

УДК 543.4:544.6:544.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).9](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).9)

Андрій ШАБЕЛЬКО, асп.

e-mail: shabelko98@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Катерина ТОКАРЕВА, студ.

e-mail: w.nn.sl.p@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Оксана ТАНАНАЙКО, д-р хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0001-5109-3823

e-mail: tananaiko@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

ІНДОПОЛІКАРБОЦІАΝІНОВІ БАРВНИКИ ЯК АНАЛІТИЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ БРОМАТ-ІОНІВ

Вступ. Індополікарбоціанінові барвники – перспективні аналітичні реагенти, що мають широке використання в методах молекулярної спектроскопії. Вони характеризуються високим молярним коефіцієнтом екстинкції, що збільшується з подовженням поліметинового ланцюга, і високими квантовими виходами. Велику увагу привертають окисно-відновні властивості таких барвників. За взаємодії з окисниками суттєво змінюються їхні спектрофотометричні і люмінесцентні властивості, що сприяє додатковим можливостям детектування ряду аналітів із зазначеними барвниками з використанням окисно-відновних реакцій. Серед окисників, вміст яких вимагає суворого контролю на рівні мікрокілківностей, варто відзначити бромат-іон. Метою цієї роботи була розробка чутливої спектрофотометричної методики визначення бромату у воді з використанням, як аналітичного реагенту, індополікарбоціанінових барвників.

Методи. У роботі використано методи спектрофотометрії та потенціометрії.

Результати. Досліджено спектрофотометричні характеристики ряду індополікарбоціанінових барвників, що відрізняються довжиною метинового ланцюга, у присутності бромату натрію. Встановлено зменшення оптичної густини розчинів досліджених барвників після контакту з броматом натрію. Найпомітніша зміна оптичної густини спостерігається для індодикарбоціанінового гомологу (Су2). Оптимальне рН взаємодії дорівнює 1,5–2,0. Швидкість та інтенсивність знебарвлення Су2 броматом натрію суттєво поліпшується у присутності кореагенту калій броміду. Оптимальний час проходження реакції становить 20 хв. Нагрівання розчину до 70 °С протягом 20 хв сприяє покращенню відтворюваності результатів. Розроблена методика кількісного спектрофотометричного визначення броматів із використанням індодикарбоціанінового барвника, що характеризується межею виявлення та межею кількісного визначення: 0,01 і 0,038 мМ бромат-іону відповідно.

Висновки. Індополікарбоціанінові барвники – перспективні аналітичні реагенти для спектрофотометричного визначення бромату. У присутності бромату оптична густина розчину індополікарбоціанінових барвників зменшується, що було використано як аналітичний сигнал для визначення бромату. Найінтенсивніше окиснення барвника броматом відбувається у присутності KBr (оптимальне молярне співвідношення бромат : бромід не нижче за 1:50) у діапазоні рН = 1,5–2,0 під час нагрівання реакційної суміші до 70 °С протягом 20 хв. Зменшення оптичної густини розчину барвника у присутності суміші бромату та броміду відбувається найбільш інтенсивно для індодикарбоціанінового барвника (Су2). Розроблена методика спектрофотометричного визначення бромату з барвником Су2 у присутності броміду. Лінійність градуального графіка спостерігається в межах концентрацій бромат-іона 0,02–1,0 мМ, межа виявлення (МВ) і межі кількісного визначення (МКВ) дорівнюють 0,01 і 0,038 мМ (1,3 і 5,0 мг/л) відповідно.

Ключові слова: спектрофотометрія, індополікарбоціанінові барвники, бромат-іон.

Вступ

Ціанінові барвники, зокрема індополікарбоціанінові, мають широкі перспективи використання в аналітичній хімії завдяки низькій токсичності, високим коефіцієнтам екстинкції, зазвичай $n \cdot 10^6$ л моль⁻¹·см⁻¹, що збільшується з подовженням поліметинового ланцюга (Ishchenko et al., 1998, Mustroph et al., 2019). Барвники такого класу беруть участь в окисно-відновних реакціях, що супроводжуються знебарвленням їх розчинів. Зазначені особливості роблять їх багатобічними аналітичними реагентами в біохімічних дослідженнях, зокрема під час визначення окисників (Marcelo et al., 2023, Ishchenko et al., 2023). Структурна модифікація ціанінових барвників дозволяє легко регулювати їхні спектрофотометричні й окисно-відновні властивості (Ishchenko et al., 1998, Mustroph et al., 2019). Структурний елемент поліметинових барвників являє собою спряжений ланцюг метинових (–СХ=) груп, що з'єднує функціональні групи. Зазвичай, Х являє собою Н, але може бути й алкільним радикалом, галогеном, арильною або гетероарильною системою, а також функціональними групами на

основі гетероатомів азоту, кисню або сірки. Поліметини мають непарну кількість $2n+3$ π -центрів і $2n+4$ π -електронів (де n – це кількість вінілових груп –СН=СН–). Кожна додаткова вінілова група в поліметинах призводить до батохромного зсуву вібронного переходу 0–0 приблизно на 100 нм (так званий вініленовий зсув) (Mustroph et al., 2019, Tyutyulkov et al., 1991). Скручування поліметинового ланцюга спричиняє батахромний зсув вібронного переходу 0–0 (ефект Брюнінга – Корвіна) (Gopika et al., 2021). Поліметинові барвники поділяють на три категорії: катіонні, аніонні та нейтральні.

