

УДК 543.4:544.6:544.5

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1\(59\).6](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2024.1(59).6)Софія АДРІАНОВА, студ.
e-mail: sofia.adrianova@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

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ТА ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЕОЗИНУ Y ТА АЛІЗАРИНОВОГО ЧЕРВОНОГО C У РОЗЧИНАХ ПІД ЧАС ДІЇ РІЗНИХ ТИПІВ ОКИСНИКІВ

Вступ. Дослідження деградації органічних барвників під дією хімічних і фізичних чинників є важливим для вивчення стійкості фарб на полотнах картин і тканин. Актуальним завданням є вибір оптимальної методики оцінки стабільності барвника у фарбі до дії окисників і мінімального часу його розкладу. Відмінності в хімічній будові обумовлюють різну стійкість барвників під час контакту з окисниками різного типу. Досліджувалися барвники еозин Y (EOS Y) і алізариновий червоний C (ARS), що входять до складу художніх фарб і фарб для тканин, і є представниками ксантенового та антрахінонового типу. Мета – дослідження спектрофотометричних і вольтамперометричних характеристик водних розчинів EOS Y та ARS після їхнього хімічного та фотохімічного окиснення, оцінювання ступеня їх розкладу та порівняння отриманих результатів.

Методи. Використано методи спектрофотометрії, циклічної вольтамперометрії; фотохімічне окиснення барвників проводили під дією сонячного світла.

Результати. На основі спектрофотометричних вимірювань отримано залежності ступеня розкладу EOS Y та ARS від часу контакту барвника з реактивом Фентона. За перші дві хвилини реакції EOS Y розкладається на 87 %, за 30 хв відбувається розклад 90 % барвника. За перші 2 хв ARS розкладається на 25 %, а за 30 хв – на 70 %. Отримано циклічні вольтамперограми розчинів EOS Y та ARS на вуглецевому електроді. Електрохімічне окиснення EOS Y відбувається необоротно в одну стадію в кислому й нейтральному середовищах. ARS окиснюється оборотно за першою і необоротно за другою стадіями в кислому середовищі за pH 2–3. Дисоційована форма ARS за pH > 4 окиснюється при менших потенціалах, ніж його молекулярна форма. Порівняння спектрів поглинання розчинів барвників після електрохімічного та хімічного окиснення свідчить про подібність продуктів окиснення EOS Y, отриманих вольтамперометричним і хімічним методами. Продукти хімічного та електрохімічного окиснення ARS відрізняються. Отримано градувальні графіки для визначення концентрацій барвників у розчинах після їхнього окиснення реактивом Фентона та вольтамперометричним методом. Зміна спектрів поглинання розчинів EOS Y та ARS, що перебували на денному світлі, корелює зі зміною спектрів поглинання відповідних барвників під час хімічного окиснення реактивом Фентона. Ступінь розкладу барвників під впливом фотохімічних реакцій менша. Під дією сонячного світла EOS Y найбільш інтенсивно розкладається протягом першого дня опромінення (ступінь розкладу 56,4 %). За 36 днів контакту з денним світлом барвник розкладається на 93 %. На відміну від нього антрахіноновий барвник ARS розкладається лише на 10 %, що свідчить про його вищу фотостабільність.

Висновки. Спектрофотометричним методом показано, що ксантеновий барвник EOS Y ефективніше окиснюється хімічним методом із реактивом Фентона порівняно з антрахіноновим барвником ARS: за 30 хв реакції ступінь розкладу барвників становить 90 та 70 % відповідно. Під час фотохімічного окиснення барвників різниця між ступенями розкладу EOS Y та ARS за 36 днів контакту з денним світлом становить 93 та 10 % відповідно. Методом циклічної вольтамперометрії встановлено, що обидва барвники окиснюються на поверхні вуглецевого електрода. У кислому середовищі EOS Y окиснюється в одну, а ARS – у дві стадії. Розроблено методики визначення концентрацій барвників після їхнього окиснення реактивом Фентона та вольтамперометричним методом. Для обох барвників хімічний метод із використанням спектрофотометричного детектування чутливіший порівняно з вольтамперометричним ($LOD = n \cdot 10^{-6}$ та $n \cdot 10^{-5}$ моль/л відповідно). Спектрофотометрична методика визначення ступеня розкладу антрахінонового барвника з використанням реактива Фентона може використовуватись у подальшому для передбачення деградації барвника такого типу під дією сонячного світла.

Ключові слова: хімічне окиснення, фотохімічне окиснення, спектрофотометрія, вольтамперометрія, еозин Y, алізариновий червоний C.

Вступ

Аналітичні методи широко використовуються у сфері консервації та реставрації об'єктів культурної спадщини, особливо в пігментному аналізі фарб на різних поверхнях (Molari et al., 2020). Це актуальне завдання, оскільки залежно від хімічної будови вони можуть по-різному реагувати на процес консервації, а це, у свою чергу, може вплинути на збереження чи зміну кольору витвору мистецтва. Тому дослідження характеристик пігментів і барвників, що є складовими фарб, є важливим завданням.

Дослідження деградації барвника з часом дає можливість визначити ступінь його розкладу і, відповідно, оцінити час, протягом якого барвник піддавався дії окисників. Відмінності в хімічній будові обумовлюють різну стабільність барвників до дії окисників. Порівняння різних методів окиснення та умов їхнього застосування важливо для вибору оптимального методу дослідження деградації барвника певного типу. Серед барвників, що широко застосовуються у фарбах для картин і текстилю, можна

виділити представників ксантенового та антрахінонового типів (Sabatini et al., 2020; Ramavandi et al., 2019).

Еозин Y (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеїн) (EOS Y) – ксантеновий барвник, бромопохідний флуоресцеїну, водорозчинний і розчинний в етанолі. Етанольний розчин EOS Y має більш яскраво-червоний колір, ніж водний. За рахунок осадження водорозчинного EOS Y з іонами металів, можна отримати нерозчинні у воді пігменти. Залежно від природи металу можна варіювати колір фарби від рожевого до червоного. Починаючи з XIX-го ст., художники активно використовували EOS Y у своїх фарбах. Однак унаслідок здатності EOS Y до швидкої деградації під дією світла, виникла проблема, пов'язана з ідентифікацією вказаного барвника у картинах (Álvarez-Martín et al., 2017). У водних розчинах у слабкокислому і нейтральному середовищах EOS Y має максимум поглинання за $\lambda = 516\text{--}520$ нм (Kathiravan et al., 2008). Логарифми констант дисоціації EOS Y становлять $pK_{a1}=2,0$ і $pK_{a2}=3,8$ (Batistela et al., 2011).

