

УДК 54.412.2:543.4

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО

В.М. Иванов, А.М. Мамедова

(кафедра аналитической химии)

Спектрофотометрическим и цветометрическим методами определены константы диссоциации пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного (ионная сила 0,126–0,526; 1,6 об.% этанола). Определены молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций для индивидуальных форм реагентов.

Современный физико-химический подход к изучению равновесий в растворах позволяет рассчитать оптимальные условия определения практически любого иона. Этот подход включает полную оптическую характеристику молекулярных и ионных форм реагентов, определение констант диссоциации функциональных групп, построение диаграмм состояния реагентов в зависимости от кислотности. При расчете оптимальных условий комплексообразования необходимо знать не только стехиометрию реакции, но также константы устойчивости гидроксокомплексов центрального иона и комплексов этого иона с компонентами буферного раствора. Учет совокупности данных характеристик позволяет также повысить селективность реакции.

При изучении равновесий в растворах реагентов и комплексов приоритет принадлежит оптическим методам [1], поскольку они не только широко используются на практике, но еще и дают максимум информации о поведении системы и ее компонентов, а аппаратура, применяемая в этих методах, гораздо доступнее. Оптические методы в настоящее время включают не только спектрофотометрию, но также ее сорбционные варианты – твердофазную спектроскопию [2, 3], спектроскопию диффузного отражения [4] и цветометрию [5]. Сочетание сорбции окрашенных комплексов с определением указанными методами позволяет повысить чувствительность не только за счет высоких коэффициентов концентрирования из-за больших отношений масс раствора и носителя, но и за счет большей чувствительности методов спектроскопии диффузного отражения и цветометрии. Наконец, окрашенный сорбат может быть тест-формой в химических тест-методах [6], а также концентратом для использования в других методах после положительного тестирования в форме сорбата [7].

В настоящее время арсенал органических аналитических реагентов постоянно пополняется [8, 9], однако изучение новыми методами уже известных и зарекомендовавших себя реагентов представляет как теоретический, так и практический интерес.

К числу таких перспективных реагентов можно отнести триокси-6-изоксантены – триоксифлуороны, пирогаллоловый красный и галлеин, различающиеся как положением оксигрупп, так и заместителем в положении 9.

Несмотря на то, что уже существует обстоятельная монография по триоксифлуоронам [10], научная литература по изучению и применению этих реагентов постоянно пополняется. Менее изучены пирогаллоловый красный (ПК), его 2,7-дибромпроизводное (БПК) и галлеин. Последний из-за наличия карбоксильной группы в положении 2' может образовывать лактонный цикл, что приводит к нарушению аналогии в химико-аналитических характеристиках и необходимости рассмотрения галлеина как представителя самостоятельного класса органических реагентов. Спектрофотометрические характеристики ПК и БПК изучены рядом авторов [11–15]. Важно отметить, что определение rK для групп 4-ОН и 5-ОН затруднено из-за быстрого окисления реагента в слабокислой и щелочной средах, а состав буферного раствора может влиять на сами константы, например, из-за взаимодействия 3,4-диоксигрупп с борной кислотой, входящей в состав универсального буферного раствора. Наконец, представляет самостоятельный интерес получение цветометрических характеристик реагентов.

Цель данной работы – изучение оптических, цветометрических и кислотно-основных характеристик ПК и БПК при различной ионной силе и минимальном содержании этанола (1,6 об.%).

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Растворы ПК и БПК ($1 \cdot 10^{-3}$ М) («Хемапол») готовили растворением навески реагентов в этаноле. Растворы более низких концентраций готовили последующим разбавлением. Для создания и поддержания рН использовали универсальный буферный раствор (0,02 М по H_3PO_4 , CH_3COOH , H_3BO_3) с рассчитанной ионной силой, а также растворы H_2SO_4 и NaOH. Для предотвращения разложения реагента в щелочной среде добавляли аскорбиновую кислоту, для маскирования следов тяжелых металлов в растворы вводили ЭДТА. Необходимую ионную силу создавали раствором NaCl. Все реагенты имели квалификацию не ниже «ч.д.а.».

