

УДК 543.4: 54.412.2

ОПТИЧЕСКИЕ, ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТИЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

В.М. Иванов, М.Г. Цепков, В.Н. Фигуровская

(кафедра аналитической химии, e-mail: mvonavi@mail.ru)

Изучены оптические и цветометрические характеристики 4-диметиламиноазобензол-4'-сульфо-кислоты (метилового оранжевого, МО) в водных растворах при pH 2–9. Получены уравнения градуировочных графиков зависимости цветометрических функций от концентрации и вычислены молярные коэффициенты цветометрических функций. Спектрофотометрическим методом определены константы диссоциации МО при ионной силе 0,01–0,20, они приведены к ионной силе, равной 0, и сопоставлены с литературными данными. Показаны преимущества цветометрии перед спектрофотометрией при определении концентрации МО.

Ключевые слова: метиловый оранжевый, оптические и цветометрические характеристики, константы диссоциации.

Метиловый оранжевый (МО; 4-диметиламино-4'-сульфоазобензол; 4-диметиламиноазобензол-4'-сульфо-кислота) известен как двухцветный индикатор в кислотно-основном титровании [1]. Несмотря на почти 100-летний срок его широкого использования в аналитической химии сведения о химико-аналитических характеристиках МО ограничены и немногочисленны, а в ряде случаев противоречивы. Так, интервал pH изменения окраски зависит от температуры (pH 3,1–4,4 при 20°C; $pK_a = 4,1$; $pT = 3,76$; pH 2,5–3,7 при 100°C; $pT = 3,1$), растворителя (pH 3,1–4,4 в воде; pH 1,0–2,7 в 90%-м ацетоне; pH 4,1–5,5 в 8 М растворе LiCl; pH 4,0–5,0 в 4,5 М растворе CaCl₂) [2, 3]. В то же время при ионной силе 0–0,5 и 20°C константа диссоциации постоянна ($pK_a = 3,46$) [2], что противоречит законам термодинамики. Изменение интервала pH цветового перехода обусловлено изменением константы диссоциации МО в данных условиях. Выбор варианта титрования (кислота – основанием, основание – кислотой) влияет на погрешность титрования и зависит от субъективных качеств исполнителя, поскольку цвет раствора в конечной точке титрования также зависит от варианта титрования.

Практически отсутствуют сведения о влиянии поверхностно-активных веществ (ПАВ) на константы диссоциации МО, хотя это важно при использовании метода при анализе реальных вод, содержащих ПАВ. Цвет растворов МО при различной кислотности не подтвержден спектрами поглощения, а интенсивность окраски – молярными коэффициентами поглощения индивидуальных форм. В связи с использованием до

сих пор вариантов колориметрического определения pH перспективна замена визуальной оценки цвета фотометрической или спектрофотометрической. Самостоятельный интерес может представлять изучение цветометрических функций метилового оранжевого.

Цель настоящей работы – изучение спектрофотометрических и цветометрических характеристик метилового оранжевого, определение константы диссоциации при переменной ионной силе.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Раствор метилового оранжевого ($1,5 \cdot 10^{-4}$ М) готовили растворением в воде 0,0488 г натриевой соли реагента (мол. масса 327,3) квалификации “ч.д.а.” Растворы KCl, HCl, CH₃COONa готовили по навескам реагентов квалификации “ч.д.а.”

Аппаратура. Оптические характеристики получали на спектрофотометрах “Shimadzu-2201”, “Shimadzu UV-120”, фотоэлектроколориметре КФК-3 ($l = 1$ см), цветометрические характеристики – на колориметре “Спектрон” (ОКБА “Химавтоматика”, г. Чирчик, $l = 0,5$ см), кислотность растворов контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 на универсальном иономере ЭВ-74, настроенном по раствору гидрофталата калия (pH 4,01). Измеряли 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; G – показатель желтизны.

Результаты и их обсуждение

Спектры светопоглощения регистрировали для обеих индивидуальных форм и их смесей при концентрации метилового оранжевого $1,5 \times 10^{-5}$ М. Индивидуальные формы имеют по одному максимуму светопоглощения: 508 нм ($\text{pH} < 2$) и 463 нм ($\text{pH} > 4$) для кислотной (красного цвета) и основной (желтого цвета) форм соответственно. Семейство кривых при pH 2,2–3,8 пересекается в изобестической точке при 480 нм (рис. 1), $\epsilon_{480} = 2,79 \times 10^4$. На положение максимума светопоглощения всех форм не влияет изменение ионной силы в диапазоне 0,0–0,5 (KCl). Молярные коэффициенты поглощения вычисляли по данным для градуировочных графиков в диапазоне концентраций МО $(2,98\text{--}14,90) \times 10^{-6}$ М и $(5,96\text{--}29,80) \times 10^{-6}$ М для красной и желтой форм соответственно (табл. 1).

