

УДК 54.412.2:543.4

ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО И БРОМПИРОГАЛЛОЛОВОГО КРАСНОГО

В.М. Иванов, А.М. Мамедова

(кафедра аналитической химии)

Спектрофотометрическим и цветометрическим методами определены константы диссоциации пирогаллолового красного (ПК) и бромпирогаллолового красного (БПК) в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ). Исследовано влияние концентрации ПАВ до концентрации, близкой к критической концентрации мицеллообразования (ККМ), на константы диссоциации реагентов. Определены молярные коэффициенты поглощения индивидуальных форм реагентов в присутствии ПАВ, а также молярные коэффициенты цветометрических функций ПК и БПК в виде ассоциатов с бромидом цетилпиридиния и бромидом цетилтриметиламмония с пирогаллоловым красным и бромпирогаллоловым красным.

Являясь непосредственно аналитическими реагентами, поверхностно-активные вещества (ПАВ) способны выступать в роли достаточно универсальных “модификаторов” физико-химических свойств других веществ и прежде всего хромофорных полидентатных хелатообразующих реагентов.

Установлено [1], что реагенты, содержащие кислотные группы, образуют с катионными ПАВ (КПАВ) ионные ассоциаты стехиометрического состава. Если ассоциация происходит по группам, связанным с системой сопряженных связей реагента, наблюдаются преимущественно bathochrome сдвиги в спектрах светопоглощения. В образовании ассоциатов наряду с электростатическими важную роль играют гидрофобные взаимодействия. В результате таких взаимодействий образуются гидрофобно-гидратированные ассоциаты высокой прочности, а изменение их спектров поглощения обусловлено сольватохромными эффектами. Гидрофобизация ионного ассоциата существенно влияет на кислотно-основные свойства донорно-акцепторных групп реагентов.

Неионные (НПАВ) и анионные (АПАВ) ПАВ не влияют на константы диссоциации триоксифлуоронов (ТОФ). Напротив, действие КПАВ на диссоциацию ТОФ своеобразно. Оно однотипно для 2,3,7- и 3,4,5-ТОФ в случае ОН-группы, находящейся в 3-м положении: ее pK_1 уменьшается на 0,6–1,0. Различно влияние ПАВ на основность карбонильной группы у 2,3,7- и 3,4,5-ТОФ. В случае 2,3,7-ТОФ в присутствии КПАВ основность карбонильной группы уменьшается незначительно. В случае же 3,4,5-ТОФ протонизация резко сдвигается в кислую среду [1].

Впервые [2] был замечен эффект депротонирования реагентов трифенилметанового класса в присутствии КПАВ и сделана попытка оценить его роль в комплексообразовании с ионами металлов в сильноокислых средах.

Рациональное использование КПАВ в анализе связано с исследованием механизма взаимодействия в системах ион металла – реагент – ПАВ. Взаимодействие между катионами ПАВ и анионами хромофорных хелатообразующих органических реагентов изучено недостаточно, хотя оно

может привести к существенному изменению комплексобразующих свойств последних.

Цель данной работы – изучение влияния катионных и неионного ПАВ на константы диссоциации пирогаллолового красного (ПК) и бромпирогаллолового красного (БПК), а также изменение влияния ПАВ в зависимости от его концентрации, используя оптический и цветометрический методы. В качестве катионных ПАВ использовали бромид цетилпиридиния (ЦП) как один из наиболее эффективных и доступных представителей этой группы ПАВ и для сравнения бромид цетилтриметиламмония (ЦТМА), а в качестве НПАВ взяли полиоксиэтилированный эфир алкилфенола ОП-7.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. Растворы ПК и БПК ($1 \cdot 10^{-3}$ М) (“Хемапол”) готовили растворением точной навески реагентов в этаноле. Растворы более низких концентраций готовили последующим разбавлением. Растворы ЦТМА и ОП-7 ($1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением навесок в воде. Раствор ЦП ($1 \cdot 10^{-2}$ М) готовили растворением навески в воде с последующим нагреванием. Более разбавленные растворы готовили разбавлением исходного. 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, растворы H_2SO_4 и NaOH. 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 “Спектрон” (ОКБА “Химавтоматика”, 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. Спектры поглощения снимали на