Аппаратура. Спектры пропускания и цветометрические характеристики измеряли на фотоэлектроколориметре «Спектротон» (ОКБА «Химавтоматика», г. Чирчик), $l = 0,5$ см. Использовали следующие цветометрические функции: X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ; $L, A,$

B – координаты цвета в системе *CIELAB*; L , S , T – светлоту, насыщенность и цветовой тон соответственно; W – показатель белизны и G – показатель желтизны. На спектрофотометре «Shimadzu-1601» снимали спектры поглощения $l = 1$ см, pH контролировали на универсальном иономере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

Методика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводили растворы реагента и этанол, создавали pH и определенную ионную силу (в области pH 0,8–13), затем перемешивали, контролировали pH и измеряли аналитический сигнал (оптическую плотность, пропускание и цветометрические функции).

Расчеты. Константы диссоциации ПК и БПК определяли методом изобестических точек в расчетном и графическом вариантах [1], а также дифференциальным методом с использованием цветометрических функций.

В данной работе использовали величину насыщенности цвета (S). Для построения дифференциальных зависимостей изменения цвета реагентов от кислотности среды использовали величину SCD (*Specific Colour Discrimination*, удельное различие цвета):

$$SCD = \Delta S / \Delta pH.$$

Молярные коэффициенты поглощения форм реагентов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием компьютерной программы «Origin 6,0» при pH максимального выхода данной формы. Молярные коэффициенты цветометрических функций рассчитывали по аналогии с молярными коэффициентами поглощения, относя сигнал соответствующей функции к молярной концентрации реагента в диапазоне линейности функции при переменной концентрации реагента. Сигнал функции измеряли при $l = 0,5$ см и не пересчитывали на $l = 1$ см, поскольку связь толщины слоя с сигналом не установлена.

Обсуждение результатов

Спектры поглощения. При переходе от сильноокислых к сильнощелочным средам окраска растворов ПК и БПК изменяется последовательно из желтой в оранжевую, красную, фиолетовую и синюю.

В зависимости от кислотности среды в растворах данные реагенты могут находиться в 5 основных формах. В кислой среде реагенты окрашены в желтый цвет и содержат протонированную по карбонильной группе, а не по ксантеновому атому кислорода группу (H_5R^+), при этом сульфогруппа присутствует в форме $-SO_3H$ (Kat_1). В слабокислой среде (pH < 4,6 для ПК и pH < 1,9 для БПК) депротонируется группа $-SO_3H$ и образуется формально нейтральная, а на самом деле биполярная форма реагентов (H_4R^\pm), имеющая два максимума светопоглощения.

Переход из формы H_4R^\pm в диссоциированную по сульфогруппе форму не сопровождается спектроскопическими эффектами. При постепенном повышении pH последовательно диссоциируют оксигруппы в положениях 3 (H_2R^2), 4 (HR^3) и 5 (R^4). Постепенный батохромный сдвиг обусловлен появлением свободных неподеленных пар электронов у диссоциированных оксигрупп и увеличением цепи сопряжения хромофоров.

Введение атомов брома почти не влияет на сдвиг максимумов светопоглощения, но влияет на интенсивность светопоглощения и константы диссоциации.

В щелочной среде растворы реагентов неустойчивы. Реагенты отличаются друг от друга диапазоном pH-перехода одной окраски в другую, а также интенсивностью и устойчивостью в щелочной среде (БПК более интенсивен и устойчивее, чем ПК). Спектры поглощения растворов, содержащих преимущественно одну ионную форму, имеют по одному максимуму поглощения. Для растворов с молекулярной (биполярной) формой реагента характерны спектры поглощения с двумя максимумами (рис. 1).

Влияние pH. Получены зависимости оптических плотностей растворов ПК и БПК от кислотности среды. На рис. 2, показывающем такую зависимость при ионной силе растворов 0,226, видны области pH существования определенных форм и их перехода в другие формы.

