога (прототипа), одновременно заменяющего как кислотные реагенты, так и вторичные амины, применяется N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (КМАК) [Лукьянова Н. И., Гюльханданьян Е.М., Логинова Е. С., Бреслер А. И., Никольский В. М. Анализ спелости, кислотности пищевых продуктов и контроль содержания в них нитрат-ионов // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2017. №3. С. 23 -28], входящая в состав маскирантно-кислотного слоя индикаторной бумаги экспресс-анализа нитратов.

К недостаткам прототипа относится использование КМАК в маскирантно -кислотном слое в форме рацемической смеси (смеси L- и D-изомеров). В силу стерических особенностей, в L-изомере этого комплексона вторичная аминогруппа блокирована образованием дополнительного цикла, посредством молекулы воды, со своей α-карбоксильной группой [Логинова Е.С., Никольский В.М. Биоразлагаемые комплексоны. Влияние оптической изомерии на физико-химические свойства // Химическая физика, 2017, Т.36, №8, С.96, схема слева], а в D-изомере вторичная аминогруппа находится в свободном состоянии [Логинова Е.С., Никольский В.М. Биоразлагаемые комплексоны. Влияние оптической изомерии на физико-химические свойства // Химическая физика, 2017, Т.36, №8, С.96, схема справа]. Использование рацемической смеси N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты в маскирантно-кислотном слое при изготовлении индикаторной бумаги требует избыточного количества указанного рацемата из-за реакционной инертности половины основного компонента N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты, а именно её L-изомера.

При определении нитрат-ионов, комплексон подкисляет реакционную среду, а нитрит-ионы (в случае их присутствия) нейтрализуются по реакции нитрозирования с фрагментом вторичного амина именно D-КМАК,



а L-КМАК в составе прототипа присутствует как балласт, т.к. у этого комплексона вторичная аминогруппа закольцована через молекулу воды со своей α-карбоксильной группой, т.е. блокирована [Логинова Е.С., Никольский В.М. Биоразлагаемые комплексоны. Влияние оптической изомерии на физико-химические свойства //

Химическая физика, 2017, Т.36, №8, С.96, схема слева].

Задачей, на которую направлено заявляемое решение, является повышение эффективности использования основного компонента при создании индикаторной бумаги для определения нитратов.

5       Поставленная задача решается тем, что в состав маскирантно-кислотного слоя вводят наиболее сильную D-N-(карбоксиметил)аспарагиновую кислоту при следующем соотношении компонентов D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолина 8 : 1 мас. ч.

10       Это позволяет не только усилить востребованные кислотные характеристики маскирантно-кислотного слоя, т.к. D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота при одинаковых условиях (например, ионная сила растворов  $I = 0,1$ ) является более сильной кислотой ( $pK_1 = 2,04$ ), чем L-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота ( $pK_1 = 2,79$ ) или их рацемат N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота ( $pK_1 = 2,58$ ), что видно из [Биберина Е. С. Комплексообразование некоторых 3D-металлов с L-, D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами // Дисс. канд. хим. наук, Тверь, 2018, С. 50], но и в два раза сократить расход применяемого комплексона моноаминного типа D-КМАК по сравнению с расходом рацемата N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (240 : 15 т.е. 16 : 1 мас. ч.), содержащего в своем составе нереакционноспособный L-изомер КМАК [RU 169694, опубл. 28.03.2017].

15       Из уровня техники известен синтез D- N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты. [Биберина Е. С. Комплексообразование некоторых 3D-металлов с L-, D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами // Дисс. канд. хим. наук, Тверь, 2018, С. 41]. В термостойкой плоскодонной колбе на 500 мл смешивают 200 мл дистиллированной воды, навески 6,65 г D-аспарагиновой и 5,2 г хлоруксусной кислот. Полученную суспензию подщелачивают гидроксидом натрия до рН~10,0. Колбу с содержимым присоединяют к обратному холодильнику и нагревают на кипящей водяной бане 10 часов. После кипячения реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, подкисляют соляной кислотой до рН~2,0-2,5 и охлаждают до  $t = 4-6^{\circ}\text{C}$  для инициализации выпадения осадка синтезированного комплексона.

