

УДК 543.63:547.564.3

2-[(E)-2-(4-ДИЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)-1-ЕТЕНІЛ]-1,3,3-ТРИМЕТИЛ-3H-ІНДОЛІУ ХЛОРИД ЯК НОВИЙ РЕАГЕНТ ДЛЯ ЕКСТРАКЦІЙНО-СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ФТАЛЕВОЇ КИСЛОТИ

^{1,2}Базель Я. Р., ¹Гнида М. П., ¹Кравчук Р. Б., ¹Шкумбатюк Р. С.

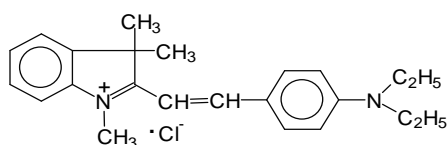
¹Ужгородський національний університет

²Університет імені П.Й.Шафарика в Кошице (Словакія)

В останні десятиліття аналітична хімія органічних сполук розвивається переважно шляхом розробки та вдосконалення різних хроматографічних методик [1]. Проте є цілий ряд органічних речовин, при визначенні яких конкурувати з хроматографією можуть інші методи аналізу, зокрема, спектрофотометрія [2]. Переваги останніх добре відомі. Це, окрім високої чутливості, селективності, відтворюваності, ще й доступність та розповсюдженість обладнання, необхідного для вимірювання аналітичного сигналу. Раніше нами показана висока ефективність таких методів при визначенні мікрокількостей нітрофенолів [3-6], а також нітробензойної кислоти [7] у вигляді йонних асоціатів (ІА) з катіонними барвниками. Виявилось, що такий підхід можна реалізувати і у випадку фталевої кислоти (ФК).

Відомі орто-, мета- та пара-ізмери фталева кислоти. Всі вони добре розчинні в метанолі та етанолі; гірше - у воді, ефірах, не розчинні у хлороформі. Використовують фталеву кислоту для синтезу волокно-утворюючих ефірів, як репелент, пластифікатор [8]. У літературі можливість спектрофотометричного визначення фталевої кислоти практично не описана [9]

Метою даної роботи було вивчити оптимальні умови утворення та екстракції сполук фталевої кислоти з основним барвником астразоновим фіалковим 3R та розробити нову високочутливу методику визначення фталевої кислоти.



Астразоновий фіалковий 3R, 2-[(E)-2-(4-диетиламінофеніл)-1-етеніл]-1,3,3-триметил-3H-індолію хлорид (АФ) у водному розчині має інтенсивне забарвлення, стійкий до дії світла і зміни кислотності середовища [10].

Експериментальна частина

Вихідний $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчин фталевої кислоти (ФК) готували розчиненням точної наважки препарату кваліфікації "х.ч." у дистильованій воді чи водно-етанольній суміші. Розчини з меншою концентрацією готували розведенням дистиллятом вихідного безпосередньо перед дослідженням. $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин барвника готували розчиненням точної наважки препарату, попередньо перекристалізованого з метанолу, у дистильованій воді. Кислотність середовища регулювали за допомогою ацетатно-аміачних буферних розчинів.

Оптичні густини розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-2МП, СФ-46, спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрах СФ-10 і СФ-46. Розчином порівняння служила дистильована вода. Кислотність середовища вимірювали за допомогою рН-метра рН-121 зі скляним електродом. Як електрод порівняння використовували хлор-срібний електрод ЕВЛ-1МЗ. Для швидкого розділення фаз після екстракції використовували центрифугу ЦЛК-1.

Для в'ясування оптимальних умов утворення та екстракції ІА фталевої кислоти з АФ вивчено вплив кислотності середовища, концентрації барвника,

природи органічного розчинника, часових факторів та інше.

Для утворення та можливої екстракції ІА необхідно у водній фазі створити умови домінування складових ІА: аніону кислоти та катіону барвника. Слабка кислота, якою є розчин фталевої кислоти у воді, може знаходитись у розчині у вигляді трьох форм: молекулярної недисоційованої H_2A , а також дисоційованих одно- та двозарядних HA^- та A^{2-} . Розраховані діаграми домінування різних форм фталевої кислоти приводимо на рис.1. Аналогічні діаграми для барвника свідчать, що його реакційноздатна однозарядна форма (R^+) переважає в широких межах зміни рН 2-11. У сильнолужному середовищі барвник АФ "гідролізує", а в кислому - протонується з утворенням нереакційноздатних до

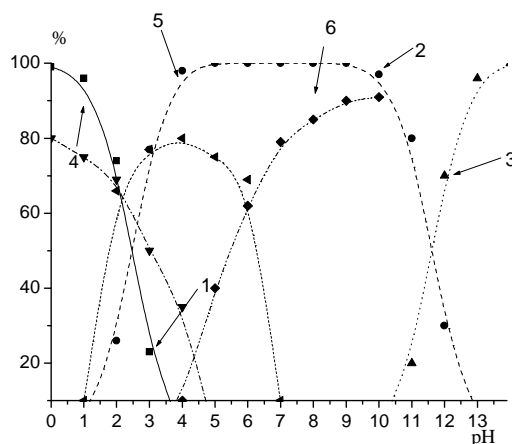
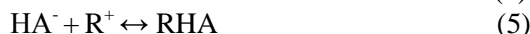
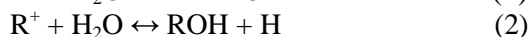


Рис.1 Діаграма існування різних форм АФ (1- HR^{2+} , 2- R^+ , 3- RON) та ФК (4- H_2A , 5- HA^- , 6- A^{2-})

асоціації двозарядних катіонів (HR^{2+}). Хімічні рівноваги вказаних процесів приводимо нижче (рівняння 1-6).