© Адріанова Софія, Тананайко Оксана, 2024

Алізариновий червоний С (натрієва сіль 9,10-дигідро-3,4-дигідрокси-9,10-діоксо-2-антраценсульфокислоти) (ARS) – антрахіноновий барвник, розчинний у воді та етанолі. У давнину природні антрахінони використовувалися як компоненти у фарбах для тканин, манускриптів, картин. Водорозчинний ARS, що був синтезований у 1871 р., замінив водонерозчинний алізарин, який добували з коренів Марени фарбувальної, і розширив межі його застосування. Натепер ARS використовують в аналітичній практиці як рН-індикатор і як реагент для визначення іонів металів, наприклад, кальцію та алюмінію (Legan et al., 2016). Колір розчину ARS поступово змінюється від блідо-жовтого ($\lambda_{\max}=425$ нм, рН=2,0) до жовто-оранжевого (рН=5,0), а потім до червоного ($\lambda_{\max}=510$ нм, рН>10,0), що відповідає одно-, дво- і трикратно дисоційованим протолітичним формам барвника. За рН < 2,0 переважає молекулярна форма (Olivier et al., 2022; Niazi et al., 2006).

Загальна класифікація методів деградації органічних сполук включає в себе хімічні, фізичні та біологічні методи (Al-Sakkaf et al., 2020). Хімічні методи: озонування, застосування реактиву Фентона, фотокаталітичні реакції.

Серед хімічних методів окиснення найбільш перспективним є метод з використанням реакції Фентона. Це пов'язано з високою швидкістю окиснення органічних сполук і низькою токсичністю компонентів реакції. Реактив Фентона – розчин пероксиду водню та солі Fe^{2+} . Активні компоненти реакції, такі як гідроксильний радикал ($\cdot\text{OH}$), що утворюються в ході взаємодії компонентів реакційної суміші, можуть швидко окиснювати та розкладати органічні сполуки (Zhang et al., 2023). Окрім рН на ефективність окиснення барвників реактивом Фентона також впливають концентрації самого барвника та складових реактиву (Hossain et al., 2016). За окисненням барвника можна легко стежити спектрофотометрично.

Електрохімічні методи, зокрема вольтамперометрія, ідеально підходять для in-situ генерації окисників, зокрема, гідроксильних радикалів ($\cdot\text{OH}$), завдяки простій експериментальній установці та відносно невисокій вартості обладнання. На поверхні електродів барвники можуть окиснюватись безпосередньо у процесі перенесення електронів на аноді або частіше за рахунок непрямого окиснення через утворення активних радикалів або ініціювання процесу Фентона, який, у свою чергу, окиснює ці барвники до біорозкладних продуктів, неорганічних іонів і CO_2 . Однак схильність анодних матеріалів до корозії або значної пасивації обмежує електрохімічні методи у використанні (Sarfo et al., 2023). Циклічна вольтамперометрія (ЦВА) є важливим аналітичним методом, що використовується для аналізу електроактивних молекул. Форма і положення максимумів струмів окиснення-відновлення на ЦВА може надати необхідну інформацію про механізм і кінетику реакції, а також у деяких випадках ідентифікацію побічних і кінцевих продуктів електрохімічних реакцій (Shamsuzzaman et al., 2013).

Фотодеградація. Барвники можуть взаємодіяти зі світлом різними способами. Після поглинання молекулою фотона і переходу у збуджений стан, вона може втратити надлишок енергії. Ця втрата відбувається за різними механізмами. До них належать фізичні процеси, які викликають релаксацію молекули на основний стан, а також фотохімічні реакції, що призводять до деградації молекули й утворення нових продуктів. Розрізняють два основних класи фотохімічних реакцій залежно від молекули, що поглинає фотон: прямі і непрямі (Groeneveld et al., 2022). Для отримання даних про кінетику або характеристики продуктів фотохімічного розкладу органічних барвників перспективними є методи спектрофотометрії та

люмінесценції. Хімічний, вольтамперометричний і фотохімічний методи окиснення є перспективними для дослідження деградації барвників різного типу в розчинах.

Мета – дослідження спектрофотометричних і вольтамперометричних характеристик водних розчинів EOS Y та ARS після їх хімічного та фотохімічного окиснення, оцінки ступеня їх розкладу та порівняння отриманих результатів.

Методи

Для проведення досліджень було використано водні розчини барвників еозину Y (EOS Y), та алізаринового червоного С (ARS) (Merck, Німеччина) концентрації $1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, які отримували з наважок, що зважувалися на аналітичних вагах. Наважки кількісно переносили в колби на 100 мл і доводили дистильованою водою до мітки. Вихідні розчини зберігалися у темному місці. Розчини меншої концентрації отримували шляхом розбавлення вихідних розчинів водою в день проведення експерименту.

Усі інші реактиви були кваліфікації "хч". Кислотність розчинів встановлювали за допомогою $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчинів HNO_3 , H_2SO_4 та NaOH і контролювали лабораторним рН-метром рН-150 МИ.

Спектри поглинання розчинів барвників записували на спектрофотометрі Shimadzu UV-VIS 2401 PC (Японія) в УФ і видимій діапазонах із використанням кварцових кювет з товщиною шару 1,0 см, розчин порівняння – вода. Вольтамперометричні вимірювання проводили з використанням портативного потенціостату PalmSens EmStat2 (Нідерланди): діапазон потенціалів: (–2,000 В) – (+2,000 В); роздільна здатність – 1 мВ; точність $\leq 0,2$ %; діапазон струму: 1 нА – 10 мА; роздільна здатність – 1 нА; точність $\leq 0,2$ %. Використовували триелектродну комірку на основі друкованого планарного вуглецевого електрода OrionHT (Іспанія), що складалася з робочого плівкового вуглецевого електрода, діаметром 5,0 мм, хлорид-срібного електрода порівняння і вуглецевого допоміжного електрода, нанесених на полімерну основу. Перед початком вимірювання електрода промивали $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчином нітратної кислоти та бідистильованою водою. Для отримання циклічних вольтамперограм розчинів барвників 0,05 мл дослідженого розчину, що містив $5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л калій нітрату, за допомогою мікропіпетки з автоматичним дозатором наносили на поверхню електродів. Проводили сканування потенціалів у діапазоні –1,2 – +1,2 В зі швидкістю 0,1 В/с. Фотохімічне окиснення проводили за умов, наближених до умов виставкових залів музеїв, із використанням свіже отриманих розчинів EOS Y та ARS з концентрацією $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=3,5. Для цього щільно закриті скляні колби з розчинами барвників тримали на денному світлі на підвіконні в лабораторії протягом 36 днів. Періодично записували спектри поглинання досліджених розчинів в УФ і видимому діапазонах спектру. Температура в лабораторії коливалася в межах 18–20 °С.

Ступінь розкладу барвників розраховували, використовуючи початкову й залишкову концентрації відповідного барвника в розчині до та після окиснення. Залишкову концентрацію визначали за градувальними графіками, отриманими методом спектрофотометрії.

Розрахунок ступеня розкладу барвника проводили за формулою:

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

де C_R^0 – початкова концентрація барвника, моль/л; C_R^t – концентрація барвника після певного часу контакту (t) із реактивом Фентона, моль/л.

