

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної хімії

**Дипломна робота
на здобуття ступеня вищої освіти магістр**

**на тему: «Дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах
деяких трифенілметанових барвників кольорометричним та
спектрофотометричним методами»**

«Investigation of acid-base equilibria of some triphenylmethane dyes in solutions by tristimulus
colorimetric and spectrophotometric methods»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Доценко Євгенія Євгенівна

Керівник: к. х. н., доц. Чеботарьов О. М. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Федько Н. Ф.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ 5 від 12 грудня 2018 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № _____
протокол № _____ від « _____ » _____ 2018 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Завідувач кафедри

_____ к.х.н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії

_____ к.х.н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова і присвячена дослідженню та порівнянню можливостей кольориметричного та спектрофотометричного методів при вивченні кислотно-основних рівноваг у розчинах забарвлених сполук. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за науковою темою № 145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями», ДР № 0115U001937.

Мета роботи: застосування кольориметричного та спектрофотометричного методу до дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах деяких трифенілметанових барвників і визначення відповідних констант йонізації.

В результаті даної роботи кольориметричним та спектрофотометричним методами досліджено кислотно-основні рівноваги у розчинах 5 трифенілметанових барвників (тимолового та бромтимолового синього, фенолового та бромфенолового червоного й пірокатехінового фіолетового) і визначені константи йонізації відповідних функціональних груп.

Можлива область застосування: дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах забарвлених поліфункціональних органічних сполук.

Ключові слова: кольориметрія, спектрофотометрія, трифенілметанові барвники, константи йонізації.

Кваліфікаційна робота складається з: 55 стор. машинописного тексту, 7 рисунків та схем, 3 таблиць, та 57 використаних джерела літератури.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1. Особливості кількісного описання кольору.....	6
1.2. Методи дослідження кислотно-основних властивостей органічних сполук у водних та водно-органічних розчинах.....	12
1.2.1. Протолітичні рівноваги та константи йонізації органічних сполук.....	12
1.2.2. Методи визначення констант іонізації.....	13
1.3. Трифенілметанові барвники: властивості та аналітичне застосування.....	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА	
ЧАСТИНА.....	28
2.1. Реактиви та розчини.....	28
2.2. Апаратура та допоміжне обладнання.....	28
2.3. Методики проведення досліджень.....	29
2.3.1. Дослідження світлопоглинання та колірних характеристик розчинів барвників при варіюванні кислотності середовища.....	29
2.3.2. Обчислення параметрів кольору.....	29
2.3.3. Теоретичне дослідження процесу дисоціації трифенілметанових барвників.....	33
2.4. Результати та їх обговорення.....	33
2.4.1. Модифікація кольорометричного методу для дослідження кисотно-основних рівноваг у розчинах трифенілметанових барвників.....	33

2.4.2. Кисотно-основні рівноваги у розчинах поліфункціональних трифенілметанових барвників.....	40
2.4.3. Йонно-молекулярні рівноваги у розчинах трифенілметанових барвників.....	46
ВИСНОВКИ.....	48
ЛИТЕРАТУРА.....	49

ВСТУП

Предметом дослідження органічних барвників є встановлення фізико-хімічних і кислотно-основних характеристик їх іонно-молекулярних форм, які реалізуються в розчинах з широкою зміною значень кислотності середовища або розчинників, в умовах дії різного роду зовнішніх факторів. Як правило, застосовують класичні спектрофотометричні та потенціометричні методи, засновані на даних прямих вимірювань зміни інтенсивності поглинання і величини рН розчинів, які використовуються в подальших розрахунках. В останні роки простежується стійка тенденція входження методу кольорометрії в практику хімічного аналізу. Особливий інтерес викликають можливості кольорометрії при дослідженні і кількісному описі протолітичних процесів, оскільки метод дозволяє встановити основні кислотно-основні характеристики барвника за короткий проміжок часу, без використання складного обладнання і громіздкого математичного апарату.

Мета даної роботи полягає в застосування кольорометричного методу до дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах 2,3,7-триоксифлуоронів і визначення відповідних констант йонізації. Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити такі завдання:

1. Дослідити зміну спектрів світлопоглинання та колірних характеристик ряду трифенілметанових барвників при варіюванні рН середовища;
2. Встановити величини рK відповідних функціональних груп методами кольорометрії та спектрофотометрії з ітераційними алгоритмами;
3. Порівняти можливості кольорометрії і спектрофотометрії при дослідженні кислотно-основних рівноваг у розчинах барвників;
4. Запропонувати схему кислотно-основних рівноваг у розчинах трифенілметанових барвників.