Серед окисників, слідові кількості яких необхідно визначати, варто виділити бромат-іон. Всесвітня організація охорони здоров'я визначає бромат як потенційний канцероген для організму людини. Окрім того, отруєння броматом призводить до ниркової недостатності. У природній воді можуть міститись броміди, які після її прободготовки хлоруванням і озонуванням можуть зазнавати окиснення до більш небезпечних броматів (Michalski et al., 2013). ГДК бромату у питній воді складає 10 мкг/л (World Health Organization (WHO), 1996). Також

у деяких країнах є дозвіл на додавання калій бромату до борошна з метою поліпшення якості випічки. Зважаючи на вплив бромату на організм людини існує гостра проблема розробки зручного, чутливого й доступного методу його визначення (Shanmugavel et al., 2020). Найвідоміший спосіб визначення бромату – іонна хроматографія (Michalski et al., 2013). Метод не є доступним і зручним через високу вартість і складність використання обладнання. Також у літературі описано методики визначення броматів за допомогою проточно-інжекційного аналізу, капілярного електрофорезу й газової хроматографії. Методики, що ґрунтуються на мас-спектрометричному визначенні броматів, – дуже чутливі і селективні, мають високу точність і відтворюваність (Michalski et al., 2013). Проте зазначені методи вимагають високоякісного обладнання та високої кваліфікації персоналу. Ці недоліки обмежують доступність використання вказаних методик. Виникає проблема розробки доступних, чутливих, селективних і відтворюваних методик визначення слідових кількостей бромату. Ідеальний метод визначення броматів має характеризуватися межею виявлення не більше 25 % від гранично допустимою концентрації, мінімальною пробопідготовкою, низькою вартістю, невеликим часом проведення аналізу, доступністю обладнання. Таким вимогам відповідає спектрофотометричний метод (Skoog et al., 2013).

Зазвичай, спектрофотометричні методики визначення бромату ґрунтуються на його окисно-відновних властивостях (Michalski et al., 2013; Williams et al., 1979; Запорожець та ін., 2009; Погребняк та ін., 2021). Описано високочутливий метод твердофазно-спектрофотометричного визначення бромату у природних водах, що ґрунтується на утворенні іонного асоціату між окисненою

формою фуксину та додецилсульфатом натрію (Мазна та ін., 2014). Метод характеризується високою чутливістю щодо бромату (0,5 мкг/л), проте вимагає сорбційного концентрування утвореного асоціату мембранним фільтром.

Метою цієї роботи була розробка чутливої спектрофотометричної методики визначення бромату у воді із використанням, як аналітичного реагенту, індополікарбоціанінових барвників. Для досягнення мети необхідно було розв'язати такі завдання: дослідити вплив бромату на спектри поглинання ціанінових барвників; дослідити вплив відновників на реакцію окиснення барвників броматом; оптимізувати умови проходження реакції; розробити методику спектрофотометричного визначення бромату й оцінити метрологічні характеристики розробленої методики.

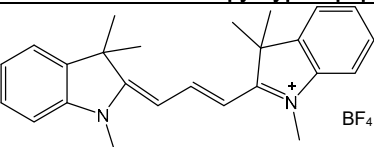
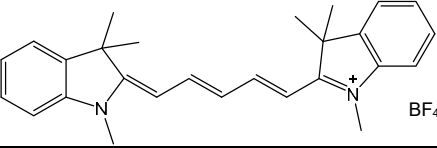
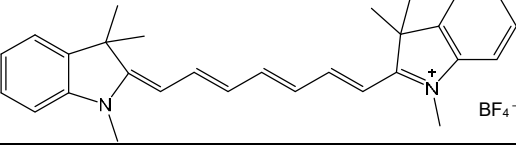
Методи

Структурні формули та умовні позначення досліджених у роботі індополікарбоціанінових барвників наведено в табл. 1. Барвники, що досліджувались, були синтезовані в Інституті органічної хімії НАН України (Іщенко, О. О., 1991). Розчини барвників, готувалися розчиненням відповідної наважки барвника в етанолі. Концентрації вихідних розчинів становили $1,0 \cdot 10^{-4}$ М. Отримані розчини зберігалися у темному місці. Розчини меншої концентрації отримували шляхом розбавлення вихідних розчинів водою в день проведення експерименту.

