

Д. В. Снигур, В. Н. Башкаева, Е. В. Бевзюк, Л. Д. Школьник
ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО S В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Научный руководитель: зав. кафедры аналитической химии ОНУ имени И. И. Мечникова, к.х.н., доц., А. Н. Чеботарёв

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова
65082, Одесса, ул. Дворянская, 2, alexch@ukr.net

Д. В. Снигур, В. Н. Башкаева, Е. В. Бевзюк, Л. Д. Школьник. Цветометрическое изучение протолитических свойств ализаринового красного S в водных растворах. – Методом химической цветотометрии изучены кислотно-основные свойства ализаринового красного S в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложена вероятная схема диссоциации функционально-аналитических групп красителя и диаграмма распределения его ионно-молекулярных форм в зависимости от кислотности среды.

Ключевые слова: ализариновый красный S, химическая цветотометрия, константы ионизации.

Д. В. Снігур, В. М. Башкаєва, К. В. Бевзюк, Л. Д. Школьник. Кольорометричне дослідження протолітичних властивостей алізаринового червоного S у водних розчинах. - Методом хімічної кольорометрії вивчені кислотно-основні властивості алізаринового червоного S у водних розчинах та визначені відповідні константи іонізації. Запропоновано ймовірну схему дисоціації функціонально-аналітичних груп барвнику і діаграму розподілу його іонно-молекулярних форм в залежності від кислотності середовища.

Ключові слова: алізариновий червоний S, хімічна кольорометрія, константи іонізації.

D. V. Snigur, V. N. Bashkaeva, K. V. Bevziuk, L. D. Shkolnik. The protolytic properties study of alizarin red S in aqueous solution by chemical chromaticity method. – The acid-base properties of alizarin red S in aqueous solutions were studied and the ionization constants were determined by chemical chromaticity method. There were proposed a probable scheme of dye' functional-analytical groups dissociation and the distribution diagram of its ion-molecule forms depending on the acidity of the medium.

Keywords: alizarin red S, chemical chromaticity method, ionization constants.

Введение

При изучении протолитических равновесий в растворах, приоритет принадлежит электрохимическим и оптическим методам. Метод химической цветотометрии (МХЦ) заключается в расчете цветовых характеристик объекта на основе имеющихся спектрофотометрических данных [1]. Возможность цветотометрического определения рК в растворах красителей природного происхождения рассмотрена в работах [1-3]. В настоящей работе в качестве объекта исследования нами был выбран водорастворимый антрахиноновый краситель ализариновый красный S – 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфокислота (АКС), который в практике химического анализа используется как реагент для определения ряда ионов металлов в объектах различной природы [4]. В связи с развитием МХЦ в целом, интерес представляет изучение цветотометрических функций (ЦФ) реагентов, их изменения при варьировании кислотности среды и других физико-химических параметров системы.

Исходя из вышеизложенного цель данной работы состояла в изучении кислотно-основных равновесий и определении рК АКС в водных растворах методом цветотометрии.

Материалы и методики исследований

Кисотно-основные равновесия в водном растворе АКС изучали спектрофотометрическим и цветотометрическим методами. Исходный раствор АКС с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения точной навески красителя в дистиллированной воде. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн $380 \div 780$ нм. Для определения рК в стакан на 50 мл вносят по 6 мл АКС с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л и

создают кислотность среды от 1 до 13 pH с помощью растворов серной кислоты и гидроксида натрия, pH контролируют иономером И-130М, предварительно настроенном по стандартным буферными растворами. Анализируемый раствор переносят в мерную колбу на 50 мл, объем доводят дистиллированной водой (с тем же значением pH, что и анализируемый раствор) до метки, перемешивают и записывают спектр поглощения по отношению к водному раствору сравнения. Использовали следующие ЦФ: X, Y, Z – координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B – координаты цвета в системе CIELAB; полное цветовое различие (ΔE_{76}); насыщенность цвета (S); удельное цветовое различие (SCD). Необходимые ЦФ исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z рассчитанных на основании зарегистрированных спектров светопоглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD и ΔE_{76} определяли по формулам:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}, \quad (1)$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (2)$$

где $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$.

Результаты и их обсуждение

На основании выполненных спектрофотометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей (рис. 1. а, б) цветометрических функций SCD и ΔE_{76} от величины кислотности среды.

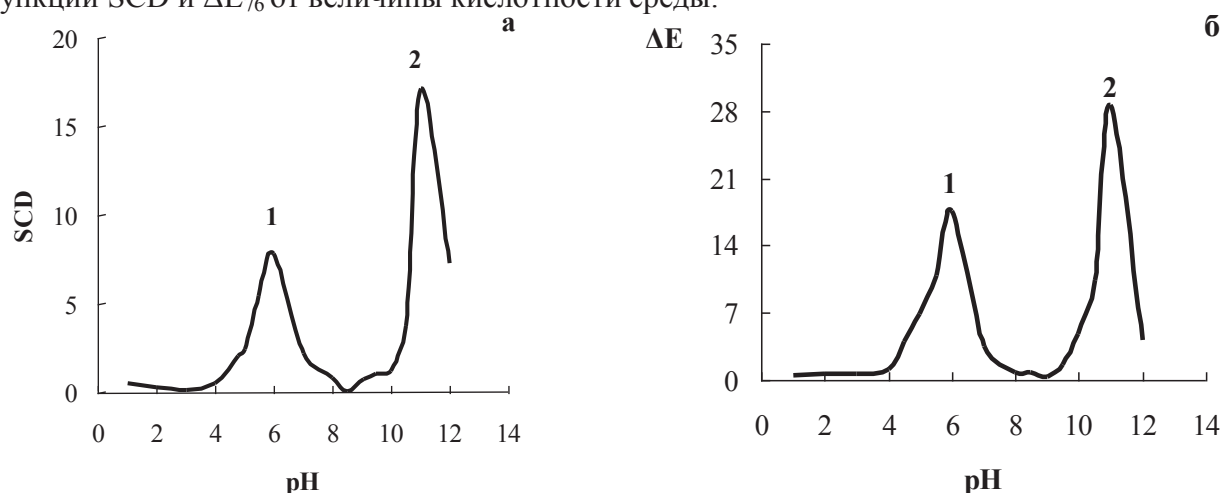


Рис. 1. Зависимость величины цветометрической функции от кислотности среды: а) удельное различие цвета б) полное цветовое различие.

