

УДК 543.422

<sup>1</sup>Лавра В.М., асп.; <sup>2</sup>Речло М., студ.; <sup>1,2</sup>Базель Я.Р., д.х.н., проф.**ХІМІКО-АНАЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОСНОВНИХ БАРВНИКІВ  
ТОРГОВОЇ МАРКИ «БАЗАКРИЛ»**<sup>1</sup>Державний вищий навчальний заклад «Ужгородський національний університет»,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46<sup>2</sup>Університет Павла Йозефа Шафарика в Кошиці SK 04154 Словачія,  
м. Кошиці, вул. Мойзесова 11

В аналітичній хімії використовується широкий спектр органічних сполук. Зокрема, ефективними їх представниками є поліметинові чи азобарвники [1], здатні зв'язувати визначувану речовину аніонної природи у більш придатну для аналізу форму – іонний асоціат (ІА). На утворення та екстракцію ІА за участю таких барвників суттєво впливає їх стан у водних чи водно-органічних середовищах [2]. Характерні для барвників процеси протонування, гідролізу, агрегації (полімеризації) призводять до зменшення концентрації реакційно здатної форми барвника у розчині. Встановлення реакційноздатної форми барвників, інтервалу її існування, важливіших спектрофотометричних властивостей барвників дозволяє правильно підібрати оптимальні умови спектрофотометричного визначення речовин, з'ясувати механізм утворення та екстракції ІА, оцінити перспективність використання таких систем в аналізі.

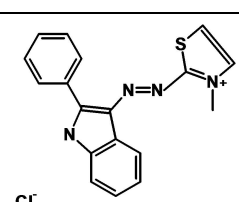
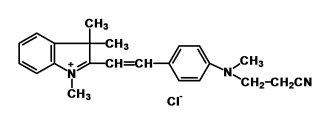
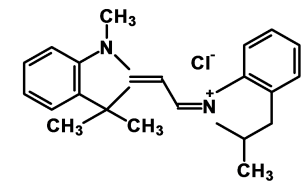
Раніше нами вивчено [2-6] стан деяких основних поліметинових барвників у водних та водно-органічних середовищах. Метою даної роботи є встановлення основних хіміко-аналітичних характеристик основних барвників торгової марки «Базакрил». Дані барвники в аналітичній практиці раніше практично не використовувались.

**Експериментальна частина**

**Вихідні розчини.** Вихідні розчини барвників з концентрацією  $1 \times 10^{-3}$  моль/л готували із точної наважки комерційного препарату в дистильованій воді, з попереднім додаванням 0,5 мл етанолу. Розчини меншої концентрації готували відповідним розведен-

ням бідистилятом вихідного безпосередньо у день проведення експерименту. Графічні формули, технічні і хімічні назви досліджених барвників представлені у табл. 1.

**Таблиця 1.** Використані барвники

Технічна та хімічна назва барвника	Формула
Basacryl Red G1, 3-метил-2-[(2-феніл-1-Н-індол-3-іл)діазеніл]-1,3-тіазол-3-іум хлорид (БР)	
Basacryl Brilliant Red 4-4G, 2-[(2-{4-[2-ціаноетил] (метил)аміно}феніл)етеніл]-1,3,3-триметил-3Н-індолію хлорид (ББР)	
Basic Yellow 21, 2-метил-1-[-2-(1,3,3-триметил-1,3-дигідро-2Н-індол-2-іл)ден)етиліден]-2,3-дигідро-1Н-індолію хлорид (БГ)	

Кислотність середовища створювалась за допомогою додавання хлоридної кислоти, гідроксиду натрію чи амонійно-ацетатних буферних сумішей.

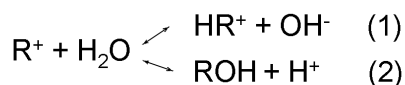
### Методика експерименту

Дослідження проводили за двома схемами. Згідно першої, до пробірок додавали певну кількість розчину барвника, створювали необхідну кислотність середовища, доводили об'єм розчину до 5 мл бідистилятом і вимірювали його спектри світлопоглинання або ж оптичну густину при певній довжині хвилі в кварцових кюветах на спектрофотометрах СФ-10 чи СФ-46 (ЛОМО, Росія). У другому випадку вимірювання проводили за допомогою оптичного зонду з довжиною оптичного шляху 10 мм (Hellma Analytics), який був з'єднаний оптичним волокном зі спектрофотометром Specord S600 (Analytic Jena). Оптичний зонд дозволяє вимірювати оптичну густину *in-situ*, без відбору та перенесення проби до кювети спектрофотометра. І дозволяє збільшити частоту вимірювань в часі і тим самим забезпечити детальну характеристику зміни концентрації розчину барвника в часі зі зміною рН.