спектрофотометре "Shimadzu-2201" ($l = 1$ см), pH контролировали на универсальном ионномере ЭВ-74 стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

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

Расчеты. Константы диссоциации ассоциатов ПК и БПК определяли методом изобестических точек в расчетном и графическом вариантах (рК(изоб)) [3] и дифференциальным методом с использованием цветометрических функций (рК(цв)). 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. Существование ионных ассоциатов, образованных КПАВ и реагентами ПК и БПК, подтверждено литературными данными [1,2,4–9].

Выход ионных ассоциатов максимален в водной среде при концентрации ПАВ значительно меньше ККМ (10^{-4} – 10^{-6} М). Увеличение концентрации ПАВ до ККМ и выше лишь несколько снижает выход ассоциатов [10]. Литературные данные также показывают, что образование ассоциатов по ионизованным азоксиромным группам реагентов сопровождается бато- и гиперхромными эффектами, изменением протолитических свойств и растворимости реагентов.

Спектры поглощения разных форм ПК и БПК в присутствии и в отсутствие ПАВ представлены на рис. 1, 2. Видно, что НПАВ не влияет на положение максимума той или иной формы реагентов, а только увеличивает оптическую плотность в некоторых случаях. В присутствии КПАВ положения максимумов длин смещены батохромно для форм реагентов при тех же pH, т.е. ассоциаты ПК и БПК с КПАВ образуются в более кислой среде. Изменения, которые можно наблюдать в спектрах поглощения ассоциатов реагентов с КПАВ, позволяют предположить изменение кислотно-основных свойств реагентов при данных условиях.

Константы диссоциации. Ранее нами изучены цветометрические и кислотно-основные характеристики ПК и БПК в отсутствие ПАВ [11]. В данной работе исследовано влияние ЦП, ЦТМА и ОП-7 на оптические и цветометрические свойства ПК и БПК.

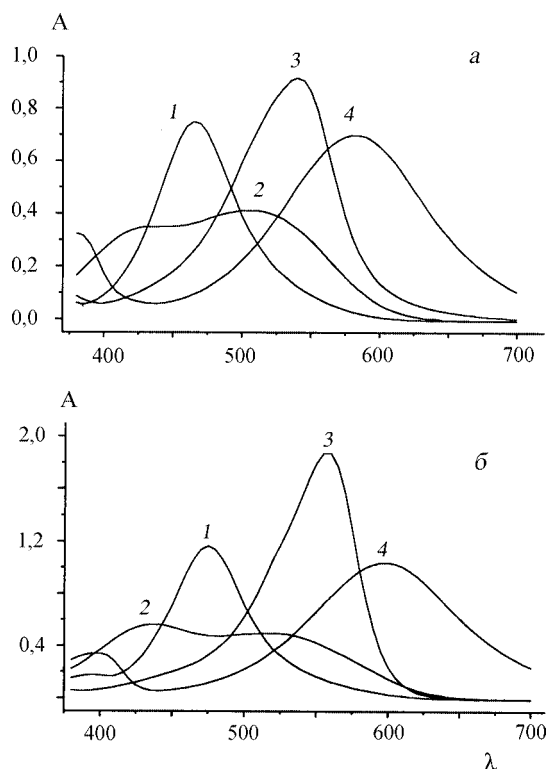


Рис. 1. Спектры поглощения ПК (а) и БПК (б) при pH: а) 1 – 0,5; 2 – 4,6; 3 – 8,1; 4 – 13; б) 1 – 5 М H_2SO_4 ; 2 – 1,4; 3 – 6,0; 4 – 1 М NaOH ($c(ПК) = c(БПК) = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,226$; $l = 1$ см)