ВИСНОВКИ

1. Методами кольорометрії та спектрофотометрії з ітераційними алгоритмами досліджено кислотно-основні рівноваги в розчинах деяких трифенілметанових барвників (тимоловий синій, бромтимоловий синій, ксиленоловий синій, пірокатехіновий фіолетовий та хромазурол S). Відзначено можливість ефективного визначення величин констант йонізації поліфункціональних сполук. Для дослідженого ряду трифенілметанових барвників встановлені величини pK_a відповідних функціональних груп та запропоновано загальну схему кислотно-основних перетворень.

2. Проведено порівняльний аналіз можливостей спектрофотометрії з хеометричними алгоритмами і кольорометрії. На прикладі ряду трифенілметанових барвників показано, що використання хеометричних алгоритмів, реалізованих в програмі SpectroCalc-H₅A, дозволяє в більшості випадків розширити можливості спектрофотометрії при визначенні pK_a функціональних груп барвників в разі перекривання смуг в спектрах поглинання окремих форм. Показано, що метод кольорометрії дозволяє зафіксувати кислотно-основні перетворення за участю навіть тих функціональних груп, які зазвичай не вдається зафіксувати спектрофотометрично.

3. Відзначено, що використання значень кольорометричних функцій рівноважних йонно-молекулярних форм барвників в якості аналітичного сигналу дозволяє отримати цілісну картину про існуючі кислотно-основні рівноваги в розчинах трифенілметанових барвників в широкому інтервалі кислотності середовища.

ЛІТЕРАТУРА

1. Чеботарьов О.М. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження / О.М. Чеботарьов, І.С. Єфімова, Н.А. Борисюк, Д.В. Снігур // Методы и объекты химического анализа. – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 207-213.
2. Chebotaryov A. The yellowness index use for the acid-base equilibrium study in xylenol orange aqueous solutions / A. Chebotaryov, D. Snigur, K. Bevziuk, I. Efimova // Вестник ОНУ. Химия. – 2013. – Т.18, № 2. – С.35-40
3. Чеботарьов О. Кислотно-основні та кольорометричні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах / О. Чеботарьов, Д. Снігур, К. Бевзюк // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. - 2014. – Т. 55, № 1. - С. 207–212.
4. Chebotarev A. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements / A. Chebotarev, D. Snigur // Journal of analytical chemistry. - 2015. – V. 70, № 1. – P. 55-59.
5. Chebotarev A.N. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry / A.N. Chebotarev, D.V. Snigur // Russ. J. Gen. Chem. - 2016. – V. 86. – № 4. – P. 627-634.
6. Снігур Д.В. Цветометрическое изучение кислотно-основных свойств некоторых хлоридов 6,7-дигидроксибензопирилия в растворах / Д.В. Снігур, А.Н. Чеботарёв, Е.В. Бевзюк // Вест. Московского ун-та. Сер. 2. Химия.– 2017. – Т.58, №4. – С. 193-198.
7. Чеботарёв А.Н. Цветометрическое изучение протолитических равновесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снігур, Е.В. Бевзюк // Изв. ВУЗов. Химия и хим. Технология. – 2017. – Т.60, № 3. – С. 22-28.

8. Чеботарёв А.Н. О возможностях цветометрии и спектрофотометрии в исследовании протолитических равновесий 2,3,7-триоксифлуоронов / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк, И. О. Пацай // Укр.хим.журн. – 2017. – Т. 83, №5. – С. 123–130.
9. Bevziuk K. Spectrophotometric and theoretical studies of the protonation of Allura Red AC and Ponceau 4R / K. Bevziuk, A. Chebotarev, D. Snigur, Y. Bazel, M. Fizer, V. Sidey // Journal of Molecular Structure. – 2017. – 1144. – P. 216–224.
10. Чеботарев А. Н. Ионно-молекулярные формы бриллиантового голубого FCF в растворах по данным спектрофотометрии / А.Н. Чеботарёв, Е.В. Бевзюк, Д.В. Снигур, Я.Р. Базель // Журнал физической химии. – 2017. – Т. 91, № 10. – С. 1-6.
11. Селиванова Т.В., Вишникин А.Б., Цыганок Л.П. Ионные ассоциаты $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ с трифенилметановыми красителями в сорбционно-цветометрическом и визуально-тестовом определении кремния // Методы и объекты хим. анализа. 2009. Т. 4, № 1. С. 18 – 22.
12. Куліченко С.А., Щербіна М.Г. Кольориметричне визначення молібдену в міцелярних екстрактах катіонної ПАР // Методы и объекты хим. анализа. 2012. № 7. С. 39 – 44.
13. Чмиленко Ф.А., Худякова С.Н. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение осмия в сплавах и концентратах // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 9. С. 928 – 933.
14. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Кузнецов Е.В. Цветометрическое определение марганца(II) в природных и сточных водах после предварительного концентрирования полимерным сорбентом // Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67, № 1. С. 38–43.
14. Prasad K. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C.// Talanta. 1996, 43 (8), P. 1187-1206.