Результати

Окиснення барвників реактивом Фентона. Спектри поглинання EOS Y у присутності реактиву Фентона наведено на рис. 1а. Після контакту з реактивом форма спектру барвника не змінюється, проте спостерігається суттєве зменшення максимуму поглинання при 518 нм. Зменшення оптичної густини залежить від молярного співвідношення $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}(\text{II})$. Залежність зміни оптичної густини EOS Y у максимумі поглинання від співвідношення концентрацій компонентів реактиву Фентона ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}}$) наведена на рис. 16.

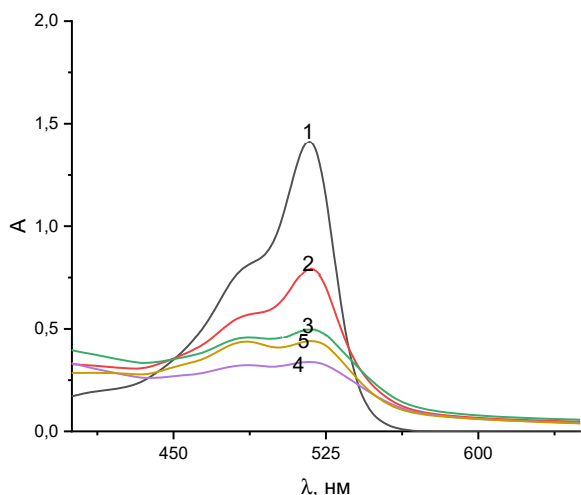


Рис. 1а. Спектри поглинання водних розчинів EOS Y (1) і у присутності реактиву Фентона (2–5) з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{EOS Y}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0$ моль/л (2), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (5). pH=3,5. Час контакту: 15 хв

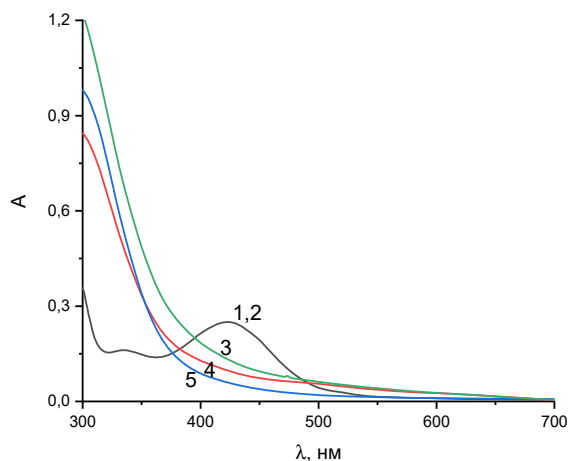


Рис. 2а. Спектри поглинання водних розчинів ARS (1) і у присутності реактиву Фентона (2–5) з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{ARS}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=0$ моль/л (2), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (3), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (4), $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (5). pH=3,5. Час контакту: 15 хв

Згідно з даними на рис. 16 і 26 найбільша зміна оптичної густини в максимумі поглинання досліджених барвників спостерігається для молярного співвідношення $C_{\text{H}_2\text{O}_2}:C_{\text{Fe}}=10:1$, що збігається з наведеними в літературі даними (Zheng et al., 2007). Для найбільш ефективного окиснення EOS Y та ARS були обрані такі концентрації компонентів реактиву Фентона: $C_{\text{H}_2\text{O}_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л,

Спектри поглинання водних розчинів ARS після контакту з реактивом Фентона за різних молярних співвідношень $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Fe}(\text{II})$ наведено на рис. 2а. Спостерігається зникнення максимуму поглинання барвника за 423 нм і суттєве зростання поглинання в УФ-області спектру. На основі отриманих результатів побудовано залежність зміни оптичної густини ARS у максимумі поглинання від молярного співвідношення компонентів реактиву Фентона ($C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}}$) (рис. 26).

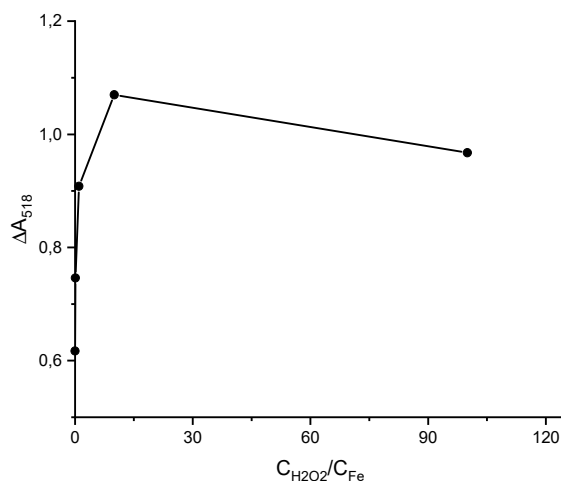


Рис. 16. Залежність $\Delta A_{518}=f(C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}})$ для водних розчинів EOS Y з реактивом Фентона з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{EOS Y}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=3,5

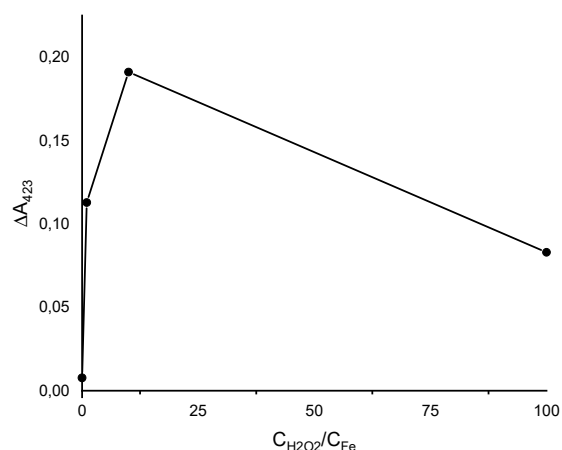


Рис. 26. Залежність $\Delta A_{423}=f(C_{\text{H}_2\text{O}_2}/C_{\text{Fe}})$ для водних розчинів ARS із реактивом Фентона з різною концентрацією перексиду водню. $C_{\text{ARS}}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, pH=3,5

$C_{\text{Fe(II)}}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Молярне співвідношення барвник: $\text{Fe}(\text{II})$: $\text{H}_2\text{O}_2=1:10:100$.

Реакцію проводили у слабкокислому середовищі при pH=3,5 за якого за 30 хв досягався максимальний ступінь розкладу обох барвників. Отримано залежності ступеню розкладу EOS Y (рис. 3а) та ARS (рис. 3б) від часу контакту барвників з реактивом Фентона.