При оптимальных значениях pH (см. выше) и длинах волн для каждой формы реагента (содержание этанола в растворе 8 об.%) определены молярные коэффициенты

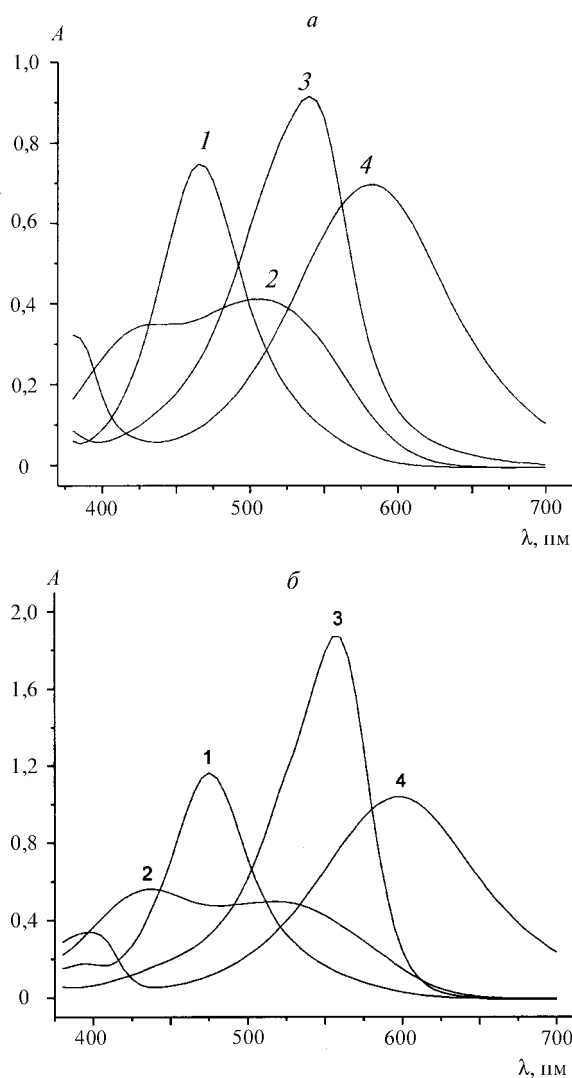


Рис. 1. Спектры поглощения ПК (а) и БПК (б) при pH: а: 1 – 0,5; 2 – 4,6; 3 – 8,1; 4 – 13; б: 1 – 5 М H_2SO_4 ; 2 – 1,4; 3 – 6,0; 4 – 1 М $NaOH$; $c(ПК) = c(БПК) = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $I = 0,226$; $l = 1$ см

поглощения в интервале концентраций реагентов $4 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ М. Все данные приведены в табл. 1.

Более высокие значения молярных коэффициентов поглощения у БПК обуславливают и более высокую чувствительность БПК по сравнению с ПК по отношению к комплексообразователям, что подтверждают литературные данные.

Узкий доверительный интервал у молярных коэффициентов поглощения свидетельствует об отсутствии ассоциации реагентов в изученной области концентраций.

Константы диссоциации. Известно, что константы диссоциации реагентов зависят от строения реагента и внешних условий (температуры, ионной силы, природы и состава растворителя). Константы диссоциации ПК и БПК определены нами при различных ионных силах методом изобестических точек в расчетном и графическом вариантах [1] и дифференциальным методом с использованием цветометрических функций [16]. Содержание этанола в растворах составляет 1,6 об.%. В табл. 2 приведены данные, полученные для pK_i . Так как численные значения констант, полученных расчетным и графическим методами, практически совпадают, в таблице приведены константы диссоциации, определенные расчетным методом

Таблица 1

Спектрофотометрические характеристики ПК и БПК

Реагент	Форма	pH	λ , нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
ПК	Kat ₁	0,8-0,9	460	1,94±0,01
	M	4,6-4,8	440 510	0,97±0,01 1,17±0,01
	H ₂ R ²⁻	8,3-8,6	540	2,53±0,02
	HR ³⁻	11,4-11,5	550	1,32±0,02
	R ⁴⁻	1M NaOH	580	1,87±0,01
БПК	Kat ₁	5M H ₂ SO ₄	470	2,92±0,02
	M	1,9-2,1	440 510	1,46±0,01 1,32±0,01
	H ₂ R ²⁻	6,2-6,4	550	3,02±0,02
	HR ³⁻	10,9-11,1	550	1,84±0,02
	R ⁴⁻	13,1-13,2	590	2,51±0,01