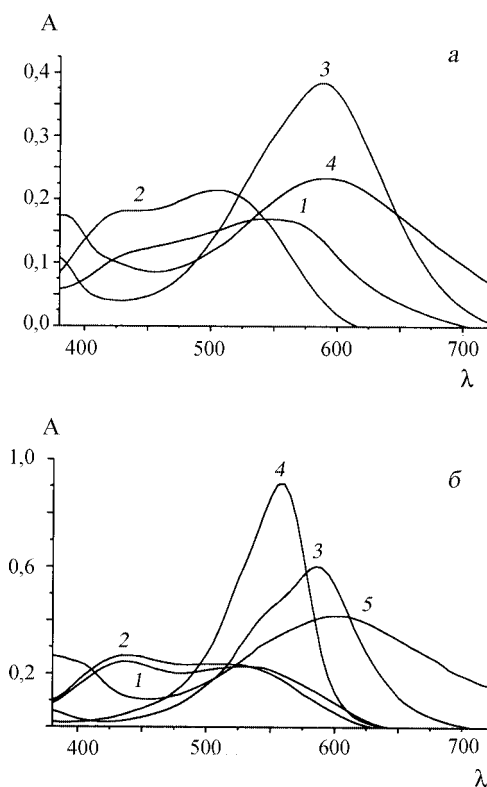


Рис. 2. Спектры поглощения ассоциатов ПК (а) и БПК (б) с ЦП и ОП-7 (а: 1 – ЦП, pH 4,35; 2 – ОП-7, pH 4,55; 3 – ЦП, pH 8,6; 4 – ЦП, pH 12,4; б: 1 – ЦП, pH 0,6; 2 – ОП-7, pH 1,3; 3 – ЦП, pH 5,9; 4 – ОП-7, pH 6,3; 5 – ЦП, pH 11,0; $c(ПК) = c(БПК) = 2 \cdot 10^{-5}$ М; $c(ПАВ) = 8 \cdot 10^{-5}$ М; $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,226$; $l = 1$ см)

Таблица 1

Влияние ПАВ на константы диссоциации ПК и БПК ($n = 7-10, P = 0,95$)

рК	ПК	ПК:ЦП		ПК:ЦМА		ПК:ОП-7		БПК	БПК:ЦП		БПК:ЦМА		БП
		1:1,25	1:2	1:1,25	1:2	1:1,25	1:2		1:1,25	1:2	1:1,25	1:2	
рК ₁ (мзоб)	2,68	2,45±0,08	2,12±0,05	2,54±0,04	2,26±0,10	2,75±0,02	2,79±0,02	-	-	-	-	-	-
рК ₂ (шв)	2,38	2,45	2,35	2,40	2,36	2,80	2,82	-	-	-	-	-	-
рК ₃ (мзоб)	6,35	6,02±0,03	5,80±0,08	6,05±0,03	6,00±0,05	6,41±0,01	6,41±0,02	4,03	3,98±0,10	3,70±0,05	4,01±0,09	3,96±0,03	4,08±0,02
рК ₄ (шв)	6,30	6,23	6,20	6,32	6,28	6,51	6,57	4,2	3,90	3,7	4,23	4,25	4,24
рК ₅ (мзоб)	10,01	10,01±0,03	-	10,07±0,06	9,94±0,11	10,34±0,04	10,48±0,03	9,02	8,90±0,09	-	9,00±0,07	8,92±0,04	9,10±0,04
рК ₆ (шв)	10,36	10,00	-	10,25	9,90	10,42	10,51	9,0	8,73	-	8,96	8,70	9,10
рК ₇ (мзоб)	-	-	-	-	-	-	-	11,23	-	-	11,12±0,05	-	11,24±0,03
рК ₈ (шв)	-	-	-	-	-	-	-	11,7	-	-	11,45	-	11,77

Т а б л и ц а 2

Влияние соотношения R:ЦП на константы диссоциации ПК и БПК ($n = 7-10, P = 0,95$)

