

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)

АНАЛІТЫЧНАЯ ХІМІЯ
ANALITICAL CHEMISTRY

УДК 543.422.3
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-33-40>

Поступила в редакцию 11.10.2020
Received 11.10.2020

В. В. Жилко¹, Н. В. Нехань²

¹*Международный государственный экологический институт им. А. Д. Сахарова
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*
²*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

**КАТИОННЫЕ КРАСИТЕЛИ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО
ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ВЫСШИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

Аннотация. Исследованы катионные красители различной природы с целью подбора устойчивого в сильно-щелочных условиях красителя применимого для количественного экстракционно-фотометрического определения высших карбоновых кислот. Экспериментально подобраны значения pH и состав растворителя, изучено влияние длины углеводородного радикала карбоновых кислот и значения pH водной фазы на экстракцию ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с катионным красителем пиронином G. Количественно обоснована возможность применения данного катионного красителя в качестве эффективного реагента для количественного экстракционно-фотометрического определения высших карбоновых кислот.

Ключевые слова: экстракция, пиронин G, экстракционно-фотометрическое определение, карбоновые кислоты, катионные красители

Для цитирования. Жилко, В. В. Катионные красители и их использование для количественного экстракционно-фотометрического определения высших карбоновых кислот / В. В. Жилко, Н. В. Нехань // Вест. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 33–40. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-33-40>

V. U. Zhylko¹, N. V. Nekhan²

¹*International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus*
²*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

**CATIONIC DYES AND THEIR USE FOR THE QUANTITATIVE EXTRACTION-PHOTOMETRIC
DETERMINATION OF HIGHER CARBOXYLIC ACIDS**

Abstract. Cationic dyes of various natures have been investigated in order to select a dye that is stable under strongly alkaline conditions and applicable for the quantitative extraction-photometric determination of higher carboxylic acids. The nature of the dye, solvent, the length of the hydrocarbon radical of carboxylic acids and the pH of the aqueous phase for the extraction of ionic associates of higher carboxylic acids with cationic dye with pyronin G were experimentally studied. The study substantiates the practical application of the cationic dye pyronin G as an effective reagent for the quantitative extraction-photometric determination of higher carboxylic acids.

Keywords: extraction, pyronin G, extraction-photometric determination, carboxylic acids, cationic dyes

For citation. Zhylko V. U., Nekhan N. V. Cationic dyes and their use for the quantitative extraction-photometric determination of higher carboxylic acids. *Vesti Natsyonal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 1, pp. 33–40 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-33-40>

Введение. Количественное определение высших карбоновых кислот, несмотря на широкую распространенность их в природе, является достаточно непростым как на стадии пробоподготовки, так и анализа. Для определения содержания высших карбоновых кислот используются методы титрования, жидкостной и газовой хроматографии, электрофореза и др. [1–4]. Нами

в работе [5] показана возможность использования экстракционно-фотометрического метода для их определения с помощью сафранина Т [6]. Однако практическое использование сафранина Т показало, что вопрос поиска оптимального красителя и условий экстракции остается открытым.

Как известно, в экстракционно-фотометрических методах количественного определения гидрофобных анионов вопрос подбора подходящего катионного красителя зачастую является ключевым. В целях дальнейшей оптимизации методов извлечения и количественного определения высших карбоновых кислот нами предложено провести обширный практический поиск красителей на основе анализа их строения и свойств, которые удовлетворяли бы ряду предъявляемых требований. Не менее важен обоснованный подбор необходимых значений pH полярной фазы для процесса экстракции, поскольку высшие карбоновые кислоты сильно экстрагируются в неполярную фазу в молекулярной форме. Решению вышеуказанных проблем и посвящена данная работа.

Материалы и методы исследования. Измерение оптической плотности проводили на спектрофотометре Solar PB 2201 при температуре 20 °С. Для поддержания заданной температуры использовался термостат TW-2. В целях упрощения расчетов объемы водной и органической фаз в экстракционно-фотометрических системах были равны.