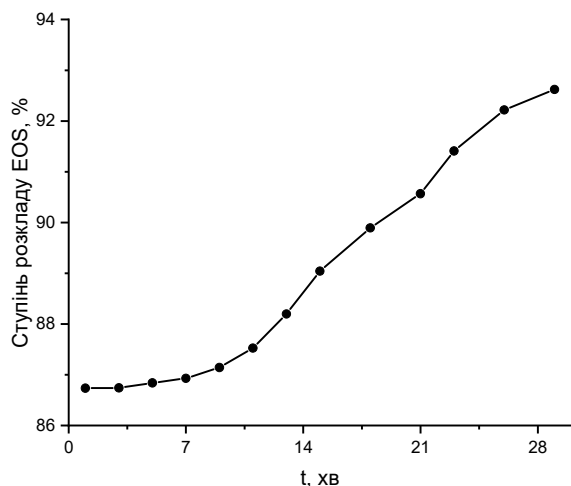


Рис. 3а. Залежність ступеня розкладу EOS Y від часу контакту барвника з реактивом Фентона. $C_{0(EOS Y)} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Fe} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda = 518$ нм, pH=3,5

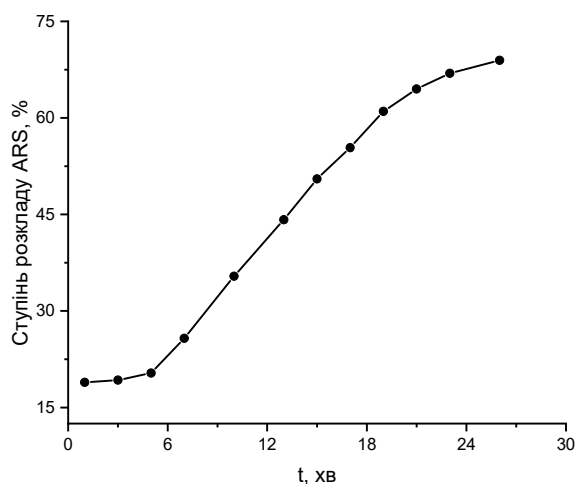


Рис. 3б. Залежність ступеню розкладу ARS від часу його контакту з реактивом Фентона. $C_{0(ARS)} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Fe} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda = 423$ нм, pH=3,5

Як бачимо з рис. 3а, EOS Y розкладається на 87 % за перші дві хвилини, а за 30 хв відбувається розклад дослідженого барвника більше, ніж на 90 %. Швидкість розкладу ARS реактивом Фентона суттєво нижча. Згідно з даними на рис. 3б у перші кілька хвилин барвник розкладається на 25 %, а за 30 хв ступінь його розкладу

сягає 70 %. Отже, антрахіноновий барвник ARS, є стійкішим до дії реактива Фентона, порівняно з ксантеновим EOS Y. Порівняно відтворюваність результатів розрахунку ступенів розкладу досліджених барвників із використанням реактиву Фентона. Отримані результати наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Статистична обробка паралельних результатів визначення ступенів розкладу EOS Y та ARS після взаємодії з реактивом Фентона. $C_{\text{барвник}} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{Fe} = 5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{H_2O_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. $\lambda_{EOS Y} = 518$ нм, $\lambda_{ARS} = 423$ нм, pH=3,5. Час контакту: 15 хв. n=3; P=0,95

Барвник	Ступінь розкладу, %	Ступінь розкладу (сеп), %	s, %	s _r , %	Δ, %
EOS Y	79,6	78,4	1,06	1,36	2,64
	77,8				
	77,7				
ARS	52,8	51,5	1,46	2,84	3,63
	49,9				
	51,7				

Примітка: Δ, % – відносна похибка результату

Як бачимо з результатів, відтворюваність методики є задовільною. Відносна похибка не перевищує похибку методу спектрофотометрії ($\leq 5\%$) (Skoog et al., 2013). Отже, реактив Фентона може використовуватися для вивчення розкладу барвників ксантенового та антрахінонового класу.

Електрохімічне окиснення барвників. Отримано циклічні вольтамперограми (ЦВА) розчинів EOS Y та ARS за різних pH їхніх водних розчинів (рис. 4,5). Згідно із ЦВА EOS Y на рис. 4а на анодній ділянці струму спостерігається поява максимуму за $E = 0,72$ В. Максимуму струму відновлення в цій ділянці потенціалів не спостерігається. Отримані результати свідчать, що окиснення EOS Y на вуглецевому електроді є необоротним. Зі збільшенням pH від 1,0 до 6,0 потенціал максимуму анодного струму зменшується (рис. 4б), а за $pH \geq 6$ залишається незмінним. Це свідчить, що окиснення EOS Y у кислому і слабкокислому середовищі відбувається з виділенням протонів. За $pH > 6$ у розчині превалює повністю дисоційована форма EOS Y ($pK_{a2} = 3,8$), яка окиснюється на електроді при меншому потенціалі.

На рис. 5а наведені ЦВА водних розчинів ARS за різних pH. За $pH = 1,0$ спостерігаються максимуми струмів відновлення й окиснення при $E = -0,43$ В і $-0,37$ В відповідно, а також другий максимум на анодній ділянці

струму за $E = 0,65$ В. Потенціали максимуму катодного й анодного струму за $E = -0,43$ В і $-0,37$ В зсуваються в бік менших значень зі збільшенням pH до 2, за подальшого зростання pH максимуми зникають. Потенціал другого максимуму на анодній ділянці вольтамперограми за $E = 0,65$ В також зсувається в бік менших значень зі збільшенням pH розчину до 4,0, а за подальшого зростання pH він не змінюється (рис. 5б).

Можна зробити висновок, що електрохімічне окиснення ARS у кислому середовищі ($pH = 1-2$) на поверхні вуглецевого електроду відбувається за двома стадіями. Перша стадія є оборотною, оскільки на циклічній вольтамперограмі спостерігаються два максимуми на анодній і катодній ділянці струму, різниця між якими становить 0,06 В (Wang, 2006). Друга стадія – необоротна. Окиснення ARS у кислому середовищі відбувається з виділенням протонів, як і для EOS Y. Із переходом до слабкокислого та нейтрального середовищ механізм окиснення змінюється. За $pH \geq 4,0$ на циклічній вольтамперограмі спостерігається лише один необоротний максимум на анодній ділянці струму за $E = 0,35$ В, потенціал якого не залежить від pH розчину. Окиснення двократно дисоційованої форми ARS ($pK_{a2} = 5,5$) відбувається в одну стадію, на відміну від молекулярної і однократно дисоційованої форм.

Записано спектри поглинання EOS Y та ARS до та після їхнього окиснення на вуглецевому електроді (10 сканувань потенціалів). На рис. 6а наведені спек-

три поглинання розчинів EOS Y до та після вольтамперометричного окиснення, і після контакту з реактивом Фентона.

