

УДК 543.552+547.632–035.67

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРІЯ БАРВНИКІВ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВОГО РЯДУ: ЕРІОХРОМЦІАНІНУ R, ХРОМАЗУРОЛУ S ТА КСИЛЕНОВОЛОГО ОРАНЖЕВОГО

О. Тимошук, Р. Харчук, П. Ридчук

Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: otymoshuk@ukr.net

Методом осцилографічної полярографії досліджено процес відновлення барвників трифенілметанового ряду: еріохромціаніну R, хромазуролу S та ксиленолового оранжевого. З'ясовано, що барвники трифенілметанового ряду, залежно від умов експерименту, відновлюються на ртутному краплинному електроді з водних розчинів у дві або три стадії. Досліджено вплив кислотності середовища на вольтамперні характеристики процесу відновлення барвників із водних розчинів та вибрано умови їх кількісного визначення.

Ключові слова: вольтамперометрія, еріохромціанін R, хромазурол S, ксиленоловий оранжевий.

Барвники трифенілметанового ряду (ТФМБ) набули широкого застосування в аналітичній хімії. Наприклад, лише чотирьом представникам цього класу органічних реагентів – пірокатехіновому фіолетовому (ПКФ), ксиленоловому оранжевому (КО), еріохромціаніну R (ER) та хромазуролу S (XS) (рис. 1) – присвячено понад тисячу наукових праць у галузі аналітичної хімії у період 1960–2009 рр. і запропоновано методики для визначення більшості металів періодичної системи.

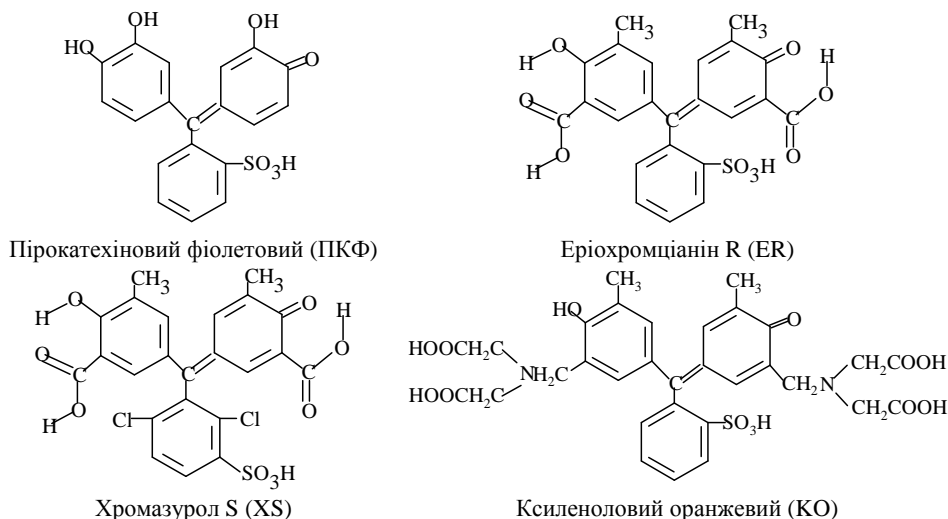


Рис. 1. Барвники трифенілметанового ряду

Проте основна частина публікацій (близько 90–95 %) стосується застосування цих барвників у спектрофотометричному та титриметричному (комплексометричному) аналізі. Це пов'язано із властивістю трифенілметанових барвників змінювати забарвлення під дією кислотності середовища та у процесі комплексоутворення з іонами металів.