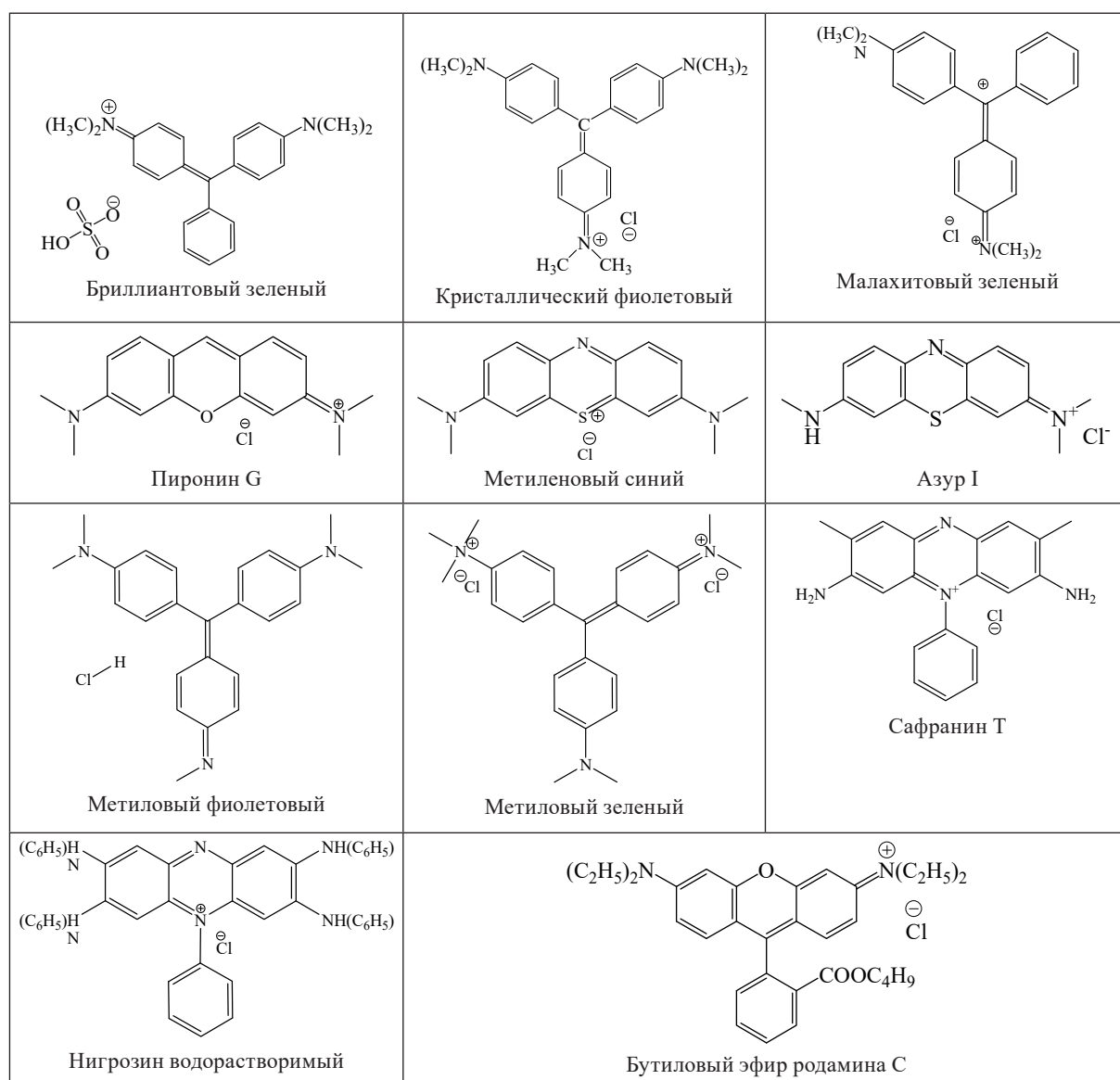


Рис. 1. Структурные формулы изученных катионных красителей

Fig. 1. Structural formulas of the studied cationic dyes

Для изучения природы катионных красителей использовали следующие вещества: бриллиантовый зеленый, малахитовый зеленый, метиленовый синий, метиловый фиолетовый – Реахим, ч.д.а.; сафранин Т, нигрозин водорастворимый, метиловый зеленый – Chemapol Czechoslovakia Praha, ч.д.а.; бутиловый эфир родамина С, пиронин G, кристаллический фиолетовый – Fluka Chemie AG, ч. (рис. 1).