15. Ivanov V.M. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects / Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. // Russ. Chem. Rev. 2001, 70 (5), P. 357 – 373.
16. Домасев М.В. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения / Домасев М.В., Гнатюк С.П. Санкт-Петербург: Питер, 2009. С. 224.
17. Кривошеев М.И. Цветовые измерения / Кривошеев М.И., Кустарев А.К. М.: Энергоиздат, 1990. С. 240.
18. Кириллов Е.А. Цветоведение / Кириллов Е.А. М.: Легпромбытиздат, 1987. С. 128.
19. Лагутин В.И. Оценка погрешности определения координат цветности объектов / Лагутин В.И.// Измерительная техника. 1987, С. 27-29.
20. Балашов А.В. Методика оценки погрешностей измерений координат цветности источников излучения на спектральной установке. / Балашов А.В., Каргин В.П., Кузьмичева Н.А., Лагутин В.И., Никитина А.М.// Измерительная техника. 1989, С. 27-29.
21. Вахлевский С.В. Цветометрия в анализе коньячных изделий. / Вахлевский С.В., Канев А.В., Сагалаков С.А., Смирнова А.С. // Вестн. Краснояр. Гос. Ун-та. 2006, С. 27 – 32.
22. Байдичева О.В. Цифровой метод определения цвета пива. / Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В.// Пиво и напитки. 2008, С. 44 – 45.
23. Кучменко Т.А. Новые инструментальные методы оценки органолептических показателей молока. / Кучменко Т.А., Погребная Д.А., Хрипушин В.В.// Аналитика и контроль. 2012, 16 (3), С. 289 – 298.
24. Байдичева О.В. Определение биологически активных веществ и контроль качества продукции методами, основанными на цифровом видеосигнале / Байдичева О.В.: Автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.02, ВГУ. Воронеж, 2009.

25. Chasco J. Cured color development during sausage processing. / Chasco J., Lizaso G., Berian M. // Meat Science. 1996, 44 (3), P. 203-211.
26. Otoniel C. Color change kinetics of sardine sheets during vacuum pulse osmotic dehydration. / Otoniel C., Nelson B., Jea'n M. // J. Food Eng. 2006, 75 (1), P. 21 – 26.
27. Mateo R. Classification of Spanish unifloral honeys by discriminant analysis of electrical conductivity, color, water content, sugars, and pH. / Mateo R., Bosch-Reig F. // J. Agric. Food Chem. 1998, 46 (2), P. 393 – 400.
28. Иванов В.М. Оптические и цветометрические характеристики комплекса меди(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. / Иванов В.М., Самарина Т.О., Фигуровская В.Н. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2010, 51 (4), С. 302 – 306.
29. Химченко С.В. Раздельное RGB-определение Fe(III) и Co(II) в их смеси на пенополиуретане. / Химченко С.В., Экспериандова Л.П., Лемишко Е.Н. // Методы и объекты хим. анализа. 2012, 7 (3), С. 153 – 157.
30. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. М.: Едиториал УРСС, 2002. С. 304.
31. Решетняк Е.А. Построение цветовых шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа. / Решетняк Е.А., Холин Ю.В., Шевченко В.Н. // Методы и объекты хим. анализа. 2011, 6 (4), С. 188 – 197.
32. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А.Н.Чеботарёв, Д.В.Снигур, Е.В. Бевзюк, И.С. Ефимова // Методы и объекты хим. анализа. 2014. Т. 9, № 1. С. 4-11.
33. V.M. Ivanov, O.V. Monogarova, K.V. Oskolok. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry // J. Analyt. Chem. 2015. V. 70, N. 10. P. 1165-1178.