R	pK	R:ЦП					
		1:0	1:1,25	1:2	1:3,75	1:7,5	1:50
ПК	$pK_{0(мс)}$	2,68	2,45±0,08	2,12±0,05	2,07±0,05	1,82±0,05	0,85±0,08
	$pK_{0(мс)}$	2,38	2,45	2,35	2,21	1,85	0,60
	$pK_{1(мс)}$	6,35	6,02±0,03	5,80±0,08	5,68±0,04	5,62±0,03	5,44±0,03
	$pK_{1(мс)}$	6,30	6,23	6,20	5,93	5,89	5,87
	$pK_{2(мс)}$	10,01	10,01±0,03	–	10,23±0,04	10,18±0,03	10,12±0,04
	$pK_{2(мс)}$	10,36	10,00	–	9,84	9,60	9,87
БПК	$pK_{1(мс)}$	4,03	3,98±0,10	3,70±0,05	3,58±0,03	3,46±0,06	3,47±0,09
	$pK_{1(мс)}$	4,2	3,90	3,7	3,55	3,49	3,45
	$pK_{2(мс)}$	9,02	8,90±0,09	–	9,36±0,07	8,94±0,06	8,84±0,08
	$pK_{2(мс)}$	9,0	8,73	–	9,50	9,20	9,10
	$pK_{3(мс)}$	11,23	–	–	–	–	–
	$pK_{3(мс)}$	11,7	–	–	–	–	–

Т а б л и ц а 3

Спектрофотометрические характеристики ПК и БПК в присутствии и в отсутствие ПАВ

Реагент	Форма	pH	λ , нм	$\epsilon_R \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R+ЦП} \cdot 10^{-4}$	$\epsilon_{R+ОП-7} \cdot 10^{-4}$
ПК	Kat ₁	0,7–0,9	460	1,94±0,01	1,71±0,01	1,94±0,01
	M	4,5–4,8	440	0,97±0,01	0,91±0,02	0,98±0,01
			510	1,17±0,01	1,12±0,02	1,16±0,01
	H ₂ R ²⁻	8,1–8,6	540	2,53±0,02	2,04±0,05	2,59±0,03
	HR ³⁻	11,0–11,5	550	1,32±0,02	0,76±0,02	1,29±0,01
R ⁴⁻	1M NaOH	580	1,87±0,01	–	–	
БПК	Kat ₁	5M H ₂ SO ₄	470	2,92±0,02	2,82±0,02	2,90±0,01
	M	1,8–2,1	440	1,46±0,01	1,38±0,01	1,49±0,01
			510	1,32±0,01	1,28±0,01	1,31±0,01
	H ₂ R ²⁻	6,0–6,4	550	3,02±0,02	3,21±0,03	4,45±0,06
	HR ³⁻	10,6–11,1	550	1,84±0,02	1,80±0,04	2,07±0,03
R ⁴⁻	13,1–13,2	590	2,51±0,01	–	–	

В табл. 1 приведены данные о влиянии выбранных нами ПАВ на константы диссоциации ПК и БПК. Концентрация ПАВ превышала стехиометрически необходимую концентрацию реагента, поскольку в случае КПАВ растворы с концентрацией ПАВ меньше концентрации реагента неистинны. Из данных табл. 1 видно, что увеличение концентрации КПАВ приводит к уменьшению pK диссоциации ПК и БПК. Значения констант диссоциации, полученных цветометрическим методом, отличаются от тех, которые были получены методом изобестических точек, на 0,2–0,3 единицы (в единицах pK).

Влияние ПАВ на рН-кривые. Изучено влияние ЦП на свойства реагентов. На рис. 3 показаны рН-кривые для ПК и БПК, полученные нами ранее [11]. На рис. 4 приве-

дены рН-кривые для ассоциатов ПК и БПК с ЦП, в которых концентрация ЦП превышает концентрацию реагентов в 50 раз, а концентрация реагента ниже в 2,5 раза, чем на рис. 3. Сравнивая рН-кривые реагентов и ассоциатов, можно увидеть, что области существования молекулярной и H₂R²⁻ форм реагентов смещены в более кислую область, а плато существования этих форм расширено.