В качестве органических растворителей использовали гептан эталонный, н-октанол-1, ч; для создания буферных систем применяли хлорид натрия, ч.; глицин, соляную кислоту, х.ч.; гидроксид натрия, ч.д.а.; серную и борную кислоту, ч.д.а.; тетраборат натрия, ч.

Результаты и их обсуждение. Требования к катионным красителям, необходимые для определения жирных кислот, следующие: 1) быть стабильным при высоких значениях pH (≈ 12), что необходимо для более полного перевода гидрофобных слабых кислот в аналитикоактивную форму; 2) хорошо экстрагироваться в органическую фазу с гидрофобной кислотой и слабо экстрагироваться самостоятельно; 3) устойчивость во времени в условиях анализа должна составлять не менее 5–10 мин; 4) иметь высокий коэффициент молярной экстинкции для повышения чувствительности метода.

С целью поиска подходящего красителя нами экспериментально изучено 11 катионных красителей 5 классов: трифенилметановые (бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, метиловый зеленый, малахитовый зеленый, метиловый фиолетовый), азиновые (сафранин Т, нигрозин водорастворимый), фенотиазиновые (метиленовый синий), флуороновые (бутиловый эфир родамина С, пиронин G), тиазиновые (азур I). Также проведен литературный обзор свойств восьми катионных красителей пяти классов: дифенилметановые (ауромин ООО), трифенилметановые (фуксин основной), акридиновые (акридиновый желтый, акридиновый оранжевый, корифосфин, трипофлафин), азиновые (нейтральный красный), антрахиноновые красители (арсеназо). Как было показано в работе [6], для анализа высших карбоновых кислот необходимы щелочные значения pH водной фазы, поэтому часть классов красителей была признана неперспективными. Так, на этапе изучения литературы в соответствии с [7] было выяснено, что восемь приведенных выше катионных красителей не могут быть использованы в экстракционной фотометрии высших карбоновых кислот. При повышении pH до щелочных значений, необходимых для перевода высокогидрофобных слабых кислот в водную фазу, данные красители переходят в лейко-форму или необратимо разрушаются. Для оставшихся красителей нами экспериментально исследовано влияние значений pH на их оптические свойства. Для упрощения количественной оценки свойств все красители изучались при одинаковой концентрации $1,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Нами в работе обнаружено, что большинство из экспериментально изученных одиннадцати катионных красителей, за исключением пиронина G, сафранина Т, нигрозина водорастворимого и частично бутилового эфира родамина С, стабильны только при значениях pH до 10, что накладывает ряд ограничений на область их применения. Примером поведения таких нестабильных в щелочных условиях красителей является азур I (рис. 2).