У роботі було досліджено три катіонних барвники, що відрізнялися довжиною метинового ланцюга й містили відповідно дві, три і чотири метинові групи у своєму складі (табл. 1):

Таблиця 1

Досліджені в роботі індополікарбоціанінові барвники та їхні умовні позначення

Назва	Умове позначення	Структурна формула
Індокарбоціанін	Cy1	
Індодикарбоціанін	Cy2	
Індотрикарбоціанін	Cy3	

Усі інші реактиви були кваліфікації "хч". Кислотність розчинів встановлювали за допомогою $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчинів H_2SO_4 та NaOH і контролювали лабораторним рН-метром рН-150 МІ.

Спектри поглинання розчинів барвників записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-VIS 2401 PC (Японія) в УФ і видимій діапазонах довжин хвиль із використанням кварцових кювет з товщиною шару 1,0 см, холостий розчин – вода.

Результати

Спектр поглинання індодикарбоціанінового барвника Cy2 наведено на рис. 1. Максимум поглинання складає

637 нм. Окрім того, у спектрі спостерігається невелике плече при 590 нм, що є наслідком вібронних збуджень (Mustroph et al., 2019; Tyutyulkov et al., 1991). Спектр барвника практично не змінюється в діапазоні рН 1,0–4,0. У присутності бромату оптична густина в максимумі поглинання зменшується на 0,07 одиниці (рис. 1). З літератури відомо, що у присутності броміду окиснення органічних барвників відбувається більш інтенсивно (Запорожець та ін., 2009; Погребняк та ін., 2021). Оптична густина максимуму поглинання помітно зменшується після контакту з розчинами бромату і броміду (рис. 1).

Це пов'язано із взаємодією броміду з броматом з утворенням бромиду, який надалі активніше взаємодіє з барвником, ніж бромат. Причинами більш активної взаємодії бромиду, ніж бромату з органічними барвниками є кінетичні особливості перебігу реакції бромовання (Бабко та ін., 1974), а також збільшення концентрації окисника внаслідок реакції: $5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{Br}_2 + 3\text{K}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$. Подібний ефект був описаний раніше під час фотометричного визначення бромату за допомогою барвників різного класу (Запорожець та ін. 2009; Michalski et al., 2013; Погребняк та ін., 2021). Бромід у такій реакції виступає кореагентом.

Досліджено вплив інших потенційних кореагентів на реакцію бромату з Cy2, зокрема, нітриту натрію, формальдегіду та 2,2,6,6-тетраметилпіридин-1-оксиду (TEMPO) (Soham M. et al., 2013). Розраховано відсоток

знебарвлення розчину барвника після взаємодії з броматом і відповідним кореагентом. Знебарвлення розраховували за формулою:

$$\frac{A_{\max}^0 - A_{\max}^t}{A_{\max}^0} \cdot 100 \%$$

де $A_{\max}^0$ – оптична густина розчину барвника при максимумі поглинання без бромату й кореагенту; $A_{\max}^t$ – оптична густина розчину барвника при максимумі поглинання після 20 хв контакту із сумішшю бромату й кореагенту.

З результатів, наведених на рис. 2, бачимо, що найбільше знебарвлення реагенту спостерігається у присутності KBr і TEMPO. Надалі дослідження проводили у присутності KBr.

Досліджено вплив концентрації броміду на відсоток знебарвлення розчину барвника.

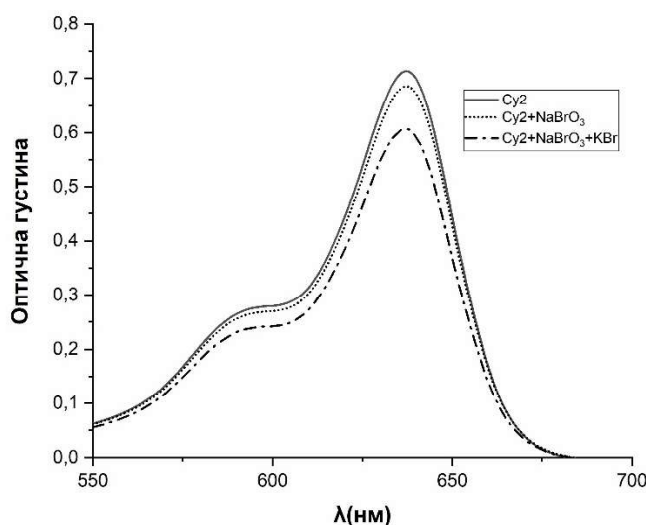


Рис. 1. Спектри поглинання барвника Cy2 за відсутності та у присутності бромату та суміші бромату і броміду. Концентрації: Cy2 = $3 \cdot 10^{-6}$ М; NaBrO₃ = $3 \cdot 10^{-5}$ М, KBr = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М рН=2,0, T=18 °С, час контакту 20 хв