Значення рН розчинів контролювали скляним електродом BlueLine 23 рН (SI Analytics GmbH) і реєстрували на потенціометрі inoLab рН Level 1 (WTW). Електродом порівняння був хлорсрібний електрод.

### Результати та їх обговорення

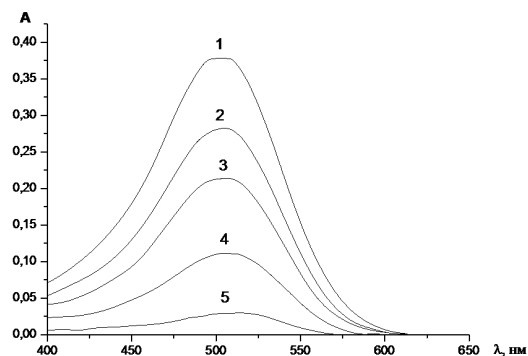
Згідно з попередніми результатами [3, 4], протолітичні рівноваги у розчинах барвників можна представити в загальному вигляді такою схемою:



Тобто, в залежності від кислотності середовища барвники можуть знаходитись у трьох формах - йонній ( $R^+$ ), протонованій ( $HR^+$ ) і гідролізованій ( $ROH$ ). Для хіміко-аналітичного використання придатними є однозарядні форми барвників, які характеризуються здатністю утворювати йонні асоціати. За схемою, що описана в [3, 4], досліджували інтервал кислотності домінування однозарядних форм барвників, розраховували їх константи протолізу.

На рис. 1 для прикладу представлені спектри світлопоглинання водних розчинів барвника ББР різної концентрації. Аналогічні

дані отримані для інших барвників. Дані залежності дозволили встановити інтервал чинності закону Бера і розрахувати основні спектрофотометричні властивості розчинів барвників в нейтральному середовищі.

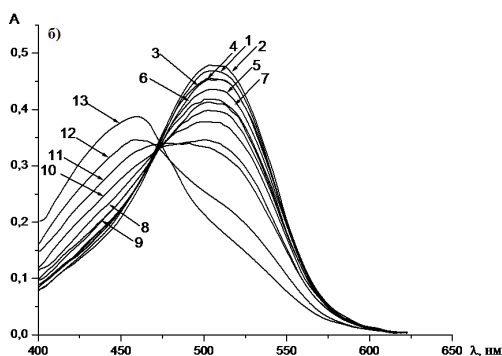
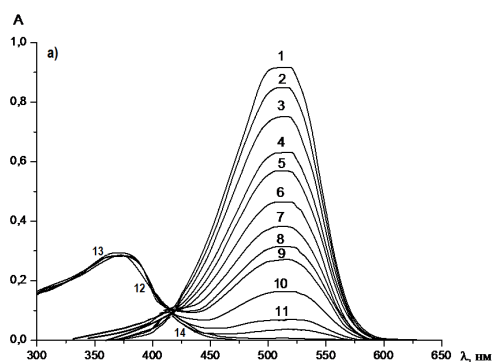


**Рис. 1.** Спектр світлопоглинання розчинів ББР:  $C_{(БР)}, 10^{-4} M$ : 1 – 2,0; 2 – 1,4; 3 – 1,0; 4 – 0,6; 5 – 0,2.

На рис. 2 представлені спектри світлопоглинання розчину барвника БР і ББР у залежності від кислотності середовища. Видно, що при збільшенні кислотності середовища інтенсивність світлопоглинання розчину барвника при 510 нм (рис. 2а) і 513 нм (рис. 2б) суттєво зменшується. У випадку барвника БР при концентрації  $HCl$  5 моль/л (а) світлопоглинання у видимій області спектра вже не проявляється.