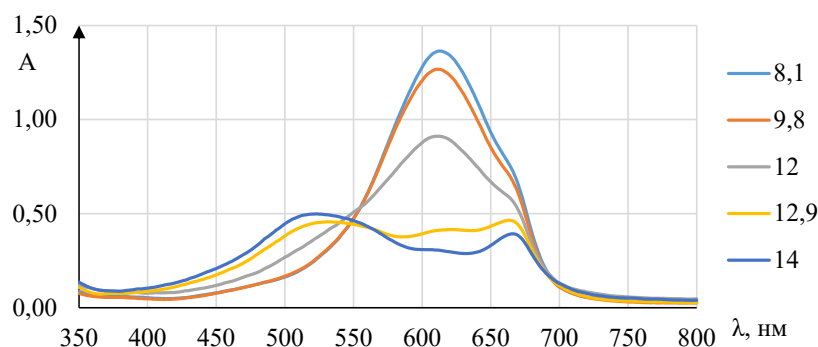


Рис. 2. Спектр поглощения катионного красителя Азур I при различных pH

Fig. 2. Absorption spectrum of cationic dye Azure I at different pH

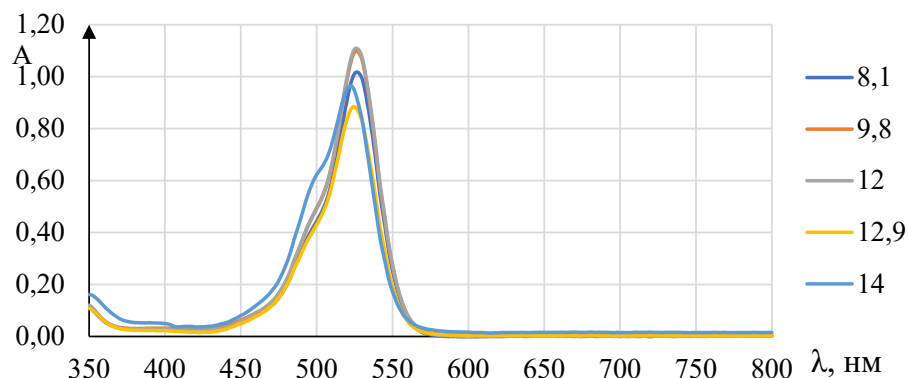


Рис. 3. Спектр поглощения пирина G при различных рН
Fig. 3. Absorption spectrum of pyronin G at different pH

Представители класса азиновых (сафранин Т, нигрозин водорастворимый) и флуороновые (бутиловый эфир родамина С, пирунин G) красители устойчивы в широком диапазоне рН щелочной среды. Примером подобного поведения здесь служит пирунин G (рис. 3).

Устойчивость сафранина Т при высоких значениях рН была известна ранее [5]. Вместе с тем из работ [5, 6] видно, что использование данного красителя в экстракционно-фотометрическом определении высших карбоновых кислот ограничено высокими значениями холостого опыта и очень высокими значениями рН, необходимыми для анализа. Спектр поглощения нигрозина показывает, что его молярный коэффициент экстинкции значительно ниже, чем у пирунина G, что делает его малоперспективным для использования в количественном анализе. Таким образом, удовлетворяющими первоначальным требованиям красителями на данном этапе являются пирунин G и бутиловый эфир родамина С.

Далее экспериментально исследовали стабильность во времени данных красителей. Как отмечалось ранее, величина рН влияет на экстракцию. Так, для использования сафранина Т необходимо наличие водной фазы с рН 12 и более. Данное значение рН (12,00) и выбрано для проверки на устойчивость во времени, когда карбоновая кислота в большей степени переходит в анионоактивную форму, следствием чего является достаточно полная экстракция ее в виде ассоциата с катионным красителем [9].

Экспериментальные исследования показали, что бутиловый эфир родамина С нестабилен во времени (рис. 4), что ограничивает возможность проводить количественный анализ.

В свою очередь выявлено, что пирунин G является устойчивым во времени катионным красителем при данных условиях (рис. 5). Спектр поглощения данного красителя был стабилен не менее 160 мин.