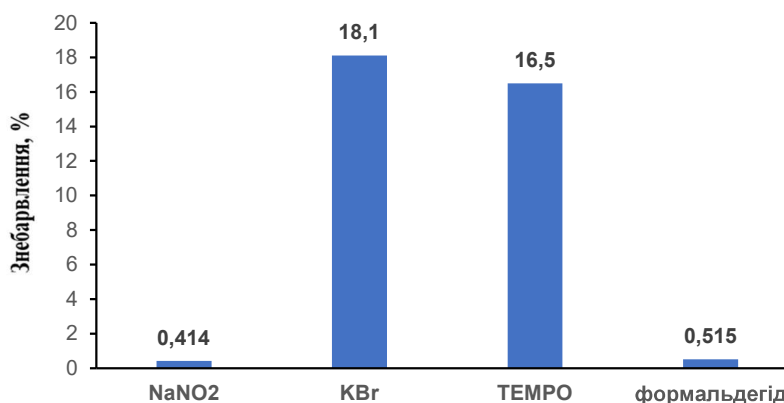


Рис. 2. Знебарвлення розчину барвника Cy2 у присутності бромату залежно від типу кореагента. Концентрації: Cy2 = $3 \cdot 10^{-6}$ М; NaBrO₃ = $3 \cdot 10^{-5}$ М; NaNO₂ = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М; KBr = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М; TEMPO = $1,5 \cdot 10^{-3}$ М; формальдегід = $3 \cdot 10^{-4}$ М; $\lambda_{\max}$ = 637 нм, рН = 2,0; T = 20 °С, час контакту t = 20 хв

З рис. 3. бачимо, що максимальне знебарвлення Cy2 у присутності $6 \cdot 10^{-5}$ М бромату спостерігається за молярного співвідношення $\text{BrO}_3^- : \text{Br}^- = 1 : 50$.

Вивчено вплив кислотності розчину на знебарвлення Cy2 у присутності суміші бромату і броміду. У діапазоні рН 1,5–4 оптична густина розчину Cy2 за відсутності бромату і броміду майже не змінюється й коливається в межах 0,72–0,74. Залежність максимуму поглинання

барвника у присутності бромату і броміду від рН розчину наведено на рис. 4.

Максимальне зменшення оптичної густини розчину барвника у присутності бромату і броміду відбувається в діапазоні рН 1,5–2,0. Надалі вимірювання проводили за рН 2,0.

На рис. 5 наведено кінетику зміни оптичної густини розчину барвника з броматом за відсутності та у присутності KBr.

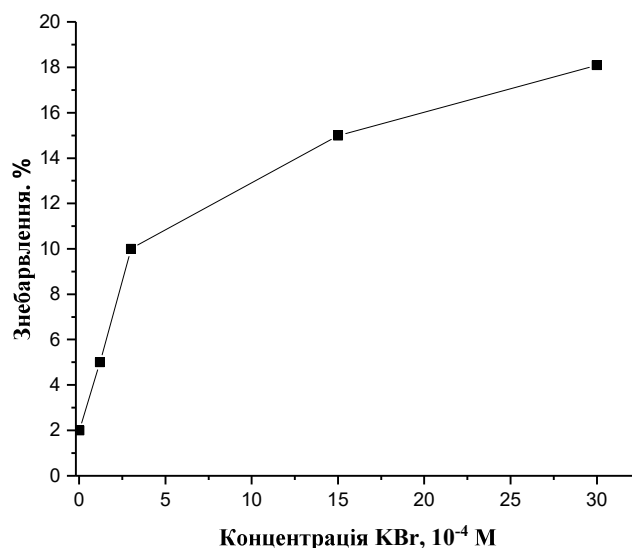


Рис. 3. Залежність оптичної густини при максимумі поглинання розчину барвника Cy2 у присутності бромату від концентрації броміду. $C(\text{Cy2}) = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $C(\text{NaBrO}_3) = 6 \cdot 10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм, pH = 2,0, $T = 16$ °C, час контакту $t = 20$ хв

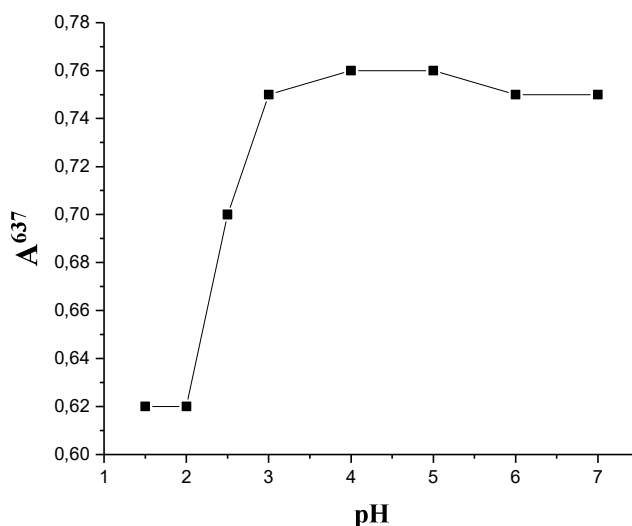


Рис. 4. Залежність оптичної густини розчинів барвника Cy2 при максимумі поглинання у присутності суміші бромату і броміду від pH розчину. Концентрації: $\text{Cy2} = 3 \cdot 10^{-6}$ M, $\text{NaBrO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ M, $\text{KBr} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M, $T = 20$ °C, час контакту $t = 20$ хв