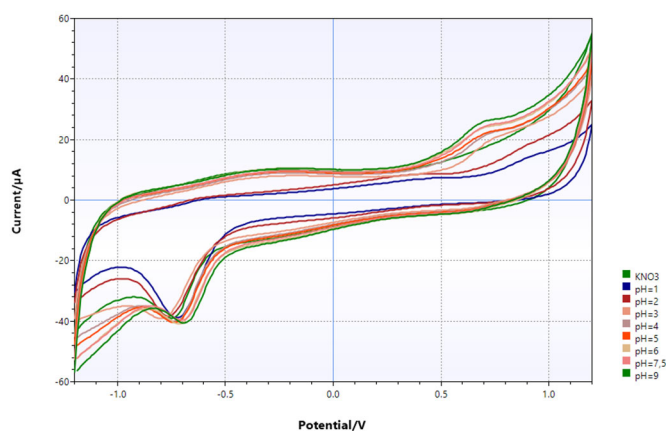


Рис. 4а. Циклічні вольтамперограми водних розчинів EOS Y за різних рН. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Швидкість сканування: 0,1 В/с

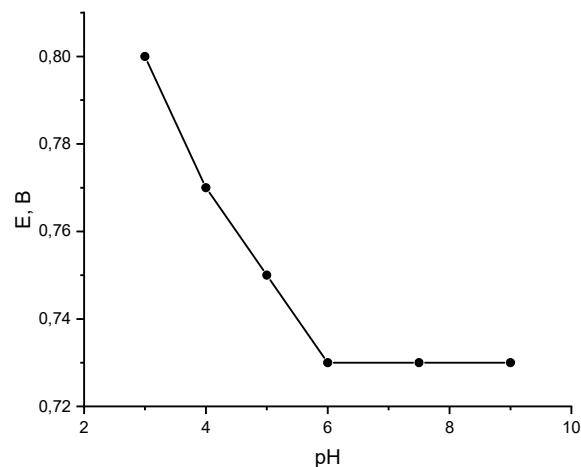


Рис. 4б. Залежність потенціалу максимуму струму окиснення EOS Y від рН розчину. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

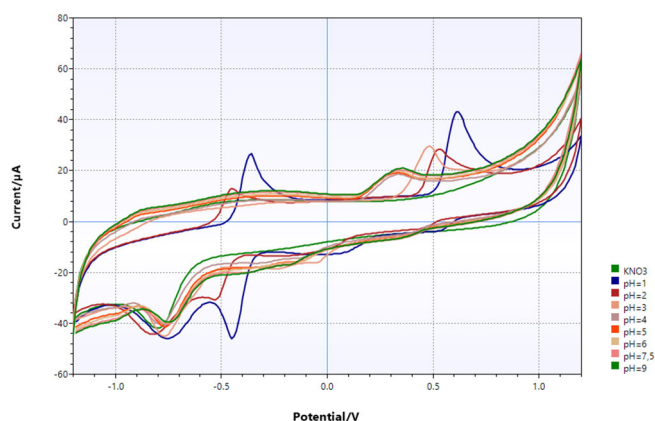


Рис. 5а. Циклічні вольтамперограми водних розчинів ARS за різних рН. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{ARS}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Швидкість сканування: 0,1 В/с

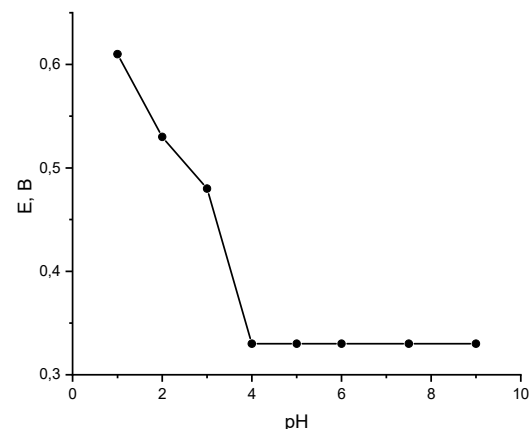


Рис. 5б. Залежність потенціалу максимуму струму окиснення ARS від рН розчину. $C_{KNO_3}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л

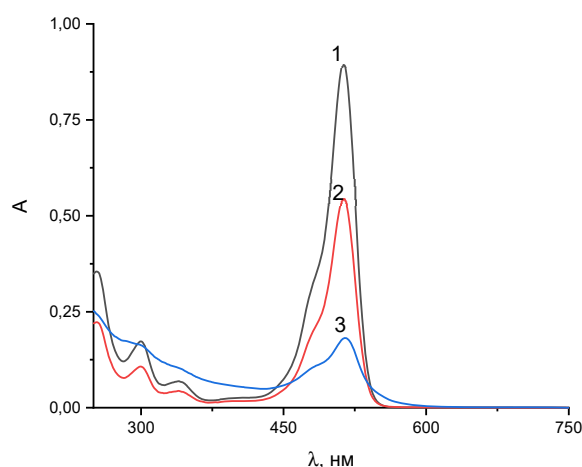


Рис. 6а. Спектри поглинання розчинів EOS Y до (1) і після (2) вольтамперометричного окиснення, а також після контакту з реактивом Фентона (3). $C_{EOS Y}=5,0 \cdot 10^{-6}$ моль/л, $C_{H_2O_2}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{Fe(II)}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, рН=3,5. Час контакту EOS Y з реактивом Фентона: 15 хв. Кількість сканів: 10

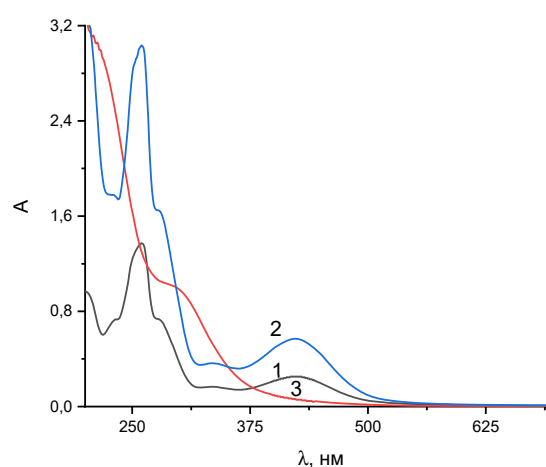


Рис. 6б. Спектри поглинання розчинів ARS до (1) і після (2) вольтамперометричного окиснення, а також після контакту з реактивом Фентона (3). $C_{ARS}=5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{H_2O_2}=5,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $C_{Fe(II)}=5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л, рН=3,5. Час контакту ARS із реактивом Фентона: 15 хв. Кількість сканів: 10

Згідно з рис. 6а після електрохімічного й хімічного окиснення EOS Y реактивом Фентона форма спектрів практично не змінюється порівняно з початковим спектром барвника, спостерігається лише зменшення оптичної густини в максимумі поглинання барвника. Це може свідчити про подібність продуктів окиснення EOS Y, отриманих вольтамперометричним і хімічним методами.

На рис. 6б наведені спектри поглинання розчинів ARS до та після вольтамперометричного окиснення, а також після контакту з реактивом Фентона. Згідно з рис. 6б після електрохімічного окиснення форма спектру поглинання ARS у близькій УФ і видимій ділянці не змінюється, а інтенсивність світлопоглинання за $\lambda = 423$ і 260 нм навіть дещо зростає порівняно з вихідним розчином барвника. Спостерігається збільшення смуги в УФ-області ($\lambda < 200$ нм), що може відповідати утворенню окисненої форми барвника, і поява невеликого плеча при $\lambda = 535$ нм. Останнє може пов'язуватись з утворенням двічі дисоційованої форми ARS. Під час хімічного окиснення ARS оптична густина розчинів за $\lambda = 423$ нм і $\lambda = 260$ нм суттєво зменшується. У ділянці УФ ($\lambda < 200$ нм) з'являється нова смуга поглинання продукту деградації барвника. Отже, продукти електрохімічного та хімічного окиснення ARS відрізняються.