3 літературних даних відомо [11], що найкращими партнерами для утворення та екстракції йонних асоціатів за участю катіонних барвників є однозарядні катіон та аніон. Отримані нами експериментальні дані підтверджують ці передбачення. Як видно з рис.2, максимальний вихід йонного асоціату

спостерігається в межах рН 3-5. Саме в цій області рН домінує однозарядна дисоційована форма ФК. Методом ізомольярних серій встановлено, що до складу сполуки ФК та АФ входять у співвідношенні 1:1. Таким чином, можна стверджувати про утворення та екстракцію йонного асоціату загальної формули $(HA^-) \bullet (R^+)$, де HA^- - однозарядна дисоційована форма ФК, R^+ - однозарядна форма барвника АФ.

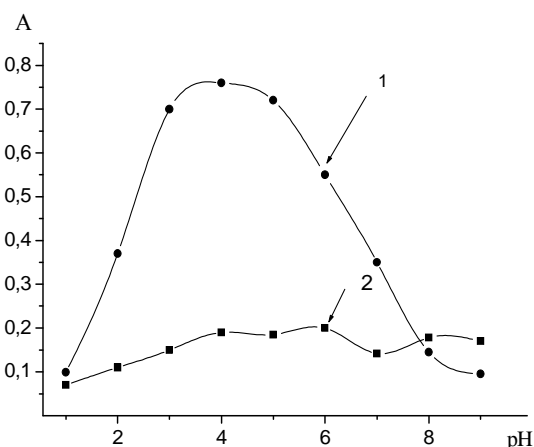


Рис. 2. Вплив кислотності середовища на утворення та екстракцію йонного асоціату ФК з АФ :

$C_{AF} 10^{-3} M$, $C_{FK} 10^{-3} M$, $\lambda = 540 \text{ nm}$, $l = 0,3 \text{ cm}$.

При знайдених оптимальних значеннях кислотності середовища вивчали вплив концентрації барвника на утворення та екстракцію ФК з АФ. Виявилось, що для досягнення максимального вилучення даного йонного асоціату необхідно створити в розчині концентрацію барвника $(0,5 - 1,0) \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Досліджено також вплив природи органічного розчинника на екстракцію. Виявилось, що жоден з індивідуальних розчинників різних класів (бензен, толуен, хлорбензен, хлороформ, нітробензен, амілацетат, бутилацетат, діетиловий етер, бутанол) не забезпечує достатньо повного та селективного вилучення ІА. Тому в процесі дослідження випробували суміші розчинників, один з яких був інертним

(ІР), а інший – активним розчинником (АР). У деяких випадках нами спостерігався синергетичний ефект: добавка активного розчинника до інертного у значно більшій мірі підвищує ступінь вилучення ІА, ніж простої солі барвника. Подальше збільшення концентрації “активного” розчинника в суміші (>50-80% об.) призводить до збільшення екстракції простої солі барвника й нівелювання різниці оптичних густин, або навіть зменшення величини аналітичного сигналу. Серед активних розчинників (кетони, спирти, галогенопохідні вуглеводнів) кращі результати забезпечуються використанням хлороформу, серед інертних – ароматичними вуглеводнями. Цікаво відзначити, що на екстракцію ІА впливає природа й частка в суміші не лише “активного”, а й “інертного” розчинників. Так, концентрація хлороформу в сумішах з ІР, необхідна для досягнення максимального вилучення ІА зростає в ряду ІР: бензен - толуен – ксилен - бутилбензен. Кращими екстракційними властивостями володіють суміші (1:2-4) толуолу з хлороформом. У цьому випадку досягається максимальна величина аналітичного сигналу, а ступінь одноразової екстракції фталевої кислоти перевищує 89,5 %.