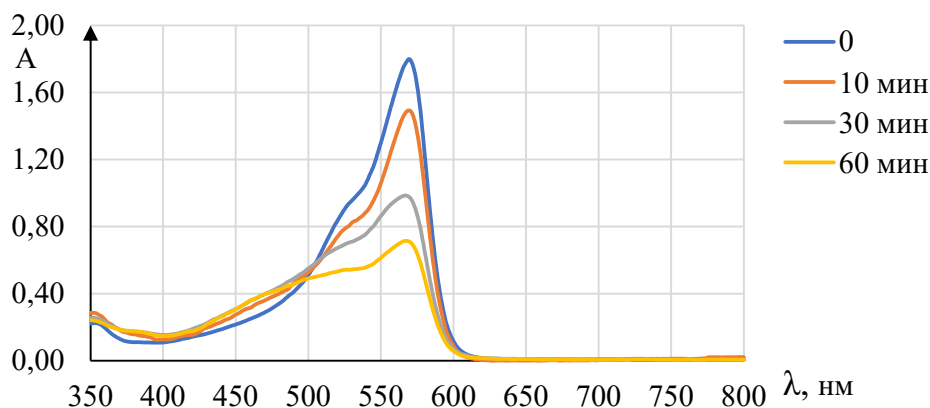


Рис. 4. Устойчивость бутилового эфира родамина С во времени (рН 12,00)
Fig. 4. Stability of rhodamine C butyl ether over time (pH 12.00)

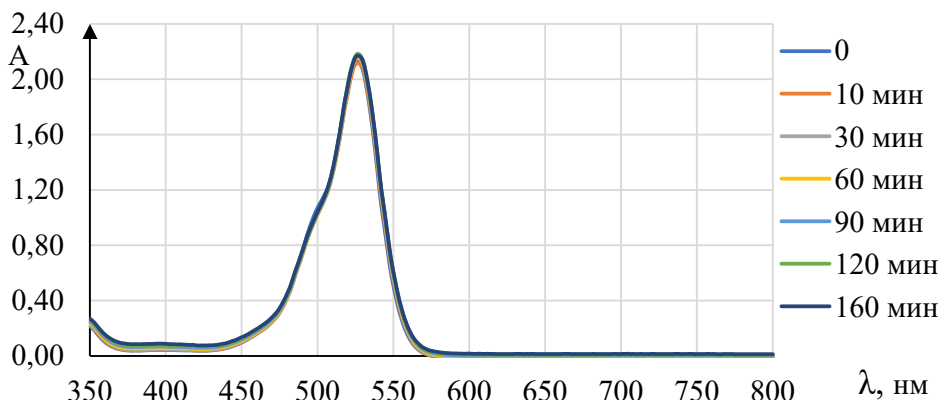
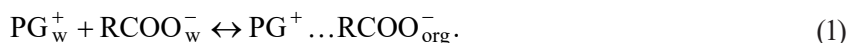


Рис. 5. Устойчивость катионного красителя пиронина G во времени (pH 12,00)

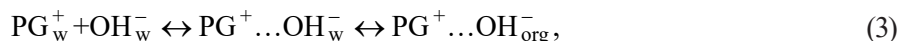
Fig. 5. Stability of the cationic dye pironin G over time (pH 12.00)

Исходя из полученных результатов, для дальнейших исследований выбран катионный краситель пиронин G, который удовлетворяет всем вышеуказанным требованиям.

Обоснование значений pH для экстракции высших карбоновых кислот с пиронином G. Процесс экстракции высших карбоновых кислот (RCOOH) возможно описать как обычную, хотя и двухфазную, химическую реакцию. С пиронином G (PG) реакция примет следующий вид:



В рассматриваемой системе также протекают побочные реакции:



где индексы обозначают органическую (org) и водную (w) фазы.

Реакции экстракции практически всегда обратимы, поэтому к данным процессам применим закон действия масс. Появляется возможность говорить о константе равновесия реакции экстракции, которую в данном случае называют константой экстракции. Для описания реакции (1) константа экстракции может быть рассчитана по формуле:

$$K_{ex} = \frac{[PG^+ \dots RCOO^-]}{[RCOO^-] \cdot [PG^+]}. \quad (4)$$

В связи с существующими в системе побочными реакциями (2) прямые расчеты K_{ex} затруднены. Поэтому для описания равновесия использовали условную константу экстракции – K'_{ex} , приняв степень диссоциации карбоновой кислоты равной 100 %, т.е. не учитывая ее экстракцию в органическую фазу в молекулярной форме:

$$K'_{ex} = \frac{[PG_{org}] - \left(\frac{[PGOH^0] \cdot [PG^+]}{[PG^0] - [PGOH^0]} \right)}{\left([RCOOH^0] - [PG_{org}] + \left(\frac{[PGOH^0] \cdot [PG^+]}{[PG^0] - [PGOH^0]} \right) \cdot [PG^+] \right)}. \quad (5)$$