Цветометрические характеристики, полученные для форм HA^- и A^- , представлены в табл. 2, 3. При этом почти для всех цветиметрических параметров наблюдается линейная зависимость от концентраций. Для всех линейных зависимостей выведены уравнения вида $y = a + bc$, где c – концентрация реагента (М), y – величина цветиметрической функции, b – коэффициент чувствительности, a – свободный член. Для большинства уравнений параметр b (молярный коэффициент цветиметрической функции) имеет пятый-шестой порядок, что больше (на порядок) величины молярного коэффициента поглощения. Это позволяет значительно повысить чувствительность определения концентраций обеих форм МО по сравнению с обычным фотометрическим методом. Полученные параметры градуировочных зависимостей представлены в табл. 4.

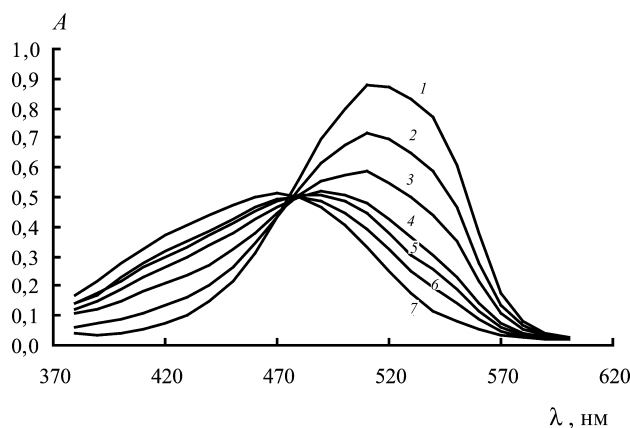


Рис. 1. Спектр $1,8 \times 10^{-5}$ М раствора метилового оранжевого ($l = 1,0$ см) при $I = 0,1$ и разных значениях pH : 1 – 1,28; 2 – 2,7; 3 – 3,16; 4 – 3,52; 5 – 3,75; 6 – 3,96; 7 – 4,75

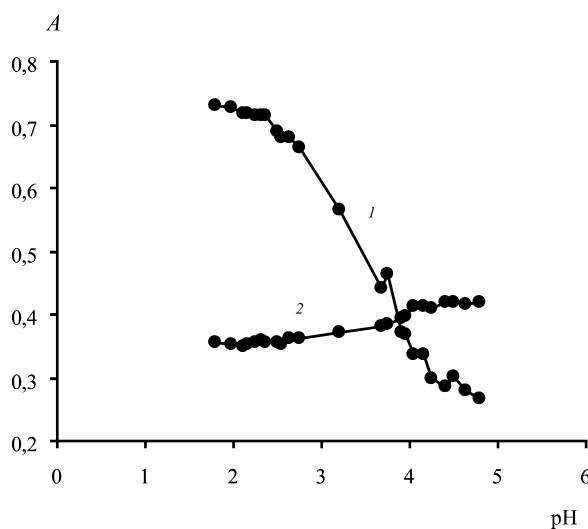


Рис. 2. Зависимость оптической плотности $1,5 \times 10^{-5}$ М раствора метилового оранжевого от pH , измеренная при максимумах поглощения красной (1) и желтой (2) форм ($I = 0,01$)

Т а б л и ц а 1

Уравнения градуировочных графиков и молярные коэффициенты поглощения индивидуальных форм растворов метилового оранжевого ($I = 0,1; n = 5; P = 0,95$)

Форма МО (рН)	λ , нм	Уравнение градуировочного графика	s_r
Кислотная (1,3)	440	$(-0,33 \pm 0,01) + (9,2 \pm 0,6) \times 10^3 c$	0,07
	450	$(-0,03 \pm 0,01) + (1,4 \pm 0,05) \times 10^4 c$	0,04
	460	$(-0,02 \pm 0,04) + (1,9 \pm 0,2) \times 10^4 c$	0,10
	510	$(-0,028 \pm 0,021) + (4,7 \pm 0,2) \times 10^4 c$	0,04
	530	$(-0,024 \pm 0,023) + (4,3 \pm 0,2) \times 10^4 c$	0,04
	550	$(-0,06 \pm 0,02) + (3,0 \pm 0,2) \times 10^4 c$	0,06
Основная (4,6)	440	$(-0,05 \pm 0,02) + (2,6 \pm 0,1) \times 10^4 c$	0,05
	450	$(-0,05 \pm 0,02) + (2,53 \pm 0,09) \times 10^4 c$	0,04
	460	$(0,007 \pm 0,007) + (2,63 \pm 0,04) \times 10^4 c$	0,02
	510	$(-0,002 \pm 0,003) + (1,60 \pm 0,03) \times 10^4 c$	0,02
	530	$(0,004 \pm 0,002) + (6,4 \pm 0,3) \times 10^3 c$	0,05
	550	$(0,002 \pm 0,002) + (2,4 \pm 0,2) \times 10^3 c$	0,08

