



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 64531

(13) C2

(51) МПК (2006)

G01N 21/79 (2006.01)

G01N 31/22

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ПІКРИНОВОЇ КИСЛОТИ

1

(21) 2003065780

(22) 23.06.2003

(24) 15.05.2006

(46) 15.05.2006, Бюл. № 5, 2006 р.

(72) Базель Ярослав Рудольфович, Шкумбатюк Роман Стефанович, Чопей Іван Васильович, Зимомря Іван Іванович

(73) Ужгородський національний університет

(56) SU 972344, 07.11.1982

US 4597875, 01.07.1986

(57) Спосіб екстракційно-фотометричного визначення пікринової кислоти, який включає в себе

2

утворення іонного асоціату пікринової кислоти з органічною основою, екстракцію його органічним розчинником і наступне фотометрування екстрактів, який **відрізняється** тим, що як органічну основу використовують поліметиновий барвник астразоновий фіалковий 3R, а як органічний розчинник - бутилацетат, переведення в іонний асоціат проводять при концентрації барвника астразонового фіалкового 3R 0,00006-0,00016 моль/л, кислотності середовища 2,5-9,5 рН.

Винахід відноситься до аналітичної хімії, а саме до способів фотометричного визначення тринітрофенолу (пікринової кислоти).

Пікринова кислота, як і інші нітрофеноли, володіє індикаторними властивостями, змінюючи колір внаслідок зміни рН водного розчину з жовтого в безбарвний. Тому можливе її пряме фотометричне визначення. Проте інтенсивність забарвлення речовини, а, значить, і чутливість такого способу її фотометричного визначення невисока. Молярний коефіцієнт поглинання в максимумі (395нм) становить $1,3 \cdot 10^4$. Селективність методу також невисока: всі нітрофеноли поглинають світло в області 360-420нм [1].

Відомий фотометричний спосіб визначення ПК, що базується на відновленні її при нагріванні з глюкозою та лугом [2]. Утворюється пікратнат натрію (натрієва сіль 4,6-динітро-2-амінофенолу), що забарвлює розчин в коричнево-червоний колір. Чутливість способу невисока: молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвлених розчинів - $0,85 \cdot 10^4$. Крім того, метод передбачає температурну обробку зразку протягом тривалого часу (щонайменше п'яти хвилин).

Більш ефективними можуть бути методи визначення пікринової кислоти, ПК, що базуються на її здатності утворювати комплекси (іонні асоціати) з органічними реагентами.

Використання основного барвника родаміна 6Ж покращує деякі хіміко-аналітичні характеристики

ки методу. Так, іонний асоціат ПК з барвником родаміном 6Ж [3] характеризується доволі високою інтенсивністю забарвлення ($\epsilon=4,3 \cdot 10^4$ при 540нм). Проте, ІА утворюється у вузькому інтервалі рН 5,0-6,0, а калібрувальний графік підлягає закону Бера лише до 2мкг/мл ПК. Заважають визначенню надлишки пікрамінової, пікролонової та деяких інших кислот. Використані екстрагенти (бензол) є високотоксичними.

Найбільш близьким за технічною сутністю та досягаємим результатам до заявляемого є спосіб фотометричного визначення пікринової кислоти, який передбачає використання як аналітичної форми для екстракційно-фотометричного визначення пікринової кислоти її асоціату з барвником ціанінового ряду катіонним червоно-фіолетовим [4]. Для визначення необхідно створювати великий надлишок реагенту (20-50 кратний). Продукти реакції мають склад 1:1, а їх максимум світлопоглинання знаходиться при 560нм. Закон Бера справджується в інтервалі 0-2мкг/мл ПК. Молярний коефіцієнт світлопоглинання забарвлених екстрактів становить $5,0 \cdot 10^4$. Проте селективність методу залишається невисокою. Визначенню заважає чимало сторонніх іонів, в тому числі надлишки пікрамінової, пікролонової та деяких інших кислот, а також динітрофенолів. Суттєво знижує аналітичну цінність методу вузький інтервал оптимальної екстракції комплексу ($\text{pH}_{\text{опт.}}=1,1$). Використані екстрагенти (бензол) є високотоксичними.

(13) C2

(11) 64531

(19) UA

Завданням винаходу є збільшення чутливості та селективності методики екстракційно-фотометричного визначення пікринової кислоти, спрощення методики та покращення інших метрологічних характеристик.