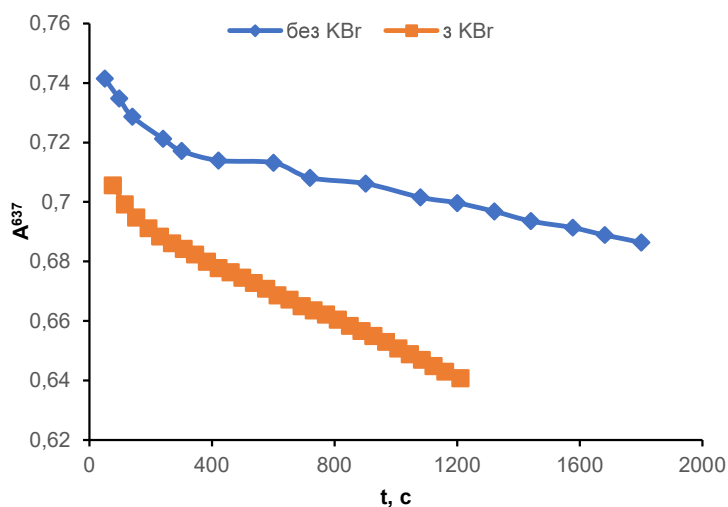


Рис. 5. Зміна оптичної густини барвника Cy2 від часу контакту з броматом за відсутності та у присутності KBr. Концентрації: $\text{Cy2} = 3 \cdot 10^{-6}$ M; $\text{NaBrO}_3 = 3 \cdot 10^{-5}$ M; $\text{KBr} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ M, $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм, pH = 2,0, $T = 18,5$ °C

Бачимо, що у присутності KBr зміна оптичної густини барвника з броматом більша, ніж за його відсутності за однаковий проміжок часу. Отже, окиснення Cu^{2+} у присутності суміші бромату і броміду відбувається активніше.

Порівняно вплив довжини метинових ланцюг досліджених індополікарбоціанінових барвників на зміну оптичної густини їхніх розчинів після контакту із сумішшю $3 \cdot 10^{-5}$ М бромату і $1,5 \cdot 10^{-3}$ М броміду протягом 20 хв. Для індокарбоціаніну ($\text{Cu}1$) знебарвлення практично не спостерігається, що свідчить про його стійкість до дії окисників. Для індодикарбоціаніну ($\text{Cu}2$) та індоотрикарбоціаніну ($\text{Cu}3$), знебарвлення розчинів складає 18 і 15 % відповідно. Схожі результати спостерігалися раніше під час дії нітриту натрію на розчини $\text{Cu}1$ і $\text{Cu}2$ (Shabelko et al., 2024). Надалі дослідження проводили з барвником $\text{Cu}2$.

Досліджено вплив нагрівання розчину на проходження реакції. Нагрівання до 70°C призводить до кращої лінійності градувального графіка і відтворюваності паралельних вимірювань. Зокрема, коефіцієнт кореляції (R^2) для лінійної залежності зміни оптичної густини розчину барвника від концентрації бромату, отриманої за кімнатної температури, становив 0,882, а відтворюваність паралельних вимірювань для середньої точки градувального графіка складала

$RSD = 7,5\%$, $n=3$. Під час попереднього нагрівання суміші до 70°C упродовж 20 хв метрологічні характеристики методики суттєво поліпшилися. Визначення бромату за температури $70\text{--}90^\circ\text{C}$ рекомендовано також іншими авторами (Запорожець та ін., 2009; Michalski et al., 2013; Погребняк та ін., 2021).

Отримано градувальну залежність для спектрофотометричного визначення бромату за реакцією окиснення Cu^{2+} у присутності броміду, що описується рівнянням прямої: $\Delta A^{637} = (0,008 \pm 0,002) + (4,43 \pm 0,03) \cdot C(\text{BrO}_3^-)$, мМ $R^2 = 0,992$; Лінійність графіка міститься в діапазоні від 0,02 до 1,0 мМ бромату (2,6–127,9 мг/л). Нижня межа виявлення (МВ) = 0,01 мМ (3s-критерій), або 1,3 мг/л; нижня межа кількісного визначення: МКВ = 0,038 мМ (10s-критерій), або 5,0 мг/л. Метрологічні характеристики спектрофотометричної методики визначення бромату з барвником $\text{Cu}2$ наведено в табл. 2.

