

УДК: 543.4:535.6

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ТА КОЛЬОРОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ 4-(2-ПІРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

О. Чеботарьов, Д. Снігур, К. Бевзюк

*Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, 65082 Одеса, Україна,
alexch@ukr.net*

Методом хімічної кольориметрії досліджено кислотно-основні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину та визначено відповідні константи іонізації. З'ясовано переваги методу хімічної кольориметрії перед класичними фізико-хімічними методами в разі вивчення протолітичних рівноваг у розчинах барвників. Розраховано молярні коефіцієнти кольориметричних функцій для кислотно-основних форм 4-(2-піридилазо)резорцину та доведено, що вони більші, ніж відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання на один-два порядки.

Ключові слова: метод хімічної кольориметрії, константи іонізації, 4-(2-піридилазо)резорцин.

Загальновідомо, що в ході дослідження рівноваг у розчинах пріоритет надають електрохімічним та оптичним методам, оскільки вони дають максимум інформації про хімічні системи. Сьогодні оптичні методи охоплюють електронну спектрофотометрію та її продовження – так званий метод хімічної кольориметрії (МХК) – науковий напрям про способи кількісного опису кольору об'єктів різної природи, який полягає в розрахунку кольірних координат об'єктів на підставі наявних спектральних характеристик хімічних систем і дає змогу розрізняти спектрально близькі речовини й отримувати нові дані про них [1, 2]. Математичний опис кольору в МХК ґрунтується на тому, що будь-який сумарний колір можна уявити у вигляді суми трьох лінійно незалежних кольорів [3]. Як кількісні характеристики у МХК використовують кольориметричні функції, наприклад, координати кольору, насиченість, показник жовтизни тощо, фізичний зміст яких детально розкрито у працях [1–3]. З використанням МХК створюють методики кількісного та напівкількісного аналізу. Зокрема, запропоновано використовувати кольориметричні функції для оцінки якості алкогольних напоїв [4, 5], молока [6], чаю [7] тощо. Підходи МХК застосовують для дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах органічних барвників. У працях [1, 8] висвітлено загальні можливості методу в разі вивчення протолітичних властивостей реагентів з використанням функції питомої відмінності кольору. Ми довели принципову можливість використання низки інших кольориметричних функцій для вивчення та кількісного опису кислотно-основних рівноваг барвників у розчинах [9]. Основним завданням у ході дослідження кислотно-основних властивостей барвників є визначення показників констант іонізації (рК), оскільки саме рК визначає можливість протолітичних процесів у конкретному середовищі, їхню глибину та інтенсивність. Визначення рК – завдання

класичних фізико-хімічних методів та їхніх модифікацій. Модернізація підходів є важливим завданням, проте актуальний пошук нових способів дослідження кислотно-основних рівноваг у розчинах. Сьогодні перспективним є дослідження можливостей МХК щодо вивчення протолітичних властивостей органічних барвників у розчинах. Окремий інтерес викликає дослідження кольориметричних функцій та їхньої зміни від концентрації та природи речовини і середовища.

Як об'єкт дослідження ми обрали азобарвник 4-(2-піридилазо)резорцин (ПАЗР), оскільки азосполуки – один з найважливіших класів органічних сполук, які набули широкого застосування у хімії, біології, медицині та інших галузях науки і в промисловості. Особлива увага до представників цього класу сполук зумовлена їхніми хромоформними властивостями та здатністю брати участь майже в усіх відомих хімічних реакціях та процесах [10].

З огляду на це наша мета – вивчення кислотно-основних та кольориметричних характеристик класичного азореагенту 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах, визначення відповідних констант іонізації та молярних коефіцієнтів кольориметричних функцій.

