

Винахід відноситься до технічного аналізу, а саме до способів кількісного і якісного визначення ізомерів у товарних продуктах барвників - металохромних фотометричних індикаторів та реагентів і може бути використаний для контролю технології виробництва хромових барвників, похідних саліцилової кислоти, та при пошукових синтезах нових органічних барвників.

Названі барвники звичайно являють собою складну суміш вихідних речовин, що використовувались для їх виготовлення, напівпродуктів, що утворилися, коли синтез барвника пройшов не до кінця, ізомерами цільового компонента та ін. Якщо позбавитись перших порівняно легко шляхом відмивання та перекристалізації, то останні залишаються у товарному продукті барвників у тій же кількості, що й утворилися. Але якщо фізичні властивості ізомерів барвників близькі, то споживчі якості різняться в значній мірі. Наприклад, їх забарвлення при кислотності розчину, що вимагається при використанні, може бути зовсім різне.

Удосконалення способу визначення вмісту ізомерів у товарних продуктах барвників обумовлено необхідністю подальшого збільшення правильності і точності результатів встановлення якості цих продуктів, які звичайно забруднені речовинами їх виготовлення, напівпродуктами та ізомерами цільового компонента.

Відомо спосіб визначення вмісту компонентів, що забруднюють барвник, шляхом тонкошарової хроматографії в суміші розчинників: н-бутанола, ацетатної кислоти та води з наступною обробкою пластини диметиламінобензальдегідом (Кирхнер Ю. Тонкошарова хроматографія. - М.: Мир, 1981, с.31-32).

Але цей спосіб складний і вимагає використовувати органічні розчинники та спеціальні пластини для тонкошарової хроматографії, які на Україні не випускаються.

Найбільш близьким до винаходу є спосіб визначення барвників, в тому числі нітрофенілазосаліцилової кислоти в сумішах барвників, шляхом обробки проби сіллю урану(УІ) в присутності концентрованих соляної та азотної кислот з наступним фотометруванням розчину, що отримують (Немодрук А.А. та ін. Взаимодействие шестивалентного урана с арсеназо III в сильноокислых растворах. - Журн. аналит. химии. -1963 -№8 -С.93-98).

Недоліки цього способу складаються з малої селективності способу, що зв'язано з тим, що ізомери барвників перешкоджають визначенню один одного; з необхідності використовувати шкідливі та небезпечні концентровані кислоти та солі урану (1).

Технічною задачею, яку вирішує винахід, що заявляється, є збільшення правильності і точності результатів встановлення якості товарних продуктів барвників, що забруднені сумішшю їх ізомерів.

Суть винаходу полягає у тому, що пробу, що аналізується, обробляють хімічним реагентом з наступним вимірюванням оптичної густини отриманої суміші. Як хімічний реагент використовують насичений розчин борної кислоти і обробку проводять у слабколужному середовищі. При цьому утворюються комплексні сполуки ізомерів барвників з борною кислотою, що забарвлені по різному, тоді як забарвлення самих ізомерів барвників практично не відрізняється.

На фіг. показана схема рівноваги у розчині товарного барвника нітро-фенілазосаліцилової кислоти. Ця сполука існує у вигляді декількох ізомерів. Практичне значення з них як барвники та аналітичні реагенти знайшли мета- та пара- ізомери (відповідно алізариновий жовтий ЖЖ та алізариновий жовтий Ж; на кресленні вони відповідають структурі I). Ці сполуки разом утворюються при синтезі і тому аналіз складу такої суміші ізомерів є складною задачею при встановленні складу і якості вказаного вище товарного барвника. Так, причиною встановленої відмінності у разі проб, що містять суміш ізомерів нітро-фенілазосаліцилової кислоти, які мають однакові функціонально-аналітичні угруповання, є таутомерізація I з утворенням пара-ізомеру, яка приводить до існування останнього у вигляді хіноної структури II. Остання утворює з борною кислотою комплекс I, однакові по забарвленню з самим реагентом I. На відміну від пара-ізомеру, мета-ізомер III не схильний до хіноїдізації і в слабколужних середовищах утворює з борною кислотою комплекс IV, який по забарвленню плекс IV, який по забарвленню значно відрізняється від забарвлення самого мета-ізомеру III.