$[pK_i(\text{изоб})]$. Константы диссоциации в методе цветометрии рассчитывали путем построения дифференциальной зависимости изменения насыщенности цвета ПК и БПК (ΔS) от кислотности среды в шкале pH. При этом появляются максимумы, отвечающие величинам pK_i реагентов в растворе. На рис. 3 приведен пример определения pK_i с помощью цветометрической функции ΔS . Константы диссоциации реагентов, полученные с помощью цветометрических функций $[pK_i(\text{цв})]$, иногда отличаются от данных, полученных другими методами. Видимо, цветометрический метод требует дальнейшего усовершенствования. Значения pK_3 для ПК не получены из-за неустойчивости реагента в сильнощелочной среде, а pK_0 для БПК – из-за низкого значения pH для определения этой константы. Из табл. 2 видно, что с увеличением ионной силы раствора значение pK_i реагента уменьшается, что не противоречит теории, поскольку определяли концентрационную константу диссоциации. В табл. 2 приведены также значения pK_i для нулевой ионной силы, определенные экстраполяцией на ось pK , на рис. 4 приведен пример для определения pK_i^0 при ионной силе, равной 0. В табл. 3 приведены значения pK_i^0 , вычисленные по корреляционным уравнениям вида $y = a + bx$, где y – константа диссоциации при ионной силе, равной 0 (в единицах pK), a – константа диссоциации при ионной силе I , x – ионная сила раствора, b – свободный член. В дальнейшем целесообразно определить pK_i не только при нескольких значениях ионной силы, но и при разном содержании органического растворителя, а затем экстраполировать на значение ионной силы, равное 0, и водные растворы, как это было сделано для реагентов ПАН и ТАН [17]. Использование корреляционных уравнений связи констант диссоциации реагентов с ионной силой раствора и его диэлектрической проницаемостью позволяет вычислить константы диссоциации реагентов в условиях комплексообразования.

Из табл. 2 видно, что значение pK_2 для ПК и БПК >8 , что указывает на образование водородной связи

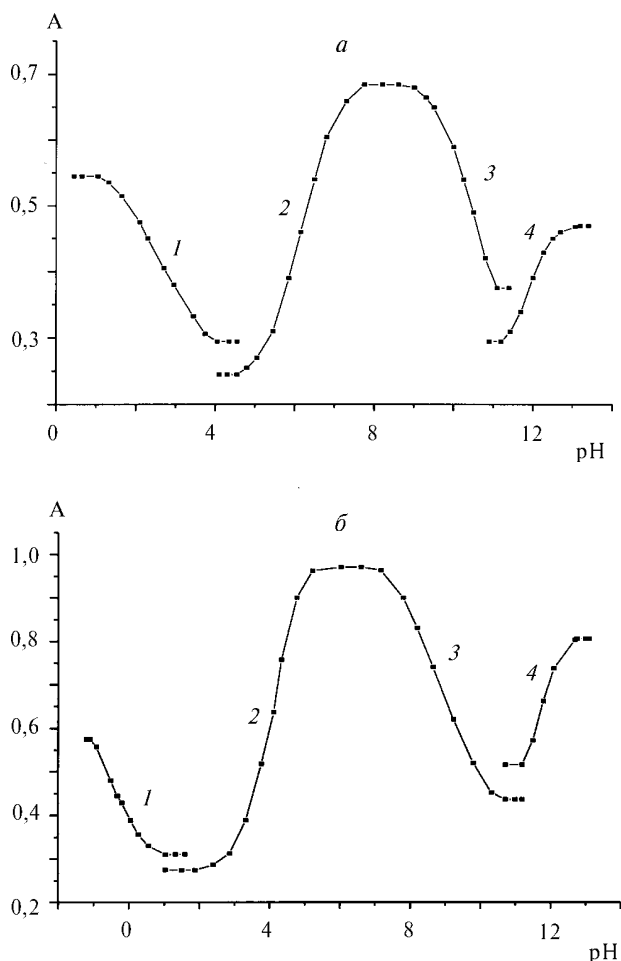


Рис. 2. Зависимость светопоглощения растворов ПК и БПК от кислотности среды при λ , нм: а: 1 – 460; 2, 3 – 540; 4 – 580; б: 1 – 470; 2, 3 – 550; 4 – 590 ($c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,226$; $l = 1$ см)

