

УДК 543.63:547.564.3

ЕКСТРАКЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРОБЕНЗОЙНИХ КИСЛОТ ЗА ДОПОМОГОЮ КАТІОННОГО БАРВНИКА 2-[(E)-2-(4-ДИЕТИЛАМІНОФЕНІЛ)-1-ЕТЕНІЛ]-1,3,3- ТРИМЕТИЛ-3H-ІНДОЛІЮ ХЛОРИДА

Базель Я.Р., Гнида М.П., Кочіш Г.В., Шкумбатюк Р.С.

Ужгородський національний університет

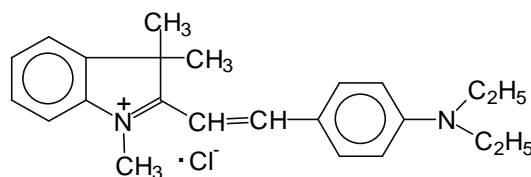
Аналітична хімія органічних сполук розвивається переважно шляхом розробки та вдосконалення різноманітних варіантів хроматографічних визначень [1]. Проте при аналізі певних класів органічних речовин конкурувати з хроматографією можуть електрохімічні (вольтамперометрія, йонометрія) та спектрофотометричні методи аналізу [2]. Суттєвою перевагою останніх є раціональний баланс хіміко-аналітичних характеристик методик (висока чутливість, селективність, відтворюваність) з простотою, поширеністю та доступністю обладнання, необхідного для вимірювання та інтерпретації аналітичного сигналу. До органічних речовин, для яких спектрофотометричні методи аналізу можуть бути ефективними, можна віднести різні нітропохідні ароматичних кислот. Введення електроноакцепторної нітрогрупи ($-\text{NO}_2$) в структуру ароматичних кислот (феноли, бензойна, саліцилова кислота та ін.) посилює їх кислотні властивості. Це створює умови для утворення сполук типу йонних асоціатів з катіонними барвниками, які можуть виступити ефективними аналітичними формами при визначенні таких речовин. Проте можливості таких методів аналізу залишаються практично не реалізованими.

Раніше нами було доведено ефективність використання основних барвників поліметинового ряду – стирилів як реагентів для екстракційно-фотометричного визначення 2,4,6-тринітрофенолу, 2,4- та 2,6-динітрофенолу [3-6]. Виявилось, що дані нітропохідних бензойної кислоти (НБК).

барвники придатні і для визначення

Відомо декілька нітробензойних кислот, серед яких важливішими є 2-нітро-, 3-нітро-, 4-нітро-, 3,5--динітро-, 2,4,6-тринітробензойна кислота. Всі вони добре розчинні в метанолі, етанолі, диетиловому етері; значно гірше – у воді, бензені, хлороформі. Практичне застосування мають мононітробензойні кислоти. Вони використовуються як вихідні речовини для синтезу азобарвників, похідних бензидину, пігментів, лікарських препаратів. Відомо також, що дані речовини володіють бактеріцидною та бактеріостатичною дією, викликають подразнення слизових оболонок [7,8]. У літературі практично не описано методів спектрофотометричного визначення НБК. Поодинокі публікації не підтверджені кількісними характеристиками методик, що не дає можливості оцінити їх хіміко-аналітичні та метрологічні показники [9].

Метою даної роботи було вивчити оптимальні умови утворення та екстракції сполук мононітропохідних бензойної кислоти (o- і p-ізомерів) з основним барвником астразоновим фіалковим 3R та розробити нову високочутливу методику екстракційно-фотометричного визначення o- і p-



2-[(E)-2-(4-диетиламінофеніл)-1-етеніл]-
1,3,3-триметил-3H-індолію хлорид,

астразоновий фіалковий 3R (АФ-3R) у водному розчині має інтенсивне забарвлення, стійкий до дії світла і зміни кислотності середовища [10,11], тому має високі потенційні можливості для екстракційно-фотометричного визначення деяких органічних речовин (переважно кислотної природи) у вигляді йонних асоціатів (ІА).

Експериментальна частина

Вихідні $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчини мононітропохідних бензойної кислоти (о- і п-ізомери) готували розчиненням точної наважки препарату кваліфікації “х.ч.” у дистильованій воді чи водно-етанольній суміші. Розчини з меншою концентрацією готували відповідним розведенням дистиллятом вихідного розчину безпосередньо перед дослідженням. $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчин барвника готували розчиненням точної наважки препарату в дистильованій воді. Кислотність середовища регулювали за допомогою сульфатної кислоти, гідроксидів амонію, натрію чи калію та ацетатно-аміачними буферними розчинами.