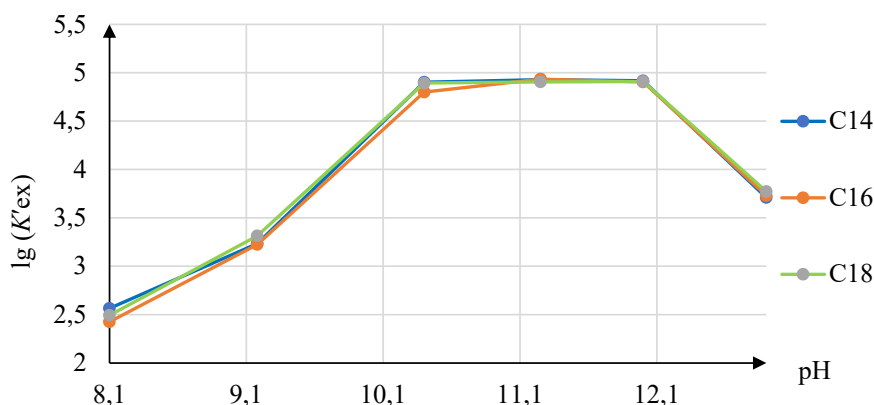


Рис. 6. Зависимость логарифмов условных констант экстракции $\lg(K'_{ex})$ пиронина G с высшими карбоновыми кислотами (C_{14} – C_{18}) от значений pH

Fig. 6. Dependence of the logarithms of the conditional extraction constants $\lg(K'_{ex})$ of pyronine G with higher carboxylic acids (C_{14} – C_{18}) on pH values

С учетом того что концентрация пиронина G в водной фазе задается через содержание красителя в органической фазе, для расчета K'_{ex} достаточно определить исходные концентрации всех форм пиронина G в органической фазе и концентрацию пиронина G в органической фазе в исследуемой системе. Для этого была получена зависимость значений условных констант экстракции K'_{ex} пиронина G с высшими карбоновыми кислотами для некоторых высших карбоновых кислот (C_{14} – C_{18}) от значений pH. Полученные по формуле (5) значения условных констант экстракции данных представителей гомологического ряда гидрофобных кислот представлены на рис. 6 в системе вода–гептан с содержанием 5 об.% октанола. Указанная концентрация октанола является оптимальной, так как меньшая не обеспечивает полноту экстракции в органическую фазу, а большая дает высокие значения холостого опыта.

Как видно из рис. 6, $\lg(K'_{ex})$ для C_{14} – C_{18} кислот условная константа экстракции K'_{ex} не зависит от их природы, а определяется только значениями pH. В исследованном интервале pH можно выделить три четко выраженных участка. Первый участок – pH < 10,4, значения $\lg(K'_{ex})$ прямолинейно растут с повышением pH. Второй – когда линия на графике практически параллельна оси абсцисс и равна для всех кислот, третий – при pH > 12, где идет понижение значений $\lg(K'_{ex})$. Поведение кислот на первом участке объяснено выше (5), на втором и третьем участках оно требует отдельного дополнительного исследования.

Заключение. В работе обнаружено, что катионный краситель пиронин G стабилен во времени в щелочной среде и хорошо экстрагируется в виде ионных ассоциатов с высшими карбоновыми кислотами в органическую фазу. Это выгодно отличает его от других изученных восемнадцати катионных красителей основных классов. На основе экспериментально определенных констант экстракции пиронина G с C_{14} – C_{18} высшими карбоновыми кислотами установлено, что оптимальными значениями pH для экстракции гидрофобных кислот с пиронином G является pH ~11,2 в экстракционной системе вода–гептан с содержанием 5 об.% октанола.

Таким образом, использование пиронина G для дальнейшей разработки методики количественного определения высших карбоновых кислот в данных условиях представляется весьма перспективным.