Исследовано влияние концентрации ЦП до концентрации, близкой к ККМ, на константы диссоциации ПК и БПК (табл. 2); видно, что чем выше концентрация ЦП, тем ниже величина pK. При оптимальных значениях рН и длина волн для каждой формы реагента (содержание этанола 8 об.%) определены молярные коэффициенты поглощения

Молярные коэффициенты ($МК \cdot 10^{-4}$) цветотрических функций для ЦП и ЦТМА в виде ассоциатов с ПК и БПК ($2,0 \cdot 10^{-6}$ – $2,4 \cdot 10^{-5}$ М ПАВ)

R	Форма R (среда)	ПАВ	X	Y	Z	L	A	B	S	T	W	G
ПК	рН 4,6–4,7	ЦП	-13,60±1,64	-8,51±0,33	15,04±0,83	-3,90±0,25	-11,49±1,13	-10,18±0,59	-11,31±0,49	-	9,58±0,37	-25,22±0,65
		ЦТМА	-22,11±0,66	-18,85±0,79	-	-8,97±0,38	-6,64±0,39	-13,63±0,42	-14,97±0,30	-	5,08±0,33	-27,52±0,61
	рН 8,4–8,6	ЦП	-27,79±1,74	-13,55±1,21	9,25±1,35	-8,24±0,73	-28,47±1,87	-18,21±0,72	-19,09±1,58	-49,03±1,75	11,56±0,86	-84,07±2,81
		ЦТМА	-29,78±0,94	-16,14±0,93	-	-10,05±0,64	-21,59±0,65	-	-12,96±0,61	-41,05±1,24	-	-76,84±2,67
БПК	рН 2,0–2,1	ЦП	-42,03±1,45	-31,27±1,41	-	-14,38±0,64	-19,26±1,72	-33,52±1,83	-36,52±1,81	-	10,88±0,48	-75,96±3,36
		ЦТМА	-	-	-	-	-	-6,60±0,44	-6,40±0,64	-	-	-12,56±1,48
	рН 6,3–6,5	ЦП	-66,07±2,22	-25,03±0,86	-	-	-70,33±1,30	-30,43±1,56	-52,45±0,84	-64,95±1,18	38,23±0,86	-157,44±4,99
		ЦТМА	-43,53±1,99	-17,65±0,87	-	-11,16±0,53	-58,21±1,06	-34,28±1,94	-39,63±1,72	-66,48±1,44	-29,99±0,50	-143,19±5,42

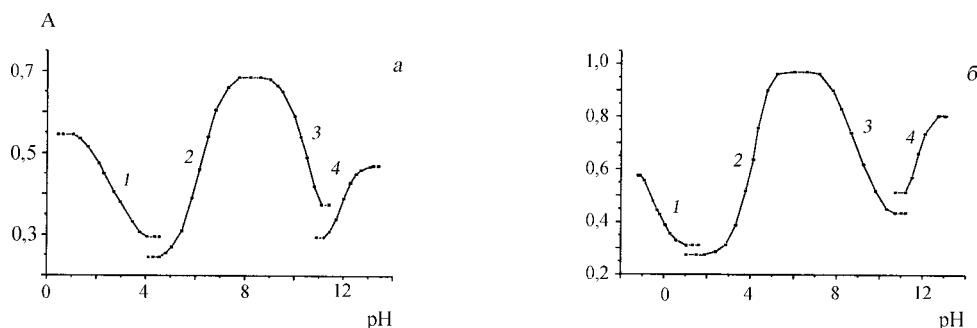


Рис. 3. Зависимость светопоглощения растворов ПК и БПК от кислотности среды при λ , нм: а: 1 – 460; 2,3 – 540; 4 – 580; б: 1 – 470; 2,3 – 550; 4 – 590 ($c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 4 \cdot 10^{-5}$ М; $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,226$; $l = 0,5$ см)