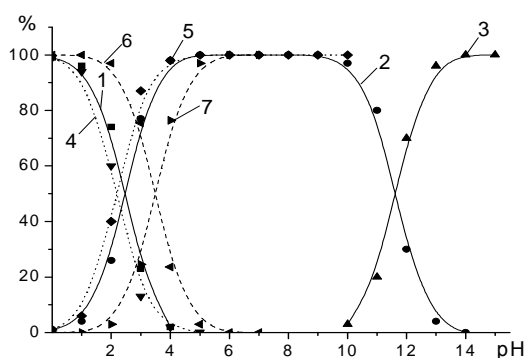


Рис. 1. Діаграма існування різних форм АФ-3R (1- HR^{2+} , 2- R^+ , 3- ROH), о-НБК (4- HA , 5- A^-) та п-НБК (6- HA , 7- A^-)

Оптичні густини розчинів вимірювали на фотоколориметрі КФК-2МП, спектри світлопоглинання реєстрували на спектрофотометрах СФ-10 і СФ-46. Розчином порівняння служила дистильована вода. Кислотність середовища контролювали за допомогою рН-метра рН-121 зі скляним електродом. Як електрод порівняння використовували хлорсрібний електрод ЕВЛ-

1М3. Для швидкого розділення фаз після екстракції використовували центрифугу ЦЛК-1.

Для в'ясування оптимальних умов утворення та екстракції ІА о- та п-НБК з АФ-3R вивчено вплив кислотності середовища, концентрації барвника, природи органічного розчинника, часу екстракції та ін.

Для утворення та можливої екстракції ІА необхідно у водній фазі створити умови домінування складових ІА: аніону кислоти (A^-) та катіону барвника (R^+). Слабкі кислоти, якими є розчини НБК, в кислому середовищі знаходяться у вигляді малодисоційованої сполуки, а в нейтральному та слабо лужному середовищах, навпаки, досить добре дисоціюють з утворенням органічного аніона. Основний барвник АФ-3R у лужному середовищі гідролізує, а в кислому протонується з утворенням не реакційно-здатних до асоціації двозарядних катіонів [10,11]. На рисунку 1 показана діаграма розподілу різних форм барвника та НБК.

З рисунка видно, що утворення ІА НБК з АФ-3R повинно відбуватись в інтервалі рН 3-11, в якому домінуючими є аніон кислоти (A^-) та катіон барвника (R^+). Отримані нами експериментальні дані показують, що максимальний вихід ІА спостерігається в межах рН 3-8. При знайдених оптимальних значеннях кислотності середовища вивчали вплив концентрації барвника на утворення та вилучення ІА НБК з АФ-3R. Для досягнення максимуму вилучення даного ІА необхідно створити концентрацію барвника $(1,0-1,8) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Методом ізомольної серії встановлено, що співвідношення компонентів в утворених ІА $\text{A}^-:\text{R}^+ = 1:1$ (де R^+ —одозарядний катіон барвника, A^- —аніон органічної кислоти).

Вивчено також вплив природи органічного розчинника на утворення та вилучення ІА НБК. Як екстрагенти були використані аліфатичні та ароматичні вуглеводні, їх галоген- та нітрозаміщені, естери, кетони, спирти. Проте жоден з індивідуальних розчинників не забезпечує достатньо повного вилучення ІА. Тому нами було досліджено екстракцію ІА сумішами розчинників, один із яких був “інертним” (ІР), а другий — “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 (рис. 2, 3). Проте подальше збільшення концентрації “активного” розчинника в суміші (>50-80% об.) призводить до збільшення екстракції

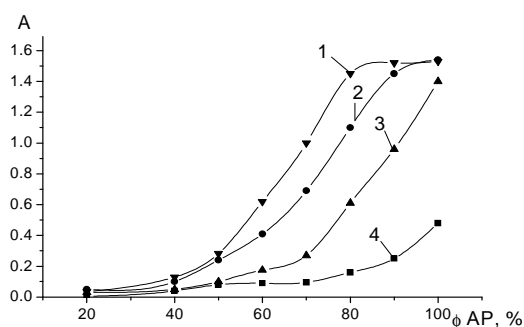


Рис. 2. Екстракція ІА о-НБК з АФ-3R сумішами толуолу з дихлоретаном (1) та хлороформом (2)

$C_{\text{НБК}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{АФ-3R}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t_{\text{ек.}}=40$ с, $l=0,5$ см, $\lambda=540$ нм

1-, 2- комплекс, 3-, 4- розчин порівняння

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. 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 - CCl_4 - гексан-

бутилбензен. Кращими екстракційними властивостями володіють суміші 1:9 ІР (гексан, толуол, CCl_4) із хлороформом. В оптимальних умовах комплексоутворення та екстракції знято спектри світлопоглинання ІА НБК з астразоновим фіалковим 3R та розраховано їх основні спектрофотометричні характеристики (табл.).