Для вивчення кислотно-основних рівноваг у водному розчині ПАЗР використовували стандартний розчин з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, який готували розчиненням точної наважки реагенту в бідистильованій воді. Розчини з меншою концентрацією готували розведенням стандартного розчину ПАЗР. Для визначення рК у низку мірних колб вносили по 8 мл (друга серія – 10 мл) стандартного розчину ПАЗР, у кожній створювали відповідне значення кислотності середовища в діапазоні рН 1–14 через одиницю значень кислотності. Для більшої диференціації значень рК дискретність зміни рН зменшували до 0,25 одиниці кислотності. Іонну силу розчинів підтримували сталою на рівні 0,05 М КСІ. Спектри поглинання досліджуваних розчинів реєстрували на спектрофотометрі СФ-56 в кюветах з товщиною поглинального шару 1 см в інтервалі довжин хвиль 380–780 нм. Застосовували реактиви кваліфікації не нижче ч.д.а., необхідну кислотність створювали розчинами сульфатної кислоти і натрій гідроксиду, рН контролювали за допомогою скляного індикаторного електрода “ЭСЛ-63-07” у парі з аргентумхлоридним електродом порівняння “ЭВЛ-1М3” на іонімірі “И-130”, відкаліброваному за стандартними буферними розчинами. Використовували такі кольориметричні функції: X, Y, Z – координати кольору в системі CIEXYZ; L, A, B – координати кольору в системі CIELAB; S – насиченість кольору, SCD – питома відмінність кольору, Y_I – показник жовтизни; ΔE_{76} – повне колірне розрізнення. Останні три функції розраховували за формулами (1)–(3), відповідно:

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

де $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1, S_2 – насиченість кольору досліджуваних розчинів при pH_1 і pH_2 , відповідно;

$$Y_I = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y}, \quad (2)$$

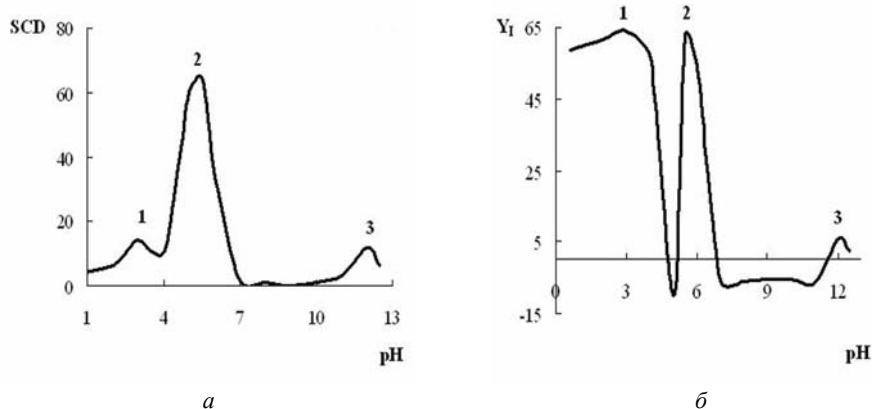
де X, Y, Z – координати кольору в системі CIEXYZ;

$$\Delta E_{76} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}, \quad (3)$$

де $\Delta L = L_1 - L_2$, $\Delta A = A_1 - A_2$, $\Delta B = B_1 - B_2$; L, A, B – координати кольору в системі CIELAB.

Кольориметричні функції досліджуваних розчинів отримували з координат кольору X, Y, Z, розрахованих на підставі зареєстрованих електронних спектрів поглинання за допомогою базового програмного забезпечення спектрофотометра. Розрахунки та опрацювання результатів проводили на створений нами програмі “кольориметричний калькулятор”, написаний мовою C#.

На підставі виконаних спектрофотометричних досліджень та відповідних розрахунків побудовано криві залежностей (див. рисунок, а, б) кольориметричних функцій питомої відмінності кольору та показника жовтизни від кислотності середовища.



Залежність кольориметричної функції від кислотності середовища: а – питома відмінність кольору; б – показник жовтизни. $C_{\text{ПАЗР}} = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Як бачимо з рисунка, на кривих простежується утворення трьох максимумів, які відповідають переходу ПАЗР з однієї кислотно-основної форми в іншу. Отже, можна стверджувати про можливість існування у розчині чотирьох форм ПАЗР, які перебувають у динамічній рівновазі, залежно від pH середовища. Знаходженням абсциси кожного максимуму (див. рисунок, а, б) отримують відповідні значення pH, які дорівнюють значенням рК (табл. 1) ПАЗР у водному розчині. Також рК ПАЗР ми обчислили на підставі розрахункового варіанта МХК, який ґрунтується на вивченні спектрів світлопоглинання розчинів ПАЗР у разі варіювання кислотності середовища в широкому діапазоні pH. За отриманим масивом спектрофотометричних даних обчислюють кольориметричні функції насиченості кольору (S), які використовують у подальших розрахунках. Безпосередньо рК розраховують за рівнянням

$$pK = pH_1 + \frac{(pH_2 - pH_1)(\Delta S'_1 - \Delta S_1)}{(\Delta S_2 - \Delta S'_2) + (\Delta S'_1 - \Delta S_1)}, \quad (4)$$

де pH_1 і pH_2 – значення pH поблизу передбачуваного значення рК; ΔS_1 , ΔS_2 , $\Delta S'_1$, $\Delta S'_2$ – зміни насиченості розчину ПАЗР за двох різних концентрацій (1 і 2) залежно від того, зсувається рівновага з лужного середовища в кисле або навпаки.