Характеристики градувальних залежностей, отриманих під час окиснення різних концентрацій EOS Y та ARS хімічним із реактивом Фентона та вольтамперометричним методами, наведено в табл. 2. Під час хімічного окиснення детектування проводили спектрофотометрично,

при електрохімічному – методом циклічної вольтамперометрії (ЦВА).

Для обох барвників хімічний метод із використанням спектрофотометричного детектування є чутливішим, межа виявлення складає $n \cdot 10^{-6}$ моль/л. Метод циклічної вольтамперометрії може також використовуватись для визначення відновленої форми обох барвників за струмом окиснення за їхнього вмісту на рівні $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-3}$ моль/л, метод є чутливішим до ARS ($LOD = 3,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л), ніж до EOS Y ($LOD = 2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Фотохімічне окиснення барвників. Спектри поглинання розчинів EOS Y та ARS ($pH=3,5$), що піддавалися впливу денного світла, наведені на рис. 7.

На спектрах поглинання EOS Y чітко видно зменшення максимуму поглинання зі збільшенням часу контакту барвника зі світлом (рис. 7а). На спектрах поглинання ARS зміни суттєво менші. За 21 день контакту з сонячним світлом спостерігається зменшення максимумів при 423 нм та 340 нм і поява нової невеликої смуги в довгохвильовій ділянці при 575 нм. Ступені розкладу барвників залежно від часу опромінення сонячним світлом наведені в табл. 3.

Найбільш інтенсивно EOS Y розкладається протягом першого дня опромінення (ступінь розкладу 56 %). За 36 днів перебування на денному світлі барвник розкладається на 93 %. На відміну від нього антрахіноновий барвник ARS розкладається лише на 10 %, що свідчить про його вищу фотостабільність.

Таблиця 2

Характеристика градувальних залежностей для визначення концентрації відновленої форми барвників EOS Y та ARS спектрофотометричним (хімічне окиснення з реактивом Фентона) і ЦВА (електрохімічне окиснення) методами. Час хімічного окиснення 15 хв

Параметр \ Окиснення	EOS Y		ARS	
	Хімічне	ЦВА	Хімічне	ЦВА
LOD, моль/л	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-5}$
LOQ, моль/л	$4,6 \cdot 10^{-6}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
pH_{opt}	3,5	6,0	3,5	3,5
Лінійний діапазон, моль/л	$(1,4-50,0) \cdot 10^{-6}$	$(2,4-50,0) \cdot 10^{-4}$	$(0,5-10,0) \cdot 10^{-5}$	$(1,0-50,0) \cdot 10^{-4}$

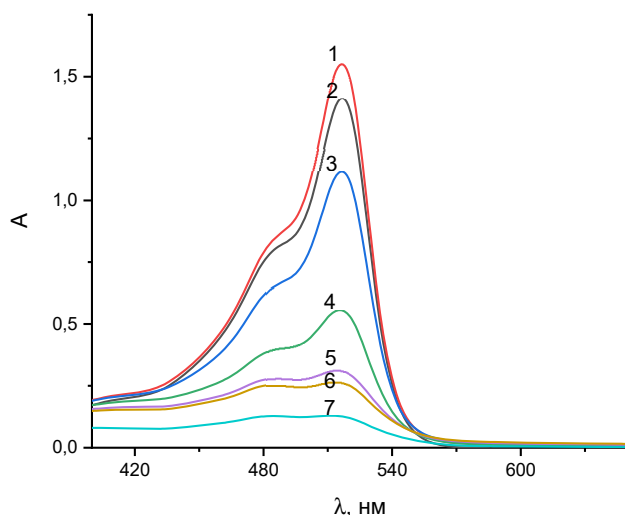


Рис. 7а. Спектри поглинання водного розчину EOS Y до (1) і після опромінення сонячним світлом через N днів: 1(2), 3(3), 8(4), 15(5), 21(6), 36(7). $C_{EOS Y} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $pH=3,5$

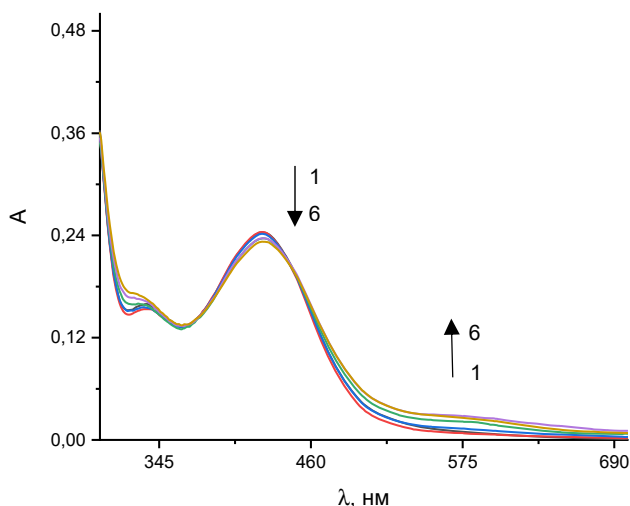


Рис. 7б. Спектри поглинання водного розчину ARS до (1) і після опромінення сонячним світлом через N днів: 1(2), 3(3), 8(4), 15(5), 21(6). $C_{ARS} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $pH=3,5$

Таблиця 3

Ступінь розкладу EOS Y та ARS від часу опромінення сонячним світлом.
Початкова концентрація барвника $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, pH = 3,5

Кількість днів	Ступінь розкладу, %	Кількість днів	Ступінь розкладу, %
EOS Y		ARS	
1	56,4	1	5,2
3	60,2	3	6,1
8	68,7	8	8,1
15	84,9	15	8,2
21	91,9	21	9,6
36	93,2	36	10,0

Дискусія і висновки

Порівняння отриманих результатів свідчить, що стійкість до хімічного та фотохімічного окиснення барвників збільшується від ксантенового (EOS Y) до антрахінонового (ARS). Для обох досліджених барвників більш ефективним є окиснення хімічним методом з реактивом Фентона. За оптимальних умов проведення реакції (молярне співвідношення компонентів $\text{Fe(II)} : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 10$; pH=3,5) через 15 хв ступінь розкладу EOS Y у 1,5 рази більший, ніж ARS (78,4 і 51,5 % відповідно). Отримано градувальні залежності для визначення концентрації відновленої форми барвника. Мінімальну кількість барвника, яку можна зафіксувати спектрофотометричним методом через 15 хв його окиснення реактивом Фентона, складає $1,0 \cdot 10^{-6}$ і $2,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л для EOS Y і ARS відповідно. Нижча чутливість відносно до ARS пояснюється меншим молярним коефіцієнтом поглинання антрахінонового барвника порівняно з ксантеновим EOS Y.