Таблица 2

Константы диссоциации ПК и БПК ($n = 7-10$, $P = 0,95$)

Реагент	I	$pK_0(\text{изоб})$	$pK_0(\text{цв})$	$pK_1(\text{изоб})$	$pK_1(\text{цв})$	$pK_2(\text{изоб})$	$pK_2(\text{цв})$	$pK_3(\text{изоб})$	$pK_3(\text{цв})$
ПК	0,126	2,89±0,11	2,50	6,43±0,04	6,40	10,22±0,01	10,60		
	0,226	2,63±0,06	2,30	6,15±0,03	6,30	9,85±0,05	10,30		
	0,326	2,53±0,03	2,25	6,26±0,01	6,20	9,81±0,03	10,10		
	0,426	2,30±0,03	2,15	6,17±0,01	6,20	9,58±0,02	10,10		
	0,526	2,10±0,05	2,10	6,01±0,02	5,90	9,37±0,04	9,80		
БПК	0,126			4,25±0,01	4,3	9,22±0,02	9,5	11,27±0,01	11,8
	0,226			4,03±0,02	4,2	9,02±0,07	9,0	11,23±0,02	11,7
	0,326			4,01±0,02	4,3	9,07±0,06	8,8	11,22±0,01	11,7
	0,426			3,95±0,01	4,1	8,96±0,03	8,9	11,20±0,01	11,7
	0,526			3,85±0,02	4,0	8,88±0,02	8,3	11,17±0,02	11,4

ОН-группы в положении 4 с диссоциированной ОН-группой в положении 3. Аналогичное заключение можно сделать об образовании водородной связи ОН-группы в положении 5 с карбонильной группой в положении 6 обоих реагентов, так как $pK_3 > 8$. Последовательность диссоциации оксигрупп подтверждается близостью максимумов светопоглощения формы HR^{3-} и большинства комплексных соединений, а также совпадением оптимальной кислотности комплексообразования с областью рН существования диссоциированной ОН-группы в положении 3 и недиссоциированной ОН-группы в положении 4. Несовпадение этих величин можно объяснить влиянием природы центрального иона-комплексообразователя.

В табл. 4 приведены молярные коэффициенты цветометрических функций всех форм ПК и БПК в оптимальных условиях существования этих форм. При попарном сравнении этих функций для одинаковых ионных форм реагентов можно сделать вывод, что эти функции больше для БПК, чем для ПК, а у каждой ионной формы существует

Таблица 3

Коэффициенты (a , b) корреляционных уравнений ($y = a + bx$) и значения pK_i^0 ПК и БПК ($n = 5$; $P = 0,95$)

pK_i^0	ПК		БПК	
	a	b	a	b
$pK_0(\text{изоб})$	3,11±0,04	1,91±0,12		
$pK_0(\text{цв})$	2,61±0,04	1,03±0,12		
$pK_1(\text{изоб})$	6,57±0,04	1,01±0,11	4,36±0,03	0,99±0,08
$pK_1(\text{цв})$	6,58±0,03	1,26±0,10	4,38±0,03	0,7±0,07
$pK_2(\text{изоб})$	10,49±0,01	2,13±0,03	9,33±0,02	0,86±0,04
$pK_2(\text{цв})$	10,77±0,10	1,8±0,28	9,76±0,13	2,86±0,38
$pK_3(\text{изоб})$			11,29±0,01	0,23±0,02
$pK_3(\text{цв})$			11,93±0	