20       Выпавший осадок D-КМАК отделяют от раствора на воронке Бюхнера, промывают этиловым спиртом и высушивают на воздухе при температуре 50-60°C.

25       Индикаторная бумага экспресс-анализа содержания нитратов состоит из первого слоя, содержащего D-N-(карбоксиметил)аспарагиновую кислоту; второго слоя, содержащего цинк; третьего слоя, содержащего реагенты для метода Грисса: диметил-1-нафтиламин гидрохлорид, сульфаниловую кислоту, расположенных на полимерной подложке - державке с отверстием.

30       При проведении анализа на слой, содержащий D-N-(карбоксиметил)аспарагиновую кислоту, наносится капля анализируемого раствора, при этом комплексон подкисляет реакционную среду, а нитрит-ионы (в случае их присутствия), вступают в реакцию нитрозирования с фрагментом вторичного амина D-КМАК, благодаря чему устраняется их влияние.

35       Во втором слое нитрат-ионы восстанавливаются цинком до нитрит-ионов, которые в индикаторном слое осуществляют диазотирование амина, вступающего в реакцию сочетания с азосоставляющей реактива Грисса. Цветная реакция, обусловленная образованием азокрасителя, наблюдается в круглом отверстии на обратной стороне полимерной подложки-державки.

40       Между совокупностью существенных признаков заявленного объекта и достигаемым техническим результатом существует причинно-следственная связь, а именно, в

заявляемом изобретении рационально используется D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота (соотношение D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолина 8 : 1 мас. ч., взамен рацемата N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты (240 : 15 т.е. 16 : 1 мас. ч.), содержащего в своем составе  
5 нереакционноспособный L-изомер КМАК [RU 169694, опубл. 28.03.2017]. Такая замена обеспечивает также и усиление востребованных кислотных характеристик кислотного слоя. Это объясняется тем, что D-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота при одинаковых условиях (ионная сила растворов  $I = 0,1$ ) является более сильной кислотой ( $pK_1 = 2,04$ ), чем L-N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота ( $pK_1 = 2,79$ ) или их  
10 рацемат N-(карбоксиметил)аспарагиновая кислота ( $pK_1 = 2,58$ ), что видно из [Биберина Е. С. Комплексообразование некоторых 3D-металлов с L-, D-формами N-(карбоксиметил)аспарагиновой и L-N-(карбоксиметил)глутаминовой кислотами // Дисс. канд. хим. наук, Тверь, 2018, С. 50].

Возможность осуществления изобретения показана примерами.

15 Пример 1. Получение реактивной индикаторной полосы для экспресс-анализа содержания нитратов с обычным соотношением D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолина в маскирантно-кислотном слое (240 : 15 т.е. 16:1 мас. ч.) [RU 169694, опубл. 28.03.2017].

20 Белую пропиленовую ленту /ТУ 38-102105-76/ шириной 35 мм и толщиной 0,25 мм дублируют по краю с двухсторонней липкой лентой ЛСДЛ с адгезивным покрытием /ТУ 6-17-924-77/ шириной 10 мм. Дублированные ленты перфорируют таким образом, чтобы отверстия диаметром 6 мм располагались по центральной продольной оси узкой ленты на расстоянии 4 мм друг от друга. Удаляют адгезивное покрытие, а на липкий  
25 слой закрепляют индикаторную ленту шириной 10 мм, полученную адсорбцией на бумагу-основу для экспресс-тестов марки Ш/ТУ 13-730800 721-85/, D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолина в соотношении 16 : 1 мас. ч. На индикаторную ленту приклеивают еще также перфорированную липкую ленту ЛСДЛ с отверстиями эквидистантно расположенными отверстиям в полимерной  
30 подложке, сверху наносят смесь цинковой пыли и крахмала (1: 3 мас. ч.), удаляют адгезивное покрытие и приклеивают сверху маскирующую ленту, полученную адсорбцией на бумагу-основу для экспресс-тестов марки 1 (ТУ 18-7308001-721-85) реагентов для реакции Грисса: диметил-1-нафтиламин гидрохлорида и сульфаниловой кислоты.