На спектрах проявляються сигнали, які, імовірно, відповідають протонованій формі барвника (відповідно при 370 нм і 460 нм). Існування ізобестичної точки при 420 нм (рис. 2а) і 475 нм (рис. 2б), свідчить про існування двох форм барвника у кислих водних розчинах: однозарядної катіонної та протонованої.

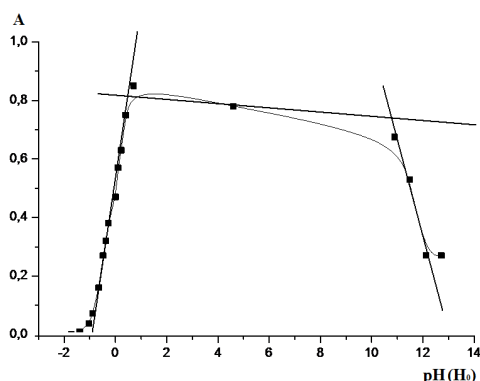
На рис. 3 представлені спектри світлопоглинання барвника ББР у межах зміни рН середовища від 4,6 до 12,72. З графіку видно, що при рН більше 10 інтенсивність світлопоглинання барвника у видимій області спектра зменшується, одночасно починає проявлятися новий максимум у більш короткохвильовій області спектра (при 296 нм). Це може бути доказом переходу барвника у безбарвну гідролізовану форму. Існування ізобестичної точки при 380 нм свідчить про існування двох форм барвників у лужних водних розчинах: однозарядної катіонної та гідролізованої.



**Рис. 2.** Спектри світлопоглинання  $1 \cdot 10^{-4}$  М розчинів БР та ББР в кислих середовищах  $C_{(HCl)}$ , М: 1 – 0; 2 – 0,2; 3 – 0,4; 4 – 0,6; 5 – 0,8; 6 – 1,0; 7 – 1,2; 8 – 1,4; 9 – 1,6; 10 – 2,0; 11 – 2,6; 12 – 3,0; 13 – 4,0; 14 – 5,0.

На рис. 4 представлена залежність оптичної густини, виміряної при максимальній довжині світлопоглинання розчину барвника БР від рН ( $H_0$ ). З рисунку видно, що йонна форма барвника домінує в широкому діапазоні зміни значень рН від 0,8 до 11.

На основі даних залежностей були розраховані основні спектрофотометричні і протолітичні характеристики основних барвників торгової марки «Базакрил» (табл. 2).



**Рис. 4.** Залежність оптичної густини  $1 \cdot 10^{-4}$  М розчину барвника БР від рН ( $H_0$ )

Із одержаних результатів видно, що перехід барвників у протоновану чи гідролізовану форми супроводжується їх обезбарвленням, максимумами світлопоглинання даних форм барвників зсунуті у короткохвильову область спектра і характеризуються невисокою інтенсивністю світлопоглинання.

Найбільшою стійкістю до протонування володіє барвник БГ, найлегше протонується барвник БР. За стійкістю до протолітичних перетворень в лужному середовищі досліджені барвники можна розмістити в ряд ББР < БР < БГ.

Йонні форми барвників мають суттєво вищі значення молярного коефіцієнту світлопоглинання в порівнянні з їх протонованими чи гідролізованими формами, окрім того, вони домінують в широкому інтервалі зміни кислотності середовища. Це дозволяє розраховувати на їх перспективність у спектрофотометрії.

**Таблиця 2.** Спектрофотометричні і протолітичні властивості основних барвників

Барвник	$\lambda_{max}$ , нм			$\epsilon \times 10^4$			$pK_{пр}$		$pK_r$	
	R <sup>+</sup>	RH <sup>2+</sup>	ROH	R <sup>+</sup>	RH <sup>2+</sup>	ROH	розрах.	граф.	розрах.	граф.
БР	515	370	300	1,85	0,60	0,68	-0,11	-0,06	11,42	11,50
ББР	510	460	430	1,90	0,39	0,24	-0,20	-0,23	9,58	9,67
БГ	417	-	345	1,95	0,90	1,2	-1,10	-1,20	12,10	12,33