Т а б л и ц а 2

Цветометрические характеристики растворов метилового оранжевого при рН 1,9

$c, M \times 10^5$	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
R_{510}	0,769	0,659	0,563	0,479	0,406
X	86,91	84,49	82,98	81,24	79,53
Y	85,09	79,95	75,74	71,80	68,80
Z	100,20	93,96	88,38	83,12	77,96
L	93,91	91,66	89,73	87,87	86,09
A	6,53	11,74	17,20	21,88	26,26
B	0,128	0,302	0,732	1,199	1,876
S	6,532	11,740	17,220	21,910	26,320
T	1,124	1,473	2,437	3,137	4,087
W	91,07	85,59	79,95	74,95	70,22
G	5,816	10,690	16,540	22,100	28,090

Константа диссоциации. Зависимость оптической плотности от рН приведена на рис. 2. Видно, что целесообразнее измерять оптическую плотность при 508, а не при 463 нм, так как зависимость A –рН при 508 нм выражена четче.

Константу диссоциации рассчитывали исходя из данных оптической плотности при разных значениях рН раствора по формуле [4]

$$pK = -\log [(A - A_{(HA)}) / (A_{(A^-)} - A)] + pH,$$

Т а б л и ц а 3

Цветометрические характеристики растворов метилового оранжевого при pH 9,2

$c, M \times 10^5$	0,3	0,6	0,9	1,2	1,5
R_{510}	0,877	0,841	0,804	0,77	0,74
X	87,91	86,43	85,19	83,54	82,79
Y	90,08	88,83	87,67	86,25	85,51
Z	99,34	98,68	84,7	77,47	72
L	96,02	95,5	95,02	94,42	94,1
A	-0,74	-1,19	-1,44	-1,93	-1,99
B	4,351	8,453	12,4	16,61	20,26
S	4,414	8,537	12,49	16,72	20,35
T	98,68	98,1	96,7	96,66	95,65
W	94,06	90,35	86,55	82,37	78,8
G	8,012	15,14	21,96	28,76	34,67

Т а б л и ц а 4

Уравнения градуировочных графиков для цветиметрических характеристик $(0,3-1,5) \times 10^{-5}$ М растворов метилового оранжевого

Цветиметрические характеристики	pH 1,9		pH 9,2	
	Уравнение градуировочного графика	s_r	Уравнение градуировочного графика	s_r
R_{510}	$(0,88 \pm 0,02) - (3,3 \pm 0,2) \times 10^4 c$	0,06	$(0,910 \pm 0,003) - (1,15 \pm 0,02) \times 10^4 c$	0,02
X	$(89,0 \pm 0,3) - (6,5 \pm 0,3) \times 10^5 c$	0,05	$(89,1 \pm 0,3) - (4,4 \pm 0,3) \times 10^5 c$	0,06
Y	$(89,9 \pm 0,8) - (1,49 \pm 0,09) \times 10^6 c$	0,06	$(91,2 \pm 0,2) - (3,9 \pm 0,2) \times 10^5 c$	0,05
Z	$(106,6 \pm 0,7) - (1,96 \pm 0,07) \times 10^6 c$	0,04	$(114 \pm 5) - (2,9 \pm 0,5) \times 10^6 c$	0,16
L	$(96,1 \pm 0,2) - (6,9 \pm 0,3) \times 10^5 c$	0,04	$(96,5 \pm 0,1) - (1,64 \pm 0,08) \times 10^5 c$	0,05
A	$(0,9 \pm 0,5) + (1,74 \pm 0,06) \times 10^6 c$	0,03	$(-0,4 \pm 0,1) - (1,3 \pm 0,1) \times 10^5 c$	0,08
B	$(-0,3 \pm 0,1) + (1,3 \pm 0,2) \times 10^5 c$	0,13	$(0,4 \pm 0,2) + (1,33 \pm 0,02) \times 10^6 c$	0,01
S	$(0,9 \pm 0,5) + (1,74 \pm 0,06) \times 10^6 c$	0,03	$(0,5 \pm 0,2) + (1,34 \pm 0,02) \times 10^6 c$	0,01
T	$(0,2 \pm 0,2) + (2,5 \pm 0,2) \times 10^5 c$	0,08	$(99,5 \pm 0,2) - (2,5 \pm 0,2) \times 10^5 c$	0,07
W	$(96,3 \pm 0,02) - (1,77 \pm 0,03) \times 10^6 c$	0,02	$(98,0 \pm 0,2) - (1,28 \pm 0,02) \times 10^6 c$	0,01
G	$(0,03 \pm 0,2) + (1,85 \pm 0,03) \times 10^6 c$	0,01	$(1,6 \pm 0,4) + (2,23 \pm 0,04) \times 10^6 c$	0,02