З табл. 2 бачимо, що відносне стандартне відхилення не перевищує похибку спектрофотометричного методу аналізу, $RSD \leq 5\%$ (Skoog et al., 2013).

У табл. 3 наведено порівняння розробленої й описаних у літературі фотометричних методик визначення бромату за реакцією окиснення барвників різних класів.

Таблиця 2

Статистична обробка результатів спектрофотометричного визначення бромату у присутності броміду з барвником $\text{Cu}2$.

Концентрації: $\text{Cu}2 = 3 \cdot 10^{-6}$ М, $\text{KBr} = 3 \cdot 10^{-2}$ М, $\text{NaBrO}_3 = 7,5 \cdot 10^{-4}$ М, pH = 2,0, t = 20 хв T = 70°C , P = 0,95

Розчин, №	C(NaBrO_3), мМ	C _{сер} (NaBrO_3), мМ	Довірчий інтервал $\pm \Delta x$	RSD, %
1	0,79	0,78	0,03	1,41
2	0,77			
3	0,78			

Таблиця 3

Порівняння розробленої методики визначення бромат-іона з індополікарбоціаніновими барвниками та відомими спектрофотометричними методиками

№	Система	МВ, мг/л	Діапазон лінійності ГГ, мг/л	Час аналізу, хв	Література
1	$\text{Cu}2 + \text{KBr} + \text{HCl}$	1,3	2,6–128	25	Ця робота
2	солянокислий 1,2,3-трис(2-діетиламіноетокси)-бензол	60	64–640	5-10	Williams W. J., 1979
3	прометазин, 0,25 М HCl	0,03	0,5–5,0	15	El harti J., et al., 2011
4	N,N-діетиламілін + KBr + H_2SO_4	0,91	2–50	40	Запорожець О. А. та ін., 2009
5	2-бromo-N,N-диметиламілін + KBr + H_2SO_4	0,39	0,5–45	10	Погребняк О. С. та ін., 2021

Розроблена методика мало поступає за своїми характеристикам описаним у літературі спектрофотометричними методиками, відповідає вимогам "зеленої хімії", завдяки використанню малотоксичних речовин. До того ж, детектування оптичної густини розчину відбувається в довгохвильовій ділянці спектра $\lambda_{\text{max}} = 637$ нм) на відміну від описаних у літературі методик, де оптичні густини вимірюються у близькій УФ і короткохвильовій видимій ділянках спектра. У довгохвильовій ділянці спектра вплив інших речовин, присутніх у досліджуваних об'єктах, зокрема біологічних, суттєво менший. Чутливість розробленої методики недостатня для визначення бромату на рівні ГДК у питній воді (10 мкг/л), проте вона може використовуватись для визначення бромату у стічних водах текстильних комбінатів (після перевірки заважаючого впливу компонентів матриці). Для поліпшення чутливості визначення бромату перспективним є дослідження інших похідних індополікарбоціанінових барвників, які активніше взаємодіятимуть з окисниками.

Дискусія і висновки

Порівняння отриманих результатів свідчить, що індодикарбоціаніновий барвник $\text{Cu}2$ є більш перспективним серед досліджених катіонних поліметинових барвників для визначення бромату за реакцією окиснення. У присутності кореагенту броміду оптична густина розчину

індополікарбоціанінового барвника зменшується, пропорційно концентрації бромату в діапазоні концентрацій 0,02–1,0 мМ. Найінтенсивніше окиснення барвника броматом відбувається у присутності KBr (оптимальне мольне співвідношення бромат: бромід має бути не меншим, за 1:50) у діапазоні pH = 1,5–2,0. Довжина метинових ланцюгів впливає на реакційну здатність ціанінового барвника. Зі зростанням довжини метинових ланцюгів реакційна здатність барвника під час дії окисника зростає. Відтворюваність результатів суттєво поліпшується під час нагрівання реакційної суміші до 70°C протягом 20 хв. Отримано градувальні залежності знебарвлення барвника від концентрації бромату. У майбутніх дослідженнях варто дослідити інші похідні індополікарбоціанінових барвників на реакцію окиснення броматом у присутності броміду, а також вплив заважаючих іонів на результати визначення бромату.

Отже, індополікарбоціанінові барвники – перспективні аналітичні регенти для фотометричного визначення окисників, зокрема, бромат-іонів. Розроблена методика спектрофотометричного визначення бромату з індодикарбоціаніновим барвником $\text{Cu}2$ у присутності броміду. Лінійність градувального графіка міститься в межах 0,02–1,0 мМ; нижня межа виявлення бромату (МВ) становить 0,01 мМ (3s-критерій), або 1,3 мг/л; нижня межа

кількісного визначення бромату (МКВ) становить 0,038 мМ (10 σ -критерій), або 5,0 мг/л. Чутливість розробленої методики недостатня для визначення бромату на рівні ГДК у воді (10 мг/л). Для поліпшення чутливості визначення бромату перспективним є дослідження інших похідних індополікарбоціанінових барвників. Методика може використовуватись для аналізу стічних промислових вод текстильних підприємств, де концентрація бромату вища за 5 мг/л і деяких сортів борошна, де допустимий вміст бромату складає 50 мг/кг (Michalski et. al., 2013). Проте попередньо необхідно провести додаткові дослідження щодо впливу компонентів матриці на результати визначення бромату.