Поставлене завдання досягається таким чином, що згідно способу екстракційно-фотометричного визначення пікринової кислоти, який включає в себе утворення іонного асоціату пікринової кислоти з органічною основою, екстракцію його органічним розчинником і наступне фотометрування екстрактів, який відрізняється тим, що в якості органічної основи використовують поліметиновий барвник астразоновий фіалковий 3R, а в якості органічного розчинника - бутилацетат; переведення в іонний асоціат проводять при концентрації барвника астразонового фіалкового 3R 0,00006-0,00016моль/л, кислотності середовища

2,5-9,5рН.

За таких умов молярний коефіцієнт поглинання екстрактів іонного асоціату становить $11,3 \cdot 10^4$ (при 565нм), а визначенню не заважають великі кількості фенолів, їх моно- та динітропохідних.

Забарвлення екстрактів іонного асоціату стійке щонайменше годину. Закон Бера справджується в межах 0,1-4,2мкг/мл. Межа визначення, розрахована за 3S-критерієм ($n=10$; $P=0,95$), становить 0,07мкг/мл. Крім того, за таких умов практично не спостерігається сигналу фону, що дуже рідко спостерігається для систем з участю основних барвників.

Нижче приведено експериментальні дані (табл.1-4), що доказують суттєвість рН водного розчину, концентрації барвника, пікринової кислоти та часу екстракції.

Таблиця 1

Вплив кислотності середовища на оптичну густину екстрактів іонного асоціату

РН	0	1	2	2,6	3	4	5	9	10	11
ΔA	0,48	0,70	0,75	0,84	0,90	0,90	0,89	0,86	0,60	0,25

Таблиця 2

2 Вплив концентрації барвника АФ 3R на оптичну густину екстрактів іонного асоціату

$C_{(AF\ 3R)}, 10^{-5}M$	1,0	1,7	2	2,8	3,6	4	4,8	5,6	8
ΔA	0,21	0,37	0,45	0,54	0,67	0,65	0,64	0,65	0,66

Таблиця 3

Залежність оптичної густини екстрактів від концентрації пікринової кислоти

$C_{ПК} 10^{-5}$	0	0,5	1,0	1,4	2,0
ΔA	0,02	0,19	0,35	0,490	0,70

Таблиця 4

Вплив часу екстракції на оптичну густину екстрактів іонного асоціату

Час екстракції, с	5	10	15	30	40	50	60	120
ΔA	0,60	0,64	0,64	0,65	0,66	0,66	0,64	0,64

Для експериментальної перевірки запропонованого способу проведено визначення пікринової кислоти в модельних сумішах.

Аналізуємий розчин вносять в градуйовані пробірки з притертими пробками, добавляють 1,5мл $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л розчину ББЧ, 1мл аміачно-ацетатного буферного розчину з рН 3 і доводять об'єм дистильованою водою до 5мл. Вміст пробірок перемішують, а тоді добавляють 5мл бутилацетату і екстрагують на протязі 40 секунд. Після розділення фаз екстракт відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густину на фотоколориметрі КФК-2МП при $\lambda_{\text{эф.}}=540\text{нм}$ в кюветі з $l=0,5\text{см}$ відносно дистильованої води. Вміст пікринової кислоти визначають за калібрувальним графіком, побудованим аналогічно. Закон Бера справджується в інтервалі зміни концентрації ПК 0,1-4,2мкг/мл. Межа визначення, розрахована за 3S-

критерієм ($n=10$; $P=0,95$), становить 0,07мкг/мл. Відносне стандартне відхилення (S_r) при визначенні 1-21мкг ПК складає 0,016-0,042 ($n=5$, $P=0,95$).

Таким чином, використання запропонованого способу екстракційно-фотометричного визначення пікринової кислоти забезпечує високу чутливість і селективність аналізу. Спосіб є простим, не потребує використання токсичних екстрагентів. Суттєвою перевагою способу є можливість проводити визначення в присутності інших нітрофенолів, а також практично повна відсутність сигналу фону.

Спосіб може бути використаний у заводських, науково-дослідних, хіміко-аналітичних лабораторіях.

Джерела інформації:

1. Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. - М.: Химия,

1974. - С.283-284.

2. Петрухин О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа. - М.: Химия, 1987. - 248с.

3. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Масленникова С.Н. Основные красители, как реактивы на некоторые органические кислоты // Труды по химии и

химической технологии. - Горький. - 1967. - вып.1. - С.105-108.

4. Коренман И.М., Шеянова Ф.Р., Масленникова С.Н., Калугин А.А. Определение микроколичеств пикриновой и 3,5-динитросалициловой кислот // Труды по химии и химической технологии. - Горький. - 1967. - вып.1. -С.175-179. - прототип.