35 Пример 2. Получение реактивной индикаторной полосы для экспресс-анализа содержания нитратов с уменьшенным соотношением D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолина в маскирантно-кислотном слое, а именно 8 : 1 мас. ч.

40 Белую пропиленовую ленту /ТУ 38-102105-76/ шириной 35 мм и толщиной 0,25 мм дублируют по краю с двухсторонней липкой лентой ЛСДЛ с адгезивным покрытием /ТУ 6-17-924-77/ шириной 10 мм. Дублированные ленты перфорируют таким образом, чтобы отверстия диаметром 6 мм располагались по центральной продольной оси узкой ленты на расстоянии 4 мм друг от друга. Удаляют адгезивное покрытие, а на липкий  
45 слой закрепляют индикаторную ленту шириной 10 мм, полученную адсорбцией на бумагу-основу для экспресс-тестов марки Ш/ТУ 13-730800 721-85/, D-N-(карбоксиметил)аспарагиновой кислоты и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолина в соотношении 8 : 1 мас. ч. На индикаторную ленту приклеивают еще также перфорированную липкую ленту ЛСДЛ с отверстиями эквидистантно расположенными отверстиям в полимерной подложке, сверху наносят смесь цинковой пыли и крахмала (1: 3 мас. ч.), удаляют

агдезивное покрытие и приклеивают сверху маскирующую ленту, полученную адсорбцией на бумагу-основу для экспресс-тестов марки 1 (ТУ 18-7308001-721-85) реагентов для реакции Грисса: диметил-1-нафтиламин гидрохлорида и сульфаниловой кислоты.

5 При получении индикаторной бумаги для экспресс-анализа нитратов многослойную ленту разрезают поперек таким образом, чтобы отверстия индикаторной зоны располагались по центру каждой полосы.

Пример 3. Определение нитрат-ионов в картофеле с помощью индикаторной бумаги для анализа содержания нитратов, изготовленной по примерам 1 и 2.

10 На квадратную зону индикаторных полос, полученных по примерам 1 и 2, наносят в каждом из экспериментов по две капли анализируемого сока и через 8 мин сравнивают цвет круглой реакционной зоны на обратной стороне полосы с цветовой шкалой сравнения.

В опыте с соком картофеля цвет индикаторной бумаги, изготовленной по примеру 15 1 и по примеру 2 меняется одинаково от слабо розового до фиолетового, что означает, примерное, содержание нитрат-ионов 200 мг/кг (ПДК = 250 мг/кг).

В обоих случаях примера 3 индикаторные бумаги, изготовленные по примеру 1 и по примеру 2 дали объективный одинаковый результат.

Пример 4. Определение нитрат-ионов в луке с помощью индикаторной бумаги для 20 анализа содержания нитратов, изготовленной по примерам 1 и 2.

На квадратную зону индикаторных полос, полученных по примерам 1 и 2, наносят в каждом из экспериментов по две капли анализируемого сока и через 8 мин сравнивают цвет круглой реакционной зоны на обратной стороне полосы с цветовой шкалой 25 сравнения.

В опыте с соком лука цвет индикаторной бумаги, изготовленной по примеру 1 и по 25 примеру 2 меняется одинаково от слабо розового до темно-розового, что означает, примерное, содержание нитрат-ионов 50 мг/кг (ПДК = 80 мг/кг).

В обоих случаях примера 4 индикаторные бумаги, изготовленные по примеру 1 и по 30 примеру 2 дали объективный одинаковый результат.

#### (57) Формула изобретения

Состав маскирантно-кислотного слоя индикаторной бумаги для определения нитрат- 35 ионов, включающий D-N-(карбоксиметил)аспарагиновую кислоту и 3-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидробензохинолин, отличающийся тем, что их соотношение составляет 8:1 мас.ч.

35

40

45