34. Экспериандова Л.П. Нетрадиционные приемы в анализе функциональных материалов и объектов окружающей среды. Харьков: ИСМА, 2011. 252 с.
35. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. С. 711.
36. Cacho J. Critical study of metallochromic indicators for calcium / J.Cacho, A. Garnica, C. Nerin // *Anal.Chim.Acta.* – 1984. – 162. – P.113.
37. Roses M. Evaluation of colour changes of indicators: the supercolor program // *Anal. Chim. Acta.* – 1977. – 204. – P. 311.
38. Чеботарёв А.Н. Метод химической цветометрии в исследовании протолитических свойств цианидина / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Е.М. Гузенко, И.С. Ефимова, Т.М. Щербакова // *Вісник ОНУ.* – 2012. – том 17. – №4(44). С. 28 – 33.
39. Островская В.М. Реактивные индикаторные средства для экспрессного тестирования / В.М. Островская // *Журнал аналитической химии.* – 1996. – том 51. – № 9. С. 987-992.
40. Y. E. Zevatski, D. V. Samoilov. Modern methods for estimation of ionization constants of organic compounds in solution // *Russian Journal of Organic Chemistry.* 2011. № 47. P. 1445–1467.
41. J. Reijenga, A. Hoof, A. Loon. Teunissen B. Development of methods for the determination of pKa values // *Analytical Chemistry.* 2013. №8. P. 53–71.
42. Y. Gonen, G . Rytwo. Using a matlab implemented algorithm for uv-vis spectral resolution for pKa determination and multicomponent analysis // *Analytical Chemistry.* 2009. №4. P. 21–27.
43. V. Ravichandiran, V. Devarajan, K. Masilamani. Determination of ionization constant (pKa) for poorly soluble drugs by using surfactants: a novel approach // *Der Pharmacia Lettre.* 2011. №3. P. 183-192.

44. pKa Determination of a Non-hydro-soluble Chemical Substance, Issued from Chiral Chromatographic Solubility Profiles and Mat-pKa Calculations / L. Vidaud, A. Pradines, J. Marini [та ін.] // Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques. 2016. №7. P. 299–311.
45. J. Rosenqvist, C. Jonsson. Potentiometric study of dissociation constants of dihydroxybenzoic acids at reduced ionic strengths and temperatures // American Journal of Analytical Chemistry. 2017. № 8. P. 142-150.
46. V. M. Ivanov, E. M. Adamova, V. N. Figurovskaya. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyantraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S) // Journal of Analytical Chemistry. 2010. №5. P. 473–481.
47. A. Shokrollahi, E. Zare. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results // Journal of Molecular Liquids. 2016. № 219. P. 1165-1171.
48. Хольцбехер З. Органические реагенты в неорганическом анализе / З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал, Л. Шука, Ф. Влчил. – М.: Мир, 1979. – 752с.
49. Саввин С.Б. Поверхностно-активные вещества / С.Б. Саввин, Р.К. Чернова, С.Н. Штыков. – М.: Наука, 1991. – 251 с.
50. Hulanicki A. Compleximetric indicators: characteristics and applications / A. Hulanicki, S. Glab, G. Ackerman // Pure & appl. chem. – 1983. – 55, №7. – P. 1137 – 1230.
51. Ghasemi J. Spectrophotometric determination of acidity constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary methanol–water mixtures / J.Ghasemi, A. Niazi, M. Kubista, A. Elbergali // Analytica Chimica Acta. – 2002. – 445. – P. 335 – 342.

52. Ghasemi J. Amin Forootan Determination of Acidity Constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary acetonitrile + water mixtures / J. Ghasemi, S. Ahmadi, M. Kubista // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – 48. – P. 1178 – 1182.
53. Ghasemi J. Spectrophotometric Determination of Acidity Constants of 4-(2-Pyridylazo) Resorcinol in Various Micellar Media Solutions / J. Ghasemi, H. Peyman, A. Niazi // J. of the Chinese Chem. Soc. – 2007. – 54, №4. – P. 1093-1097.
54. Rouhollahi A. Multiwavelength spectrophotometric determination of protolytic constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) in binary dioxane + water mixtures / A. Rouhollahi, F.M. Kiaie, J. Ghasemi, M. Kubista // Polish J. Chem. – 2005. – 79. – P. 1251–1263.
55. Ghasemi J. Spectrophotometric studies on the protonation and nickel complexation equilibria of 4-(2-pyridylazo) resorcinol using global analysis in aqueous solution / J. Ghasemi, A. Niazi, M. Maeder // J. Braz. Chem. Soc. – 2007. – 18, №2. – P. 267-272.
56. Ghasemi J. A new algorithm for the determination of protolytic constants from spectrophotometric data in multiwavelength mode: Calculations of acidity constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) in mixed nonaqueous-water solvents / J.Ghasemi, S.Nayebi, M.Kubista, B.Sjogreen // Talanta. – 2006. – 68, №4. – P. 1201-1214.