Внесок авторів: Андрій Шабелько – методологія, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Катерина Токарева – валідація даних, формальний аналіз; Оксана Тананайко – концептуалізація, формальний аналіз, написання (перегляд і редагування).

Подяки. Автори висловлюють подяку співробітникам відділу кольору і будови органічних сполук Інституту органічної хімії НАН України, зокрема Надії Дерев'яно, за надані для досліджень індополікарбоціанінові барвники, синтезовані під керівництвом д-ра хім. наук, проф., академіка НАН України Олександра Іщенка.

Джерела фінансування. Це дослідження не отримало жодного гранту від жодної фінансової установи в державному, комерційному або некомерційному секторах.

Список використаних джерел

- Бабко, А. К., & П'ятницький, І. В. (1974). *Кількісний аналіз*. Вища школа.
- Запорожець, О. А., Погребняк, О. С., Візір, М. М. (2009). Спектрофотометричне визначення броматів(V) N,N-дітиланіліном. *Методи і об'єкти хімічного аналізу*, 4(1), 48–55. <http://moca.net.ua/09/pdf/04012009-048.pdf>
- Іщенко, О. О. (1991). *Будова та спектрально-люмінесцентні властивості поліметинових барвників*. Наукова думка.
- Мазна, Ю. І., Зуй, О. В., Васильчук, Т. А., & Гончарук, В. В. (2014). Визначення бромат-іонів у водах спектроскопією дифузного відбиття. *Хімія і технологія води*, 36(4), 322–332. http://nbuv.gov.ua/UJRN/KhTV_2014_36_4_5
- Погребняк, О. С., Мінаєв, Б. П., Шевченко, О. П., & Лут, О. А. (2021). Спектрофотометричне визначення броматів 2-бромо-N,N-диметиланіліном. *Питання хімії та хімічної технології*, 2, 104–109. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-104-109>
- El harti, J., Rahali, Y., Benmoussa, A., Ansar, M., Benziane, H., Lamsaouri, J., Idrissi, M. O. B., Draoui, M., Zahidi, A., & Taoufik J. (2011). A simple and rapid method for spectrophotometric determination of bromate in bread. *J. Mater. Environ. Sci.*, 2(1), 71–76. <https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol2/9-JMES-54-2010-harti.pdf>
- Gopika, G. S., Prasad, P. M. H., Lekshmi, A. G., Lekshmypriya, S., Sreesaila, S., Arunima, C., & Pillai, Z. S. (2021). Chemistry of cyanine dyes-A review. *Materials Today: Proceedings*, 46, 3102–3108. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.02.622>
- Ishchenko, A. A., & Syntugina, A. T. (2023). Structure and photosensitizer ability of polymethine dyes in photodynamic therapy: A Review. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 58(6), 373–401. <http://doi.org/10.1007/s11237-023-09754-9>
- Ishchenko, A. A. (1998). Physicochemical aspects of the creation of modern light-sensitive materials based on polymethine dyes (reviews). *Theoretical and Experimental Chemistry*, 34(4), 191–210. <https://doi.org/10.1007/BF02523249>
- Marcelo, G. A., Galhano, J., & Oliveira, E. (2023). Applications of cyanine-nanoparticle systems in science: Health and environmental perspectives. *Dyes and Pigments*, 208, 110756. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110756>
- Mazna, Y. I., Zuy, O. V., Vasylychuk, T. A., & Goncharuk, V. V. (2014). Determination of bromate ions in water by diffuse reflectance spectroscopy. *Chemistry and Technology of Water*, 36(4), 322–332. http://nbuv.gov.ua/UJRN/KhTV_2014_36_4_5 [in Ukrainian].
- Michalski, R., & Łyko, A. (2013). Bromate Determination: State of the Art. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 43(2), 100–122. <http://dx.doi.org/10.1080/10408347.2012.747792>
- Mustroph, H. (2019). Polymethine dyes. *Physical Sciences Reviews*, 5(3). <http://doi:10.1515/psr-2019-0084>
- Pogrebnyak, O. S., Minaev, B. P., Shevchenko, O. P., & Lut, O. A. (2021). Spectrophotometric determination of bromates with 2-bromo-N,N-dimethylaniline. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, 2, 104–109 [in Ukrainian]. <http://dx.doi.org/10.32434/0321-4095-2021-135-2-104-109>
- Shabelko, A. R., Derevyanko, N. A., Ishchenko, A. A., & Tananaiko, O. Y. (2024). Indopolycarbocyanine dyes as perspective analytical reagents for spectrophotometric determination of nitrite by radical nitration. *Spectrochimica Acta A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 321, 124728. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2024.124728>
- Shanmugavel, V., Santhi, K. K., Kurup, A. H., Kalakandan, S., Anandharaj, A., & Rawson, A. (2020). Potassium bromate: effects on bread components, health, environment and method of analysis: a review. *Food Chemistry*, 311. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125964>
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry*, 9th ed. Mary Finch.
- Soham, M., Togati, N., Upendra, S., Debabrata, M. (2013). Stereoselective Nitration of Olefins with tBuONO and TEMPO: Direct Access to Nitroolefins under Metal-free Conditions. *Organic Letters*, 15(13), 3384–3387. <https://doi.org/10.1021/ol401426p>
- Tyutyulkov, N., Fabian, J., Mehlhorn, A., Dietz, F., & Tadjer, A. (1991). *Polymethine dyes – structure and properties*. St Kliment Ohridski University Press. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)90013-B](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)90013-B)
- Williams, W. J. (1979). *Handbook of Anion Determination*, 1st Ed., Elsevier Ltd., Butterworth-Heinemann. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-06303-7>
- World Health Organization (WHO). (1996). *Guidelines for Drinking-Water Quality: Health Criteria & Other Supporting Information*. World Health Organization, 2, 3.
- Zaporozhets, O. A., Pogrebnyak, O. S., & Vizir, M. M. (2009). Spectrophotometric determination of bromates(V) with N,N-diethylaniline. *Methods and objects of chemical analysis*, 4(1), 48–55 [in Ukrainian]. <http://moca.net.ua/09/pdf/04012009-048.pdf>