Електрохімічне окиснення барвників досліджувалося методом циклічної вольтамперометрії. У кислому середовищі (pH = 1–2) барвники окиснюються з виділенням протонів, що може пов'язуватись із дисоціацією відповідної протолітичної форми барвника. Для EOS Y на циклічній вольтамперограмі фіксується один необоротний максимум струму окиснення ($E = 0,72$ В), а для ARS – простежується два максимуми струму окиснення ($E_1 = -0,37$ В, $E_2 = 0,65$ В), причому один з них (E_1) – оборотний. Отже, у кислому середовищі EOS Y окиснюється в одну, а ARS – у дві стадії. У нейтральному (EOS Y), або слабкокислому і нейтральному (ARS) середовищах барвники окиснюються необоротно в одну стадію (анодний струм ARS за $E = -0,37$ В зникає). Двократно дисоційована форма ARS за pH > 4 окиснюється в одну стадію при менших потенціалах, на відміну від молекулярної й однократно дисоційованої форм. Порівняння спектрів поглинання розчинів барвників після електрохімічного та хімічного окиснення свідчить про подібність продуктів окиснення EOS Y, отриманих вольтамперометричним і хімічним методами. Продукти хімічного та електрохімічного окиснення ARS відрізняються.

Під час фотохімічного окиснення барвників ступені розкладу EOS Y та ARS за 36 днів контакту з денним світлом становлять 93 % і 10 % відповідно.

Для обох барвників хімічний метод із використанням спектрофотометричного детектування чутливіший порівняно з вольтамперометричним ($\text{LOD} = n \cdot 10^{-6}$ та $n \cdot 10^{-5}$ моль/л відповідно). Спектрофотометрична методика визначення ступеня розкладу антрахінонового барвника з використанням реактива Фентона може в подальшому використовуватись для прогнозування деградації барвника такого класу під дією сонячного світла.

Внесок авторів: Софія Адріанова – отримання експериментальних даних, валідація даних, формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Оксана Тананайко – концептуалізація, методологія, написання (перегляд, редагування).

Список використаних джерел

- Al-Sakkaf, B., Nasreen, S., & Ejaz, N. (2020). Degradation Pattern of Textile Effluent by Using Bio and Sono Chemical Reactor. *Journal of Chemistry*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8965627>
- Álvarez-Martín, A., Trashin, S., Cuykx, M., Covaci, A., De Wael, K., & Janssens, K. (2017). Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y in oxic and anoxic conditions. *Dyes and Pigments*, 145, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.031>
- Batistela, V., Pellosi, D., Souza, F., Costa, W., Santin, S., Souza, V., Caetano, W., De Oliveira, H., Scarminio, I., & Hioka, N. (2011). pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 79, 889–897. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.027>
- Groeneveld, I., Kanelli, M., Ariese, F., & Bommel, M. R. (2022). Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dyes and Pigments*, 210, 110999. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999>
- Hossain, A., Rayhan, A., Raihan, Md., Nargis, A., Ismail, I., Habib, A., & Mahmood, A. (2016). Kinetics of Degradation of Eosin Y by One of the Advanced Oxidation Processes (AOPs)–Fenton's Process. *American J. of Analytical Chemistry*, 7(12), 863–879. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.712074>
- Kathiravan, A., Anbazhagan, V., Asha Jhonsi, M., & Renganathan, R. (2008). A Study on the Fluorescence Quenching of Eosin by certain Organic Dyes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 222(7), 1013–1021. <https://doi.org/10.1524/zpch.2008.5267>
- Legan, L., Retko, K., Ropret, P. (2016). Vibrational spectroscopic study on degradation of alizarin carmine. *Microchemical Journal*, 127, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.002>
- Molari, Rafael, & Appoloni, Carlos. (2020). Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF). *Radiation Physics and Chemistry*, 181, 109336. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109336>
- Niazi, A., Ghalei, M., Yazdanipour, A., & Ghasemi, J. (2006). Spectrophotometric determination of acidity constants of Alizarine Red S in water, water-Brij-35 and water-SDS micellar media solutions. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 64, 660–664. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.002>
- Olivier, T., & Marine, B. (2022). *Organic constituents. Chapter 4*. Ed. Olivier, T., & Burgess, C. UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils (3rd ed.). Elsevier.
- Ramavandi, B., Najafpoor, A., Alidadi, H., & Bonyadi, Z. (2019). Alizarin Red S removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae*: kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, 144, 286–291. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23556>
- Sabatini, Francesca, Eis, Eva, Degano, Ilaria, Thoury, Mathieu, Bonaduce, Ilaria, & Lluveras, Anna. (2020). The issue of eosin fading: A combined spectroscopic and mass spectrometric approach applied to historical lakes. *Dyes and Pigments*, 180, 108436. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108436>
- Sarfo, D., Kaur, A., Marshall, D., & O'Mullane, A. (2023). Electrochemical degradation and mineralisation of organic dyes in aqueous nitrate solutions. *Chemosphere*, 316, 137821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137821>
- Seixas De Melo, J., Moura, A. P., Melo, M. J. (2004). Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms. *J. Phys. Chem. A*, 108, 6975–6981. <https://doi.org/10.1021/jp049076y>
- Shamsuzzaman, A., Subrata, P., & Swapan, K. S. (2013). Cyclic Voltammetric Investigations of Thiazine Dyes on Modified Electrodes. *International Scholarly Research Notices*. <https://doi.org/10.1155/2013/959128>
- Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry (9th ed)*. Mary Finch.
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry (3rd ed.)*. John Wiley & Sons Inc.
- Zhang, W., Jiang, Xu., Ralston, J., Cao, J., Jin, X., Sun, W., & Gao, Zh. (2023). Efficient heterogeneous photodegradation of Eosin Y by oxidized pyrite using the photo-Fenton process. *Minerals Engineering*, 191, 107972. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107972>

References

- Al-Sakkaf, B., Nasreen, S., & Ejaz, N. (2020). Degradation Pattern of Textile Effluent by Using Bio and Sono Chemical Reactor. *Journal of Chemistry*, 1–13. <https://doi.org/10.1155/2020/8965627>
- Álvarez-Martín, A., Trashin, S., Cuykx, M., Covaci, A., De Wael, K., & Janssens, K. (2017). Photodegradation mechanisms and kinetics of Eosin-Y

in oxic and anoxic conditions. *Dyes and Pigments*, 145, 376–384. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.031>

Batistela, V., Pellosi, D., Souza, F., Costa, W., Santin, S., Souza, V., Caetano, W., De Oliveira, H., Scarmínio, I., & Hioka, N. (2011). pKa determinations of xanthene derivatives in aqueous solutions by multivariate analysis applied to UV-Vis spectrophotometric data. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 79, 889–897. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2011.03.027>

Groeneveld, I., Kanelli, M., Ariese, F., & Bommel, M. R. (2022). Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dyes and Pigments*, 210, 110999. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110999>

Hossain, A., Rayhan, A., Raihan, Md., Nargis, A., Ismail, I., Habib, A., & Mahmood, A. (2016). Kinetics of Degradation of Eosin Y by One of the Advanced Oxidation Processes (AOPs)–Fenton's Process. *American J. of Analytical Chemistry*, 7(12), 863–879. <https://doi.org/10.4236/ajac.2016.712074>