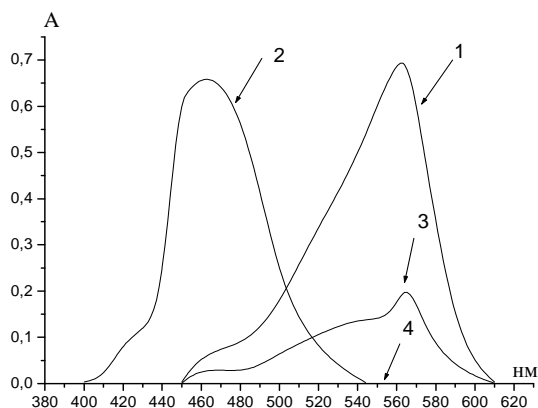


Рис.3. Спектри світлопоглинання барвника ФК (4) та АФ (2,3), екстракту асоціату з ФК з АФ(1) $C_{AF}=1,0 \cdot 10^{-5} M$ (2), $C_{AF}=2 \cdot 10^{-4} M$ (1,3), $C_{FK}=2 \cdot 10^{-5} M$ (1,4), $l=0,1 \text{ см}$ (1,2,3,4), $pH=4$ (1,3), екстрагент толуен-хлороформ 1:2-4(1,3)

В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції знято спектри світлопоглинання йонного асоціату фталевої кислоти з астразоновим фіалковим ЗР та розраховано основні спектрофотометричні характеристики. Умовний молярний коефіцієнт поглинання

забарвлених екстрактів при 575 нм складає $(0,62-0,76) \cdot 10^5$. Оптична густина екстрактів стійка протягом 1 години. Рівновага процесу екстракції встановлюється за 30-40 с. Отримані дані дозволили розробити нову методику екстракційно-спектрофотометричного визначення фталевої кислоти.

Методика визначення.

Досліджуваний розчин (аналіт) вносять в градуйовані пробірки з притертими пробками, додають 0,6 мл 10^{-3} моль/л розчину АФ, 1 мл аміачно-ацетатного буферного розчину рН 4 і доводять дистильованою водою об'єм до 5 мл. Вміст пробірки перемішують, а тоді додають 5 мл суміші (1:2) толуолу з хлороформом й екстрагують протягом 30 с. Після розділення фаз екстракт відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густина на фотоколориметрі КФК-2МП при 540 нм або спектрофотометрі при 575 нм в кюветі $l=0,3$ см відносно дистильованої води. Вміст ФК визначають по калібрувальному графіку, побудованому аналогічно. Закон Бера справджується в інтервалі концентрацій 1-10 мкг/мл ФК і описується рівнянням прямої $C_{FK} = (-0,327 + 5,1)/A$ з коефіцієнтом кореляції $R=0,99$. Визначення можна проводити при 500 кратному надлишку ацетатів, фосфатів та сульфатів, 50 кратному - хлоридів, а також 1-5 кратних надлишках фенолу, нітрофенолу, бензойної, нітробензойної, саліцилової, сульфосаліцилової кислот.

Література

1. Байерман К. Определение следов органических веществ. М.: Мир, 1987. -464с.
2. Коренман И.М. Фотометрические анализ. Методы определения органических соединений.- М.:Химия, 1975. –360с.
3. Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С. Екстракція та фотометричне визначення малих кількостей пікринової кислоти базакрил брильянтово-червоним // Науковий Вісник Ужгородського університету, серія Хімія, випуск 7. -2002. - С.77-81.
4. Шкумбатюк Р.С., Базель Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення нітрофенолів у суміші // Укр.хім.журн. -2004. – Т.70, №3.- С.45-49.

5. ПАТЕНТ 64531 А (УКРАЇНА), МКИ G 01 N 31/22. Спосіб екстракційно-фотометричного визначення пікринової кислоти /Базель Я.Р., Шкумбатюк Р.С., Чопей І.В., Зимомря І.І./ Заявл. 23.06.2003, Оpubліковано 16.02.2004, Бюл.№2

6. Шкумбатюк Р.С., Базель Я.Р. Екстракційно-фотометричне визначення динітрофенолів з астразоновим фіалковим 3Р // Науковий вісник Ужгородського університету, серія хімія, випуск 9. - 2003. -С.13-17.

7 Базель Я.Р., Гнида М.П., Кочіш Г.В., Шкумбатюк Р.С. Екстракційно-фотометричне визначення бензойних кислот за допомогою катіонного барвника 2-[(E)-2-(4- диетиламінофеніл)-1-етеніл]-1,3,3-триметил-3H-індолю хлорида // Науковий вісник Ужгородського університету, серія хімія, випуск 11-12.-2004.-С.16-19.

8 Химическая энциклопедия: В 5 т.: т.4:/ редкол.: Зефирова Н.С. (гл. ред.) и др. – М.: Большая Российская Энцикл., 1995. – 267с.

9 Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов.- Л.: Химия, 1980.

10. 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.105-109.

11. 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.

2-[(E)-2-(4-DIETHYLAMINOPHENIL) –1- ETHENYL]-1,3,3- TRYMETHYL-3H- INDOLIUM CHLORIDE AS NEW REAGENT FOR EXTRACTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF PHTHALIC ACID

Bazel Ya. R., Gnyda M. P., Kravchuk R. B. Shkumbatiuk R. S.,

The complex formation and extraction of phthalic acid with basic dye 2-[(E)-2-(4-diethylaminophenyl)-1- ethenyl]-1,3,3- trymethyl-3H- indolium chloride have been studied. The main chemical-analytical characteristics of ion pair have been determined. The new method of extraction-photometric determination of phthalic acid with 2-[(E)-2-(4-diethylaminophenyl)- 1-ethenyl]-1,3,3- trymethyl-3H- indolium chloride (astrazon violet 3R) is propose.