Список использованных источников

1. Simultaneous determination of monofluoroacetate, difluoroacetate and trifluoroacetate in environmental samples by ion chromatography / F. Wang [et al.] // J. of Chromatography. A. – 2004. – Vol. 1032. – P. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.133>
2. Rapid analysis of organic acids in plant extracts by capillary electrophoresis with indirect UV detection: Directed metabolic analyses during metal stress / C. Rivasseau [et al.] // J. of Chromatography. A. – 2006. – Vol. 1129, N 2. – P. 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.06.099>

3. Wang, Y. H. Determination of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in drinking water by acidic methanol esterification and headspace gas chromatography / Y. H. Wang, P. K. Wong // *Water Research*. – 2005. – Vol. 39, N 9. – P. 1844–1848. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.010>
4. Identification of drying oils used in pictorial works of art by liquid chromatography of the 2-nitrophenylhydrazides derivatives of fatty acids / J. Peris-Vicente [et al.] // *Talanta*. – 2004. – Vol. 64, N 2. – P. 326–333. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(04\)00118-3](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(04)00118-3)
5. Рахманько, Е. М. Экстракция ассоциатов карбоновых кислот сафранином / Е. М. Рахманько, В. В. Жилко // *Изв. ВУЗов. Хим. и хим. техн.* – 2004. – Т. 47, вып. 9. – С. 3–6.
6. Жилко, В. В. Ионные ассоциаты на основе красителей – реагенты для фотометрического определения органических кислот: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / В. В. Жилко. – Минск, 2009. – 125 л.
7. Венкатараман, К. Химия синтетических красителей: в 6 т. / К. Венкатараман. – Л.: Химия, 1975. – Т. 2. – 488 с.
8. Жилко, В. В. Особенности влияния pH и длины радикала карбоновых кислот на экстракцию ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с сафранином / В. В. Жилко, Е. М. Рахманько // *Экстракция органических соединений: III Междунар. конф., Воронеж, 17–21 октября 2005 г.* / Воронеж. гос. техн. акад.; редкол.: Я. И. Коренман [и др.]. – Воронеж, 2005. – С. 31.
9. Нехань, Н. В. Количественное определение экстракционных характеристик ионных ассоциатов высших карбоновых кислот с Пиронином G / Н. В. Нехань, В. В. Жилко // *Менделеевские чтения 2019: сб. материалов Междунар. науч.-практ. конф. по химии и хим. образованию, Брест, 22 февр. 2019 г.* / Брест. гос. ун-т; редкол.: Э. А. Тур [и др.]. – Брест, 2019. – С. 113–117.
10. Жилко, В. В. Подбор катионных красителей и условий экстракции для фотометрического определения высших карбоновых кислот / В. В. Жилко, Н. В. Климашевич // *Актуальные задачи химии: исследования и перспективы: сб. материалов конф.* – Житомир: Изд-во ЖГУ им. И.Франко, 2018. – С. 23.
11. Жилко, В. В. Экстракция высших карбоновых кислот с катионным красителем Пиронин Ж в сильнощелочной среде / В. В. Жилко, Н. В. Климашевич // *Аналитика РБ-2018: сб. ст. 6-й республ. конф. по аналит. химии.* – Минск: Колорград, 2018. – С. 70.