Проведене дослідження протолітичної та таутомерної рівноваги у розчинах самої саліцилової кислоти та її ізомерних нітроазопохідних підтверджено квантово-хімічними розрахунками. На кресленні структура IV приведена у вигляді молекулярної діаграми. На останній цифри у атомів відображають  $\pi$ -заряд атому у одиницях  $\beta_0$  ( $\beta_0$  - резонансний інтеграл у методі молекулярних орбіталей). Цифри у зв'язків відображають порядки зв'язків у тих же одиницях. Розраховані дані вказують на стійкість структури комплексу IV, що дає можливість використовувати комплекс бора з мета-нітрофенілазосаліциловою кислотою як аналітичну форму для визначення названої речовини у суміші з іншими ізомерами барвника.

#### Приклад 1.

Для якісного визначення 1-2мм 0,005-0,01%-ного розчину, що аналізується, поміщають у мірну колбу ємкістю 25мл, у яку попередньо додають 10-15мл амміачно-ацетатного буферного розчину з рН6-9, 5-6мл насиченого розчину борної кислоти і доводять тим же буферним розчином до мітки. Вимірювання оптичної густини отриманої суміші проводять через 10-15 хвилин на фотоелектроколориметрі з використанням світлофільтру з  $\lambda_{\text{ефф}}$  364nm у кюветі з товщиною шару рідини 3-5см відносно розчину порівняння. Останній готується аналогічно, але без додавання розчину, що аналізується. Статистична значущість різниці в забарвленнях розчину, що аналізується, і розчину порівняння вказує на наявність у зразку мета-ізомеру.

#### Приклад 2.

Для кількісного визначення мета-ізомеру нітроазосаліцилової кислоти в присутності великої кількості пара-ізомеру у мірні колби ємкістю 50мм послідовно поміщають 20мл амміачно-ацетатного буферного розчину з рН6-9, 5мл насиченого розчину борної кислоти, 2-5мл 0,005-0,01%-ного розчину, що аналізується, і доводять об'єм до мітки тою ж буферною сумішшю. Вимірювання оптичної густини розчинів проводять відносно першого з них, який не містить борної кислоти, в кюветах з товщиною шару рідини 3-5см. Концентрацію мета-ізомеру визначають на підставі вимірювань оптичних густин стандартних розчинів сумішей барвників.

Спосіб, що пропонується, випробуваний на штучних сумішах мета- і пара-похідних нітроазосаліцилової кислоти. Використання способу, що пропонується, у порівнянні з відомими, забезпечує достатню специфічність і достовірність, тому що пара-ізомери у будь-яких кількостях не заважають визначенню мета-ізомерів барвників.

На результати кількісних визначень не впливає присутність низькомолекулярних сполук і полупродуктів. Результати визначень приведені нижче у вигляді таблиці.

Таблиця

Результати визначення вмісту алізаринового жовтого ЖЖ у суміші з алізариновим жовтим Ж при їх одночасній присутності Склад суміші:  
алізариновий жовтий Ж - 95,0 мг алізариновий жовтий ЖЖ - 5,0 мг

Статистична характеристика	Отримано способом, що пропонується	Отримано відомим способом
Середнє значення з 10 визначень, мг	4,99	4,98
Вибіркова дисперсія	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$4,93 \cdot 10^{-3}$
Вибіркове стандартне відхилення	$5,75 \cdot 10^{-2}$	$7,02 \cdot 10^{-2}$
Коефіцієнт варіації	1,11	1,41
Вибіркова дисперсія середнього значення	$3,03 \cdot 10^{-4}$	$4,93 \cdot 10^{-4}$
Стандартне відхилення середнього результату	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$
Точність прямого вимірювання	0,125	0,159

З приведеної таблиці видно, що при використанні способу, що пропонується, крім того, що немає потреби у концентрованих кислотах і солях урану, мають місце менші похибки визначень. Це збільшує правильність і точність результатів встановлення якості товарних продуктів барвників.