Отримано редакцією журналу / Received: 02.09.25

Прорецензовано / Received: 29.09.25

Схвалено до друку / Accepted: 02.10.25

Andriy SHABELKO, PhD Student
e-mail: shabelko98@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Kateryna TOKAREVA, Student
e-mail: w.nn.sl.p@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Oksana TANANAİKO, DSc (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0001-5109-3823
e-mail: tananaiko@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

INDOPOLYCARBOCYANINE DYES AS ANALYTICAL REAGENTS FOR THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF BROMATE IONS

B a c k g r o u n d . *Indopolycarbo cyanine dyes are promising analytical reagents widely used in molecular spectroscopy. They are characterized by high molar extinction coefficients, which increase with the extension of the polymethine chain, and high quantum yields. The redox properties of these dyes have attracted significant attention. Upon interaction with oxidizing agents, their spectrophotometric and luminescent properties change markedly, enabling the development of new redox-based methods for detecting various analytes. Bromate ion is among the oxidants that requires strict control at the microquantities level. The aim of this work was to develop a sensitive spectrophotometric method for determining bromate in water using indopolycarbo cyanine dyes as an analytical reagent.*

M e t h o d s . *Spectrophotometric and potentiometric methods were used in the investigation.*

R e s u l t s . *The spectrophotometric characteristics of indopolycarbo cyanine dyes, differing in the length of the methine chain, in the presence of sodium bromate were investigated. A decrease in the optical density of the dye solutions was observed upon interaction with bromate. The most noticeable change in optical density was observed for the indodicarbo cyanine homologue. (Cy2). The optimal pH of the interaction was 1.5–2.0. The presence of coreagent potassium bromide enhanced the rate and intensity of decolorization of Cy2 by sodium bromate. The optimal reaction time was 20 min. Heating of the solution to 70 °C for 20 min helps to improve the reproducibility of the results. A spectrophotometric method for the quantitative determination of bromate was developed using an indodicarbo cyanine dye containing three methine groups.*

C o n c l u s i o n s . *Indopolycarbo cyanine dyes are promising analytical reagents for the spectrophotometric determination of bromate. In the presence of bromate, the optical density of the dye solution decreases, serving as the analytical signal of bromate. The most intensive oxidation of the dye by bromate occurs in the presence of KBr (the optimal molar ratio of bromate: bromide is not lower than 1:50) in the pH range = 1.5–2.0 with heating of the reaction mixture to 70 °C for 20 min. The decrease of the optical density of the dye solution in the presence of a mixture of bromate and bromide occurs most intensively for the indodicarbo cyanine dye. A method for the spectrophotometric determination of bromate with the dye Cy2 in the presence of co-reagent bromide has been developed. The linearity of the calibration graph is observed within the range of bromate ion concentrations of 0.02–1.0 mM, the limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) are 0.01 and 0.038 mM (1,3 and 5,0 mg/l), respectively.*

K e y w o r d s : *spectrophotometry; indopolycarbo cyanine dyes; bromate ion.*

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.