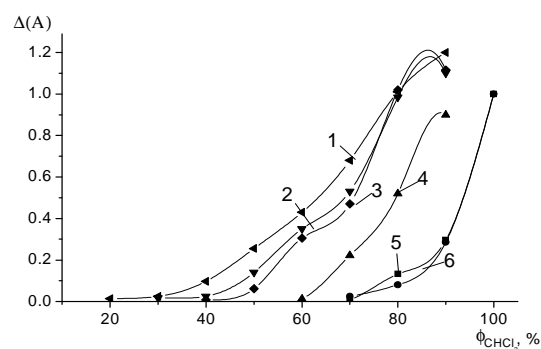


Рис. 3. Екстракція ІА о-НБК з АФ-3R сумішами ІР з хлороформом

$C_{\text{НБК}}=4 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{АФ-3R}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, ІР: 1- бензен; 2 – гексан; 3 – CCl_4 ; 4 – п-ксилен; 5 – о-ксилен; 6 – м-ксилен $t_{\text{ек.}}=40$ с, $l=0,5$ см, $\lambda=540$ нм

Умовний молярний коефіцієнт поглинання при вилученні ІА різними екстрагентами досягає значень $(0,67-1,00) \cdot 10^4$ для о-НБК і $(0,65-1,20) \cdot 10^4$ для п-НБК За чутливістю АФ-3R не поступається відомим реагентам для фотометричного визначення НБК [9]. Оптична густина екстрактів стійка протягом 1 год. Отримані дані дозволили розробити нову методику екстракційно-фотометричного визначення НБК.

Таблиця

Хіміко-аналітичні характеристики екстрактів ІА НБК з АФ-3R

Екстрагент	НБК	$\lambda_{\text{эф.}}$ нм	$\epsilon \cdot 10^4$	$A_{\text{к}}/A_{\text{х}}$	R, %
Толуен+хлороформ (1:9)	Орто-	540	0,67	1,6	61,1
толуен+хлороформ (1:4)		540	0,81	2,3	58,3
бензен+хлороформ (1:9)		540	0,87	1,8	61,3
П-ксилен+хлороформ (1:9)		540	0,38	1,8	-
гексан+хлороформ (1:9)		540	1,00	2,4	63,8
CCl_4 +хлороформ (1:9)		540	0,95	2,8	63,7
Толуен+хлороформ (1:9)	Пара-	540	0,65	1,6	-
Толуен+хлороформ (1:4)		540	0,95	2,2	-
Гексан+хлороформ (1:9)		540	1,20	2,3	-

Методика визначення

Досліджуваний розчин (аналіт) вносять в градуйовані пробірки з притертими пробками, додають 0,6 мл 10^{-3} моль/л розчину АФ-3R, 1 мл аміачно-ацетатного буферного розчину з рН 3 і доводять об'єм дистильованою водою до 5 мл. Вміст пробірок перемішують, а тоді додають 5 мл суміші гексану з хлороформом (1:9) й екстрагують протягом 30 с. Після розділення фаз екстракт відділяють, центрифугують і вимірюють оптичну густину на спектрофотометрі СФ-46 чи фотоколориметрі КФК-2МП при $\lambda_{\text{эф.}}=540$ нм в кюветі з $l=0,3$ см відносно дистильованої води. Вміст о- чи п-НБК визначають за калібрувальним графіком, побудованим аналогічно Закон Бера справджується в інтервалі зміни концентрації о-НБК 5,0 – 83,5 мкг/мл, п-НБК 4,2 – 66,8 мкг/мл. Відносно стандартне відхилення (S_r) при визначенні НБК складає 0,028-0,073 ($n=5$, $P=0,95$). Значні надлишки ацетатів, фосфатів, сульфатів, хлоридів, а також фенолу та 1-5 кратні надлишки бензойної, саліцилової, сульфосаліцилової, феніларсонової кислот, а також мононітрофенолу не заважають визначенню. Методика дозволяє визначати як індивідуальні НБК, так і суму о- та п-НБК (якщо їх сумарний вміст не перевищує $1,2 \cdot 10^{-4}$ М).

Література

2. Коренман Я.И. Фотометрические анализ. Методы определения органических соединений.- М.:Химия, 1975. –360с.

3. Базель Я.Р., Шкумбатьок 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. Шкумбатьок 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., Шкумбатьок Р.С., Чопей І.В., Зимомря І.І./ Заявл. 23.06.2003 , Опубліковано 16.02.2004, Бюл.№2

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

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

9. 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

10. 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.

11. Базель Я.Р., Кормош Ж.О., Студеняк Я.І. Стан у водних розчинах заміщених індоленінових барвників – стирилів// Укр.хім.журн.- 2002. –68, №7. –С. 55-59.

EXTRACTION-FOTOMETRIC DETERMINATION OF NITROBENZOIC ACIDS WITH BASIC DYE 2-[(E)-2-(4-DIETHYLAMINOPHENYL)-1-ETHENYL]-1,3,3-TRIMETHYL-3H-INDOLIUM CHLORIDE

Bazel J.R., Gnyda M.P., Kochish A.V., Shkumbati'uk R.S.,

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