Как видно из рис. 1. (а, б) на кривых наблюдается образование двух максимумов, указывающих о возможности существования в растворе трех кислотно-основных форм АКС, находящихся в динамическом равновесии, в зависимости от pH среды. Нахождением абсциссы каждого максимума (рис.1 а, б) получают соответствующие значения pH, которые численно равны величинам pK (таблица) АКС в водном растворе.

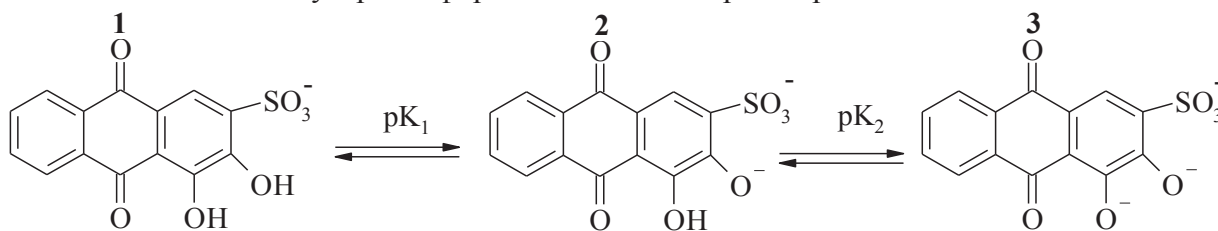
Таблица

**Константы ионизации ализаринового красного S
в водных рстворах (n=3, P=0,95)**

Группа	pK_{SCD}	$pK_{\Delta E}$	$pK_{лит}$
2—ОН	$5,50 \pm 0,11$	$5,50 \pm 0,11$	5,50
1—ОН	$12,05 \pm 0,12$	$12,00 \pm 0,12$	12,04

Величины pK определенные методом химической цветометрии, коррелируют между собой и с литературными данными [4], что указывает на принципиальную возможность

использования данных цветометрических функций при исследовании протолитических свойств красителей без привлечения равновесных концентраций его кислотно-основных форм. Исходя из положений физико-органической химии можно предложить такую схему равновесий ионно-молекулярных форм АКС в водном растворе:



Существующие в водном растворе ионно-молекулярные формы (1 – 3) АКС находятся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды и могут быть представлены в виде соответствующей диаграммы распределения (рис. 2).

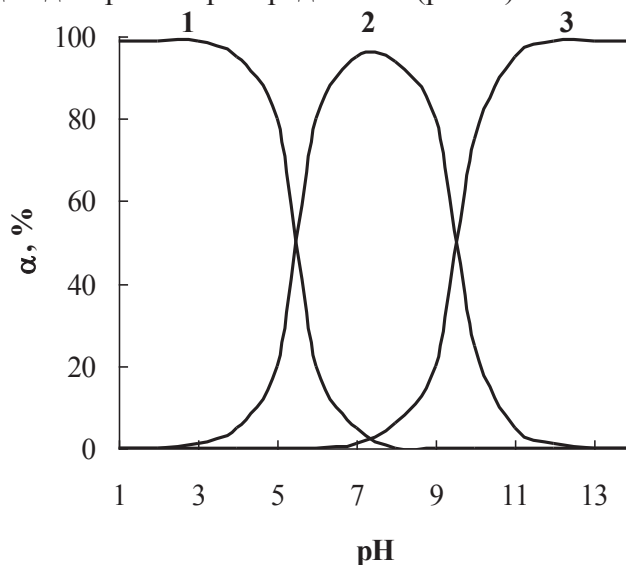


Рис. 2. Диаграмма распределения кислотно-основных форм ализаринового красного S в зависимости от кислотности среды: 1 - H_2R ; 2 - HR^{2-} ; 3 - R^{3-} .

Выводы

Таким образом, в результате данной работы нами с использованием метода химической цветометрии изучены кислотно-основные свойства ализаринового красного S в водных растворах и определены соответствующие константы ионизации. Предложена вероятная схема диссоциации ФАГ ализаринового красного S и диаграмма распределения его ионно-молекулярных форм в зависимости от кислотности среды. Показаны преимущества метода химической цветометрии перед классическими физико-химическими методами при изучении протолитических равновесий в растворах.

Литература

1. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry / K. Prasad, S. Raheem, P. Vijayalekshmi, C. Sastri. // *Talanta*. – 1996. – 43. – №8. – P. 1187 – 1206.
2. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. Метод кольорометрії в дослідження кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження // *Методи и объекты химического анализа*. – 2011, 6, №4. – с.207-213.
3. Метод химической цветометрии в исследовании протолитических свойств цианидина / А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Е.М. Гузенко, И.С. Ефимова, Т.М. Щербакова. // *Вісн. Од. Ун-ту. Сер.: Хімія*. – 2012. – 16. – №4. – С. 28 – 33.
4. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications // *Pure & appl. chem.* – 1983. – 55. – №7. – P. 1137 – 1230.