где A – оптическая плотность раствора при данном значении pH, $A_{(HA)}$ и $A_{(A^-)}$ – значения оптической плотности красной и желтой форм МО. На участках

переходной области кривых A –pH выбраны значения оптической плотности для определения константы диссоциации расчетным методом ($n = 4-5$). Напри-

Т а б л и ц а 5

<i>I</i>	0,01	0,02	0,05	0,10	0,20
<i>pK</i>	3,49 ± 0,04	3,43 ± 0,02	3,20 ± 0,01	3,14 ± 0,01	3,0 ± 0,1

мер, при $I = 0,01$ в интервале pH 1,8–4,8 величина $A_{(\text{HA})} = 0,730$; $A_{(\text{A}^-)} = 0,270$ при 508 нм; величина A менялась в диапазоне 0,727–0,301. Полученные величины pK : 3,53; 3,52; 3,45 и 3,46 (в среднем $3,49 \pm 0,04$). При ионной силе 0,10 получены величины pK : 3,12; 3,15; 3,13 и 3,14 (в среднем $3,14 \pm 0,01$). Величины pK при различной ионной силе (I) приведены в табл. 5.

Для пересчета констант на ионную силу $I = 0$ проводили экстраполяцию в координатах

$$pK^c - I, pK^c - \sqrt{I}, pK^c - \sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) \quad [3] \text{ и}$$

$$I = 0,01-0,2.$$

$$pK^c = (3,41 \pm 0,06) - (2,2 \pm 0,6) \times \sqrt{I}; \quad R = 0,907, \quad (1)$$

$$pK^c = (3,56 \pm 0,06) - (1,3 \pm 0,2) \times \sqrt{I}; \quad R = 0,961, \quad (2)$$

$$pK^c = (3,64 \pm 0,06) - (2,1 \pm 0,3) \times [\sqrt{I}/(1+\sqrt{I})];$$

$$R = 0,975. \quad (3)$$

Из указанных выше линейных зависимостей наибольший коэффициент корреляции имеет уравнение (3), на основании чего мы можем принять рассчитанную величину $pK^{(I=0)}$ равной $3,64 \pm 0,06$. Полученное значение близко к приведенному в литературе (но без указания ионной силы) $pK = 3,76$ [2] и $pK = 3,36$ [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хольцбехер З., Дивизи Л., Крал М., Шука Л., Влачил Ф. Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1979.
2. Индикаторы. Т. 1 / Под ред. Э. Бишоп. М., 1976. С. 111.
3. Лайтнинен Г.А. Химический анализ. М., 1966. С. 70.
4. Основы аналитической химии. Практическое руководство / Под ред. Ю. А. Золотова. М., 2003. С. 409.
5. Основы аналитической химии. Кн. 2 / Под ред. Ю. А. Золотова. М., 2004. С. 49.

Поступила в редакцию 10.09.10

OPTICAL, TSVETOMETRIC AND ACID-BASIC CHARACTERISTICS OF METHYL ORANGE

V.M. Ivanov, M.G. Tsepkov, V.N. Figurovskaya

(Division of Analytical Chemistry)

Are investigated optical and tsvetometric characteristics of 4-dimethylaminoazobenzen-4'-sulphoacid (methyl orange, MO) in water solutions at pH 2–9. The equations calibration of the diagrams of dependence tsvetometric of functions from concentration are received and are calculated molare factors tsvetometric of functions. Spectrophotometric the method determines constants dissociation MO at ionic force 0.01–0.2, they are given to ionic force 0 and are compared to the literary data. The advantages tsvetometry before spectrophotometry are shown at determination of concentration MO.

Key words: methyl orange, optical and tsvetometric of the characteristic, constant dissociation

Сведения об авторах: Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru); Цепков Максим Геннадьевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ; Фигуровская Валентина Николаевна – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук ((495) 939-22-77).