References

1. Wang F., Dicinoski G. W., Zhu Y., Haddad P. R. Simultaneous determination of monofluoroacetate, difluoroacetate and trifluoroacetate in environmental samples by ion chromatography. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1032, pp. 31–35. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2003.10.133>
2. Rivasseau C., Boisson A., Mongelard G., Couram G., Bastien O., Bligny R. Rapid analysis of organic acids in plant extracts by capillary electrophoresis with indirect UV detection: Directed metabolic analyses during metal stress. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol. 1129, no. 2, pp. 283–290. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2006.06.099>
3. Wang Y. H., Wong P. K. Determination of dichloroacetic acid and trichloroacetic acid in drinking water by acidic methanol esterification and headspace gas chromatography. *Water Research*, 2005, vol. 39, no. 9, pp. 1844–1848. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.02.010>
4. Peris-Vicente J., Adelantado G., Carbo D., Castro M. Identification of drying oils used in pictorial works of art by liquid chromatography of the 2-nitrophenylhydrazides derivatives of fatty acids. *Talanta*, 2004, vol. 64, no. 2, pp. 326–333. [https://doi.org/10.1016/s0039-9140\(04\)00118-3](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(04)00118-3)
5. Rakhman'ko E. M., Zhytko V. U. Extraction of ionic associates of higher carbonic acids with safranin. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii, seriya khimiya i khimicheskaya tekhnologiya = Russian journal of chemistry and chemical technology*, 2004, vol. 47, iss. 9, pp. 3–6 (in Russian).
6. Zhytko V. U. *Ionic associates based on dyes – reagents for photometric determination of organic acids*. Minsk, 2009. 125 p. (in Russian).
7. Venkataraman K. *The chemistry of synthetic dyes. Vol. 2*. Leningrad: Chemistry Publ., 1975. 488 p. (in Russian).
8. Zhytko V. U., Rakhman'ko E. M. Influence of pH and the length of the carboxylic acids radical on the extraction of ionic associates of higher carboxylic acids with safranin. *Ekstraktsiya organicheskikh soedinenii: III Mezhdunar. konf., Voronezh, 17–21 oktyabrya 2005 g.* [Extraction of organic compounds. III international. Conf, Voronezh October 17-21, 2005]. Voronezh, 2005, pp. 31 (in Russian).
9. Nekhan N. V., Zhytko V. U. Quantitative determination of the extraction characteristics of ionic associates of higher carboxylic acids with Pironin G. *Mendeleevskie chteniya 2019: sb. materialov Mezhdunar. nauch.-prakt. konf. po khimii i khim. obrazovaniyu, Brest, 22 fevr. 2019 g.* [Mendeleev readings 2019: Collection of articles. Materials of International Scientific-practical Conference in Chemistry and Chemical Education, Brest, 22 Feb 2019]. Brest, Brest State University, 2019, pp. 113–117 (in Russian).
10. Zhytko V. U., Klimashevich N. V. Selection of cationic dyes and extraction conditions for the photometric determination of higher carboxylic acids. *Aktual'nye zadachi khimii: issledovaniya i perspektivy: sb. materialov konf.* [Actual problems of chemistry: research and prospects. Collection of conference materials]. Zhitomir, Publishing house of I. Frank ZhSU, 2018, pp. 23 (in Russian).
11. Zhytko V. U., Klimashevich N. V. Extraction of higher carboxylic acids with the cationic dye Pironin G in a strongly alkaline medium. *Analytics RB-2018: Analitika RB-2018: sb. st. 6-i respubl. konf. po analit. khimii [Collection of articles of the 6th Rep. Conf. on Analytical Chemistry]*. Minsk, Kolorgrad, 2018, pp. 70 (in Russian).

Информация об авторах

Вячеслав Владимирович Жилко – канд. хим. наук, доцент, декан. Международный государственный экологический университет им. А. Д. Сахарова Белорусского государственного университета (ул. Долгобродская, 23, 220070, Минск, Республика Беларусь). E-mail: zhylko@tut.by

Наталья Викторовна Нехань – магистр химических наук, аспирант, преподаватель кафедры химии Белорусского государственного педагогического университета им. Максима Танка (пр. Независимости, 4, 220030, Минск, Республика Беларусь). E-mail: n.klimashevich@mail.ru

Information about the authors

Viachaslau U. Zhylko – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Dean of the Faculty of Environmental Monitoring, International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University (23, Dolgobrodskaya Str., 220070, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zhylko@tut.by

Natalia V. Nekhan – M. Sc. (Chemistry), postgraduate student of the Department of Analytical Chemistry of Belarusian State University; Lecturer of the Department of Chemistry, Belarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank (4, Nezavisimosti Ave., 220030, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: n.klimashevich@mail.ru