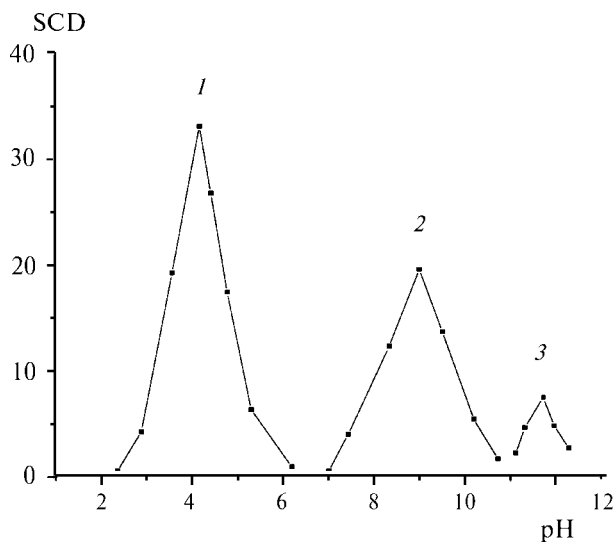


Рис. 3. Определение pK_i для БПК методом цветометрии
1 – pK_1 ; 2 – pK_2 ; 3 – pK_3 ($2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,226$; $l = 0,5$ см)

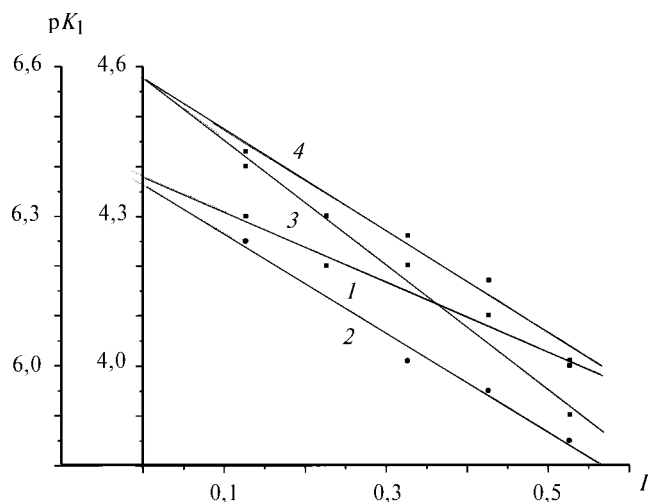


Рис. 4. Зависимость pK_1 ПК (3, 4) и БПК (1, 2) от ионной силы раствора ($2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,5$ см)
1, 3 – цветометрические данные; 2, 4 – данные, полученные методом изобестических точек

Таблица 4

Молярные коэффициенты ($\text{МК} \cdot 10^{-5}$) цветметрических функций ПК и БПК ($l = 0,5 \text{ см}$)

Реагент	Форма (среда)	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W	G
ПК	Kat ₁ (pH 0,8)	2,88±0,07	2,51±0,04	12,7±0,4	1,07±0,01	0,56±0,05	7,44±0,09	7,0±0,1	3,9±0,6	7,0±0,1	11,2±0,3
	M (pH 4,7)	3,48±0,02	5,05±0,07	9,7±0,1	2,27±0,04	2,4±0,1	2,86±0,09	3,70±0,04	10,8±0,7	4,32±0,06	8,16±0,07
	H ₂ R ² (pH 8,5)	6,5±0,1	10,9±0,3	7,27±0,07	5,37±0,06	10,0±0,1	4,1±0,1	10,3±0,2	1,1±0,5	11,3±0,2	0,4±0,2
	HR ³ (pH 11,5)	7,8±0,2	9,0±0,2	8,10±0,08	4,35±0,06	2,5±0,1	2,3±0,2	2,9±0,2	14,2±0,9	5,0±0,1	2,6±0,4
	R ⁴ (1 M NaOH)	9,2±0,2	10,2±0,1	2,77±0,08	5,05±0,05	2,5±0,1	6,73±0,08	6,7±0,1	6,7±0,6	8,2±0,1	17,7±0,4
БПК	Kat ₁ (5 M H ₂ SO ₄)	3,6±0,1	3,7±0,1	13,4±0,5	1,63±0,04	0,6±0,1	7,4±0,2	7,4±0,1	3,4±0,1	8,1±0,3	12,5±0,3
	M (pH 2,0)	5,64±0,04	7,33±0,08	12,6±0,3	3,29±0,06	3,80±0,07	3,2±0,1	4,03±0,05	17,5±0,6	5,25±0,07	9,3±0,1
	H ₂ R ² (pH 6,3)	6,8±0,3	13,7±0,4	4,63±0,07	6,0±0,2	11,2±0,3	7,7±0,2	11,9±0,3	0,2±0,1	14,3±0,4	7,46±0,09
	HR ³ (pH 11,0)	10,3±0,3	12,5±0,4	7,63±0,09	6,06±0,08	3,96±0,09	5,2±0,2	6,3±0,1	5,7±0,7	8,3±0,1	10,5±0,2
	R ⁴ (pH 13,2)	12,4±0,4	12,0±0,3	2,82±0,08	5,80±0,07	1,0±0,1	8,2±0,2	7,7±0,2	6,8±0,6	9,6±0,2	25,6±0,4