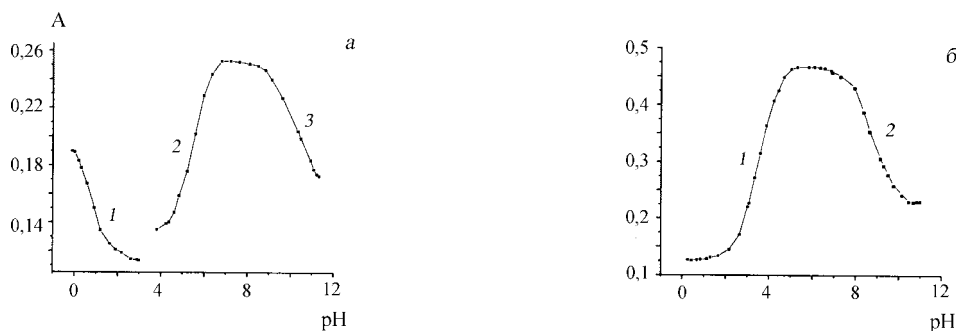


Рис. 4. Зависимость светопоглощения ассоциатов ПК и БПК с ЦП от кислотности среды при λ , нм: а: 1 – 460; 2,3 – 550; б: 1, 2 – 580 ($c(\text{ПК}) = c(\text{БПК}) = 1,6 \cdot 10^{-5}$ М; $2 \cdot 10^{-4}$ М ЭДТА; 1,6 об.% этанола; $l = 0,226$; $l = 0,5$ см; R:ЦП=1:50)

(МКП) в интервале концентраций $4 \cdot 10^{-6}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ М. Данные для МКП реагентов ПК и БПК в присутствии ПАВ и без них приведены в табл. 3. Видно, что чувствительность реагентов во всех формах в присутствии КПАВ ниже, чем без него, и значительно ниже, чем с НПАВ.

Цветотрические характеристики. В табл. 4 приведены молярные коэффициенты (МК) цветотрических функций для ЦП и ЦТМА в ассоциатах с ПК и БПК. Полученные коэффициенты даны для концентраций КПАВ от $2,0 \cdot 10^{-6}$ до $2,4 \cdot 10^{-5}$ М.

Аналитическое применение. Учитывая высокие значения МКП, реагенты ПК и БПК можно использовать не только традиционно для фотометрического определения ионов металлов, но и для определения концентрации ПАВ [8]. Если сравнить с литературными данными для молярного коэффициента поглощения в присутствии ЦП (для фотометрического определения ЦП с помощью БПК $\epsilon = 2,2 \cdot 10^4$) [12, 13], видно, что, используя МК цветотрических функций, можно определять более низкие концентрации КПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антонович В.П., Новоселова М.М., Назаренко В.А. // ЖАХ. 1984. **39**. С. 1157.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Лобачева И.В., Белолитцева Г.М. // ЖАХ. 1981. **36**. С. 1471.
3. Пешкова В. М., Громова М. И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М., 1976.
4. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М., 1991.
5. Саввин С.Б., Маров И.Н., Чернова Р.К. и др. // ЖАХ. 1981. **36**. С. 850.
6. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белолитцева Г.М. // ЖАХ. 1980. **35**. С. 1128.
7. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. // ЖАХ. 1988. **43**. №2. С. 303.
8. Горенштейн Л.И., Тананайко М.М., Сухан В.В. // Укр. хим. журн. 1995. **61**. С. 31.
9. Назаренко В.А., Новоселова М.М., Антонович В.П. // ДАН УССР, Сер. Б. 1980. С. 53.
10. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Белоусова В.В. и др. // ЖАХ. 1978. **33**. С. 1473.
11. Иванов В.М., Мамедова А.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. С. 167.
12. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. // ЖАХ. 1990. **45**. С. 63.
13. Тананайко М.М., Горенштейн Л.И. // Укр. хим. журн. 1992. **58**. С. 177.

Поступила в редакцию 01.10.02