Kathiravan, A., Anbazhagan, V., Asha Jhonsi, M., & Renganathan, R. (2008). A Study on the Fluorescence Quenching of Eosin by certain Organic Dyes. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie*, 222(7), 1013–1021. <https://doi.org/10.1524/zpch.2008.5267>

Legan, L., Retko, K., Ropret, P. (2016). Vibrational spectroscopic study on degradation of alizarin carmine. *Microchemical Journal*, 127, 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.02.002>

Molari, Rafael, & Appoloni, Carlos. (2020). Pigment analysis in four paintings by Vincent van Gogh by portable X-ray fluorescence (pXRF). *Radiation Physics and Chemistry*, 181, 109336. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109336>

Niazi, A., Ghalei, M., Yazdanipour, A., & Ghasemi, J. (2006). Spectrophotometric determination of acidity constants of Alizarine Red S in water, water-Brij-35 and water-SDS micellar media solutions. *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 64, 660–664. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2005.08.002>

Olivier, T., & Marine, B. (2022). *Organic constituents. Chapter 4*. Ed. Olivier, T., & Burgess, C. UV-Visible Spectrophotometry of Waters and Soils (3rd ed.). Elsevier.

Ramavandi, B., Najafpoor, A., Alidadi, H., & Bonyadi, Z. (2019). Alizarin Red S removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae*: kinetic and equilibrium study. *Desalination and Water Treatment*, 144, 286–291. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.23556>

Sabatini, Francesca, Eis, Eva, Degano, Ilaria, Thoury, Mathieu, Bonaduce, Ilaria, & Lluveras, Anna. (2020). The issue of eosin fading: A combined spectroscopic and mass spectrometric approach applied to historical lakes. *Dyes and Pigments*, 180, 108436. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108436>

Sarfo, D., Kaur, A., Marshall, D., & O'Mullane, A. (2023). Electrochemical degradation and mineralisation of organic dyes in aqueous nitrate solutions. *Chemosphere*, 316, 137821. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.137821>

Seixas De Melo, J., Moura, A. P., Melo, M. J. (2004) Photophysical and spectroscopic studies of indigo derivatives in their keto and leuco forms. *J. Phys. Chem. A*, 108, 6975–6981. <https://doi.org/10.1021/jp049076y>

Shamsuzzaman, A., Subrata, P., & Swapan, K. S. (2013). Cyclic Voltammetric Investigations of Thiazine Dyes on Modified Electrodes. *International Scholarly Research Notices*. <https://doi.org/10.1155/2013/959128>

Skoog, D., West, D., Holler, F., & Crouch, S. (2013). *Fundamentals of Analytical chemistry* (9th ed). Mary Finch.

Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons Inc.

Zhang, W., Jiang, Xu., Ralston, J., Cao, J., Jin, X., Sun, W., & Gao, Zh. (2023). Efficient heterogeneous photodegradation of Eosin Y by oxidized pyrite using the photo-Fenton process. *Minerals Engineering*, 191, 107972. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107972>

Отримано редакцією журналу / Received: 07.06.24

Прорецензовано / Revised: 14.06.24

Схвалено до друку / Accepted: 22.06.24

Sofia ADRIANOVA, Student

e-mail: sofia.adrianova@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

SPECTROPHOTOMETRIC AND VOLTAMPEROMETRICAL CHARACTERISTICS OF EOSIN Y AND ALISARIN RED S IN SOLUTIONS UNDER THE ACTION OF DIFFERENT TYPES OF OXIDANTS

Background. The investigation of the degradation of organic dyes influenced by chemical and physical factors is important for the study of the stability of paints on the canvases of paintings and fabrics. A relevant task is to choose the optimal method of assessing the stability of the dye in the paint to the action of oxidants and the minimum time for its decomposition. Differences in the chemical structure cause different stability of dyes in contact with oxidants of different types. Eosin Y (EOS Y) and alizarin red S (ARS), which are used in artistic paints and dyes for fabrics and are the examples of the xanthene and anthraquinone types, were investigated. The aim of this work was to study the spectrophotometric and voltammetric characteristics of aqueous solutions of EOS Y and ARS after their chemical and photochemical oxidation; to assess the degree of their decomposition and to compare the obtained results.

Methods. Spectrophotometry and cyclic voltammetry were used in the work; photochemical oxidation of dyes was carried out under the exposure to sunlight.

Results. On the basis of spectrophotometric measurements the dependences of the degree of the decomposition of EOS Y and ARS on the time of contact of the dye with Fenton's reagent were obtained. EOS Y decomposes by 87 % in the first 2 min, in 30 min 90 % of the dye is decomposed. ARS decomposes by 25 % in the first few min, and by 70 % in 30 min. Cyclic voltammograms of EOS Y and ARS solutions on a carbon electrode were obtained. Electrochemical oxidation of EOS Y occurs irreversibly in one stage in acidic and neutral medium. ARS is oxidized reversibly according to the first stage and irreversibly according to the second one in an acidic medium at pH 2–3. The double dissociated form of ARS at pH > 4 is oxidized at lower potentials than its molecular form. A comparison of the absorption spectra of the solutions after electrochemical and chemical oxidation shows the similarity of EOS Y oxidation products obtained by voltammetric and chemical methods. The products of chemical and electrochemical oxidation of ARS are different. Graduation graphs were obtained to determine the concentrations of dyes left in solutions after their chemical oxidation with Fenton's reagent and by voltammetric method. The change in the absorption spectra of the EOS Y and ARS solutions that were exposed to daylight correlates with the change in the absorption spectra of the corresponding dyes during chemical oxidation with Fenton's reagent. The degree of decomposition of dyes under the influence of photochemical reactions is lower. EOS Y decomposes most intensively during the first day of exposure to sunlight (degree of decomposition is 56,4 %). In 36 days of contact with sunlight the dye decomposes by 93 %. In contrast the anthraquinone dye ARS decomposes by only 9,6 % in 21 days which indicates its higher photostability.

Conclusions. The spectrophotometric method shows that the xanthene dye EOS Y is more efficiently oxidized by the chemical method with Fenton's reagent compared to the anthraquinone dye ARS: in 30 min of reaction, the degrees of decomposition of the dyes are 90 and 70 %, respectively. In photochemical oxidation of dyes, the difference between the degrees of decomposition of EOS Y and ARS in 36 days of contact with daylight are 93 and 10 %, respectively. By the method of cyclic voltammetry, it was established that both dyes are oxidized on the surface of the carbon electrode. In an acidic medium, EOS Y is oxidized in one, and ARS – in two stages. Methods for determining the concentrations of dyes after their chemical oxidation with Fenton's reagent and voltammetric method have been developed. For both dyes, the chemical method using spectrophotometric detection is more sensitive than the voltammetric one ($LOD = n \cdot 10^{-6}$ and $n \cdot 10^{-5}$ mol/l, respectively). A spectrophotometric technique for determining the degree of decomposition of anthraquinone dye using Fenton's reagent may be perspective to predict the degradation of this type of dye under the exposure to sunlight.

Keywords: chemical oxidation, photochemical oxidation, spectrophotometry, voltammetry, eosin Y, alizarin red S.

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.