своя максимальная функция. Важно подчеркнуть, что в кислой среде, где реагенты окрашены в желтый цвет, максимальна функция G : 11,2 (ПК); 12,5 (БПК). В наиболее щелочной среде, где реагенты окрашены в фиолетовый цвет (580–590 нм), она минимальна: $-17,69$ (ПК) и $-25,59$ (БПК). У каждой формы своя последовательность увеличения функций. Например, для протонированной формы Kat₁ у ПК она уменьшается в последовательности: $G (11,20) > B (7,44) > S (7,01) > A (-0,56) > L (-1,07) > Y (-2,51) > X (-2,88) > T (-3,93) > W (-7,03) > Z (-13,38)$, в

то время как для формы R⁴ и того же реагента последовательность иная: $T (6,74) > S (6,68) > A (2,48) > Z (-2,77) > L (-5,05) > B (-6,73) > W (-8,17) > X (9,16) > Y (-10,18) > G (-17,69)$. Практически такие же последовательности наблюдаются и в случае БПК, исключения составляют Y , X , T (для Kat₁) и X , Y (для R⁴).

На основании обсуждения оптических, цветметрических и кислотно-основных характеристик родственных реагентов ПК и БПК предпочтение как аналитическому реагенту следует отдать бромпирогаллоловому красному.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02–03–33171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.
2. Брыкина Г. Д., Крыгина Л. С., Иванов В. М. // ЖАХ. 1988. **43**. №9. С. 1547.
3. Брыкина Г. Д., Марченко Д. С., Штигун О. А. // ЖАХ. 1995. **50**. №5. С. 484.
4. Рунов В. К., Тропина В. В. // ЖАХ. 1996. **51**. №1. С. 71.
5. Иванов В. М., Кузнецова О. В. // Успехи химии. 2001. **70**. №5. С. 411.
6. Zolotov Yu. A., Ivanov V. M., Amelin V. G. Chemical Test Methods of Analysis. Comprehensive Analytical Chemistry. V. 36. Amsterdam et oth.: Elsevier, 2002.
7. Гордеева В. П., Кочелаева Г. А., Цизин Г. И., Иванов В. М., Золотов Ю. А. // ЖАХ. 2002. **57**. С. 1017.
8. Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1980.
9. Пилипенко А. Т., Пилипенко Л. А., Зубенко А. И. Органические реагенты в неорганическом анализе. Киев, 1994.
10. Назаренко В. А., Антонович В. П. Триоксифлуороны. М., 1973.
11. Suk V. // Collect. Czechosl. Chem. Commun. 1966. **31**. P. 3127.
12. Тамаев О. А., Багдасаров К. Н. Применение органических реагентов в электрофотометрии. Ч. II. Махачкала, 1972. С. 120.
13. Антонович В. П., Писарева Е. Н., Грекова И. М., Яковлева Т. П. // ЖАХ. 1976. **31**. №12. С. 2302.
14. Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
15. Matouskova E., Nemcova J., Suk V. // Microchem. J. 1980. **25**. P. 403.
16. Морозко С. А., Кузнецова О. В., Иванов В. М. // ЖАХ. 1997. **52**. №11. С. 1146.
17. Иванов В. М., Бусев А. И., Еришова Н. С. // ЖАХ. 1973. **28**. №2. С. 214.

Поступила в редакцию 21.03.02