Таблиця 1

Константи іонізації 4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах ($n=3$, $P=0,95$)

Група	pK_{SCD}	pK_{Y_1}	pK^*	$pK_{ЛП}$
—N=N—	$3,00 \pm 0,14$	$3,00 \pm 0,14$	$3,01 \pm 0,10$	3,07
<i>n</i> —OH	$5,50 \pm 0,11$	$5,50 \pm 0,11$	$5,50 \pm 0,12$	5,50
<i>o</i> —OH	$12,05 \pm 0,12$	$12,00 \pm 0,12$	$12,02 \pm 0,11$	12,04

* pK обчислені за рівнянням (4).

З рисунка (а, б) і табл. 1 випливає, що кількість визначених нами pK відповідає кількості функціональних груп ПАЗР, здатних брати участь у протолітичних процесах. Значення pK , визначені методом хімічної кольорометрії, корелюють між собою та з літературними даними [11], що свідчить про принципову можливість використання цих кольорометричних функцій у ході дослідження протолітичних властивостей барвників без залучення даних про рівноважні концентрації його кислотно-основних форм. Це, відповідно, спрощує математичний апарат, використовуваний для обчислення pK , і скорочує час виконання експерименту та опрацювання результатів.

Автори [1] запропонували для характеристики органічних аналітичних реагентів використовувати молярні коефіцієнти кольорометричних функцій, які обчислюють так само, як і молярні коефіцієнти світлопоглинання, із залежності, аналогічної закону Бугера–Ламберта–Бера. Ми дослідили спектрофотометричні та кольорометричні характеристики кожної кислотно-основної форми ПАЗР, значення яких наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Спектрофотометричні та кольорометричні характеристики
4-(2-піридилазо)резорцину у водних розчинах

Форма	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$S \cdot 10^{-6}$	$Y_1 \cdot 10^{-5}$	ΔE_{76}
H_3R^+	1,46	1,15	1,89	$1,11 \cdot 10^5$
H_2R	1,48	1,20	2,62	$7,00 \cdot 10^4$
HR^-	2,29	1,18	2,17	$9,70 \cdot 10^4$
R^{2-}	1,79	1,16	1,11	$1,15 \cdot 10^5$

Як бачимо з табл. 2, молярні коефіцієнти кольорометричних функцій на один–два порядки більші, ніж відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання досліджуваних кислотно-основних форм ПАЗР. Така значуща різниця відкриває нові можливості ПАЗР у кількісному хімічному аналізі, оскільки дає змогу підвищити чутливість методик та знизити нижню межу визначення без погіршення основних метрологічних характеристик. Зазначимо, що сьогодні не вдається пояснити таку різницю між молярними коефіцієнтами поглинання та молярними коефіцієнтами кольорометричних функцій.

Отже, з використанням підходів методу хімічної кольорометрії досліджено кислотно-основні характеристики 4-(2-піридилазо)резорцину та визначено відповідні константи іонізації. З'ясовано переваги методу хімічної кольорометрії перед класичними фізико-хімічними методами в ході дослідження протолітичних рівноваг у розчинах барвників. Розраховано молярні коефіцієнти кольорометричних функцій для кислотно-основних форм 4-(2-піридилазо)резорцину та виявлено, що вони більші, ніж відповідні молярні коефіцієнти світлопоглинання, на один–два порядки.

1. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411–428.
2. *Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C.* Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. 1996. Vol. 43. P. 1187–1206.
3. *Домасев М., Гнатюк С.* Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. СПб.: Питер, 2009.
4. *Вахлевский С. В., Канев А. В., Сагалаков С. А., Смирнова А. С.* Цветометрия в анализе коньячных изделий // Вестник Краснояр. гос. ун-та, 2006. № 2. С. 27–32.
5. *Байдичева О. В., Рудаков О. Б., Хрипушин В. В.* Цифровой метод определения цвета пива // Пиво и напитки, 2008. № 6. С. 44–45.
6. *Кучменко Т. А., Погребная Д. А., Хрипушин В. В.* Новые инструментальные методы оценки органолептических показателей молока // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 3. С. 289–298.
7. *Yuerong Liang, Jianliang Lu, Lingyun Zhang, et al.* Estimation of black tea quality by analysis of chemical composition and colour difference of tea infusions // Food Chemistry. 2003. Vol. 80. N 2. P. 283–290.
8. *Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В.* Метод кольориметрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження // Методи и объекты химического анализа. 2011, Т. 6. № 4. С. 207–213.
9. *Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Ефимова И. С., Бевзюк Е. В.* Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия // Укр. хим. журн. 2013. Т. 79. № 1. С. 18–21.
10. *Резников В.А.* Химия азотсодержащих органических соединений. Новосибирск: Новосиб. гос. ун-т. 2006.
11. *Ghasemi J., Niazi A., Kubista M., Elbergali A.* Spectrophotometric determination of acidity constants of 4-(2-pyridylazo)resorcinol in binary methanol–water mixtures // Analytica Chimica Acta. 2002. Vol. 445. P. 335–342.

THE 4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL ACIDITY AND CHROMATICITY CHARACTERISTICS IN AQUEOUS SOLUTIONS

A. Chebotaryov, D. Snigur, K. Bevziuk

*I.I. Mechnikov National University of Odessa,
Dvoryanskaya Str., 2, 65082 Odessa, Ukraine,
e-mail: alexch@ukr.net*

The information and computer technology development promotes the implementation of chemical chromacity approaches in chemical analysis practice. A quantitative color description of different nature objects by calculating their color coordinates on their chemical systems spectral characteristics basis allows to distinguish spectrally similar substances and obtain new data on them.

The facilities of chromacity characteristics using and the acid-base equilibrium study in solutions of dyes were researched in this work. The chemical chromacity method prospect lies in avoiding of equilibrium concentrations using in the acid-base properties studies and appropriate pK values establishing of dyes. On the other hand we should take into account the color components to trace the subtle differences in similar properties atomic groups during pK determination of dyes and avoid the wrong choice of optimal photometry conditions.

In this work we studied the 4-(2-pyridylazo)resorcinol acid-base properties by chemical chromacity method in aqueous solutions. The chromacity characteristics of specific color discrimination (SCD), yellowness index (Y_1), CIE color difference (ΔE_{76}) and saturation (S) of reagent aqueous solutions and the corresponding pK values were calculated in a wide range of pH values based on the array of spectrophotometric data. It is shown that obtained results by using chromacity functions correlate with the literature data that indicate their accuracy. The advantages of chemical chromacity method in comparison with classical physico-chemical methods were shown in the protolytic equilibrium study in dyes solutions. The molar indexes of chromacity functions were calculated for 4-(2-pyridylazo)resorcinol acid-base forms and it was found that they are larger than the corresponding absorbencies molar indexes by 1-2 orders. This difference indicates the possibility of the sensitivity increasing of the quantitative analysis methods and reducing the lower limit of metal ions determination by using 4-(2-pyridylazo)resorcinol without the basic metrological characteristics impairing.

Key words: chemical chromacity method, ionization constants, 4-(2-pyridylazo)resorcinol.

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

А. Чеботарёв, Д. Снигур, Е. Бевзюк

*Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, 65082 Одесса, Украина,
e-mail: alexch@ukr.net*

Методом химической цветометрии исследовано кислотно-основные характеристики 4-(2-пиридилазо)резорцина и определено соответствующие константы ионизации. Описано преимущества метода химической цветометрии перед классическими физико-химическими методами при изучении протолитических равновесий в растворах красителей. Рассчитано молярные коэффициенты цветометрических функций для кислотно-основных форм 4-(2-пиридилазо)резорцина и установлено, что они больше соответствующих молярных коэффициентов светопоглощения на один-два порядка.

Ключевые слова: метод химической цветометрии, константы ионизации, 4-(2-пиридилазо)резорцин.

Стаття надійшла до редколегії 27.05.2013

Прийнята до друку 19.12.2013