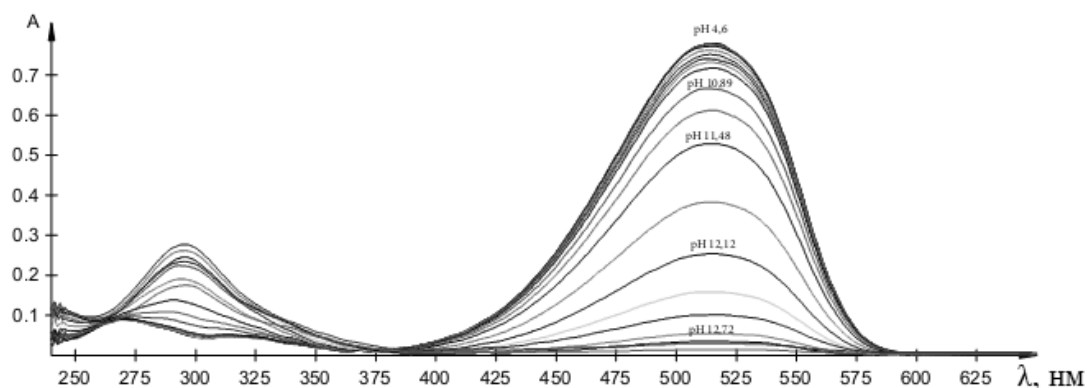


Рис. 3. Спектр світлопоглинання  $4 \cdot 10^{-5}$  М розчинів ББР при різних рН

### Висновки

1. Досліджено основні спектрофотометричні та протолітичні властивості трьох основних барвників торгової марки «Базакрил».
2. В залежності від кислотності середовища барвники можуть знаходитись у трьох формах - йонній ( $R^+$ ), протонованій - ( $RH^{2+}$ ) і гідролізованій (RON).
3. Найбільш стійким щодо протолітичних перетворень є барвник Basacryl Yellow (БГ).
4. Показана перспективність використання барвників Basacryl Red G1, Basacryl Brilliant Red 4-4G, Basacryl Yellow у спектрофотометричному аналізі.

### Список використаних джерел

1. Bazel Ya.R., Andruch V. Spektrofotometrické metody stanovenia prvkov zásaditými farbivami – súčasný stan a trendy // Chem. Listy. – 2006. Vol. 100, № 9. – P. 784-789.

2. Andruch V., Balogh I., Bazel Ya., Billes F., Kádár M., Karosi R., Parlagh G., Posta J., Simon A., Serbin R., Torok M. Investigation of the Acid-base Properties of 2-[2-(4-Methoxy-phenylamino)-vinyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium reagent // Acta Chem. Slov. – 2007. – Vol. 54, № 3. – P. 551-557.
3. Базель Я.Р., Студеняк Я.И., Киш П.П. Состояние цианиновых красителей на основе 1,3,3-триметил-3H-индолия в водных и водно-органических средах // Журн. аналит. химии. – 1993. – т. 48, № 4. – С. 631-643.
4. Базель Я.Р., Кормош Ж.А., Толмачев А.А. Состояние в водных растворах и химико-аналитические свойства полиметиновых красителей – стиролов и карбоцианинов // Журн. аналит. химии. – 2002. – т. 57, № 2. – С. 144-150.
5. Kormosh Z., Bazel Y., Tolmachov A. The state and chemico-analytical properties of certain polymethine dyes in aqueous solutions // Acta Chim. Slov. – 2002, № 49. – P. 795-804.
6. Lesková M., Bazel Ya., Torok M., Studenyak Ya. Structure and properties of 2-[(E)-2-(4-dipropylaminophenyl)-1-ethenyl]-1,3,3-trimethyl-3H-indolium chloride // Chemical Papers. – 2013. – Vol. 67, № 4. – P. 415-422.

Стаття надійшла до редакції: 29.05.2013

## CHEMICAL-ANALYTIC PROPERTIES OF THE BASIC DYES TRADEMARK «BAZAKRYL»

Lavra V.M., Rechlo M., Bazel Ya.R.

The basic dyes trademark "Bazakryl" in aqueous solution has been investigated. The main spectrophotometric and protolytic properties of dyes have been studied. The dyes trademark «Bazakryl» have a good spectrophotometric characteristics, this suggests the possibility of effective use in spectrophotometric analysis.