Електрохімічні властивості барвників цього класу вивчені мало. Зокрема, у літературних джерелах нема даних про вольтамперометричні властивості ER, а властивості ПКФ уперше вивчені нами [1]. Відомості про електрохімічну поведінку XS і КО нечисленні, малодоступні й дещо суперечливі [2–9]. Автори [2–6] з'ясували, що одноелектродному відновленню, ймовірно карбоксильної групи КО, відповідає пік з $E_{1/2} = (-0,4) - (-0,5)$ В (н.к.е.) при рН 3,0. Однак про існування ще одного піка відновлення зазначено лише в працях [2, 3]. У [2–6] не розглядали піки за потенціалів катодніших -1 В. Відновлення комплексних сполук металів із КО може відбуватись як за адсорбційним [2, 5, 6], так і за каталітичним механізмом [4]. Відомості про електрохімічну поведінку XS також дещо суперечливі [7–9]. Цей барвник відновлюється у дві стадії ($E_{1/2}^1 = -0,30$ В (н.к.е.), $E_{1/2}^2 = -1,02$ В (н.к.е.) рН 5,0 [288] і $E_{1/2}^1 = -0,39$ В (н.к.е.), $E_{1/2}^2 = -1,03$ В (н.к.е.) рН 3,0 [9]). Згідно з [7], висоти обох піків відновлення не залежать від кислотності середовища, а потенціал відновлення першого піка зсувається у катодну ділянку зі збільшенням рН розчину. У праці [9] зазначено про складний характер залежності струму I від рН, однак лінійність для цієї залежності зберігається у межах кислотності рН = 4,0–7,0; потенціал першого піка відновлення зі зменшенням кислотності середовища зсувається у катодну ділянку, а потенціал другого піка практично не залежить від кислотності середовища і незначно зсувається в анодну ділянку зі збільшенням рН. Перший пік відновлення відповідає оборотному процесу, а другий – необоротному [7, 9]. Вольтамперометричним методом досліджували процес відновлення лише однієї комплексної сполуки XS (із європієм (III)) [9]. З іншого боку, з'ясовано, що наведені вище барвники трифенілметанового ряду каталізують процеси виділення водню на поверхні ртутної краплі під час відновлення іонів Ru(IV), Ir(IV) та Rh(III), що дає змогу підвищити чутливість методик вольтамперометричного визначення платинових металів. Вольтамперометрична активність XS, ER та КО порівняно з каталітичними струмами відновлення іонів платинових елементів є незначною, тому хвилями відновлення органічних адендів можна знехтувати. Однак, для кращого розуміння описаних каталітичних ефектів [10–15] з огляду на збільшення інтересу до електрохімічних властивостей ТФМБ у світі [2–9] та для розширення галузей застосування цих реагентів у прикладній хімії, дослідження електрохімічних властивостей XS, ER та КО є необхідним і актуальним.

Вольтамперометричні дослідження проводили на осцилополярографі ЦІА-03 та вольтамперометричній установці з лінійною розгорткою потенціалу з триелектродною чарункою: індикаторний електрод – ртутний краплинний електрод (р.к.е.), електрод порівняння – насичений каломелевий (н.к.е.), допоміжний електрод – платиновий. Електрокапілярні криві одержували за допомогою полярографа ПУ-2. На чарунку накладали напругу поляризації з трикутною або пилкоподібною формою розгортки потенціалу залежно від мети експерименту. Розчинений кисень видаляли, пропускаючи через розчин очищений аргон (15 хв). Розчини ТФМБ розчиненням точної наважки відповідних сертифікованих реактивів фірми “ChemaPol” кваліфікації х.ч. з паспортизованим вмістом основного компонента 98 % (ER), 93 % (XS) та 60 % (КО).

ТФМБ відновлюються у широких межах кислотності середовища. Залежно від концентрації гідроген-іонів, простежується поява двох або трьох полярографічних кривих (рис. 2). Попередньо вивчали вплив фонового електроліту на процес відновлення барвників. Як фоновий електроліт апробовано розчини NaClO_4 , NaCl , NaNO_3 та CH_3COONa . Виявлено, що зміна фонового електроліту мало впливає на вольтамперометричні характеристики систем. Кислотність середовища створювали у межах: рН 1,0–3,0 – HClO_4 ; рН 3,5–6,5 – ацетатний буферний розчин; рН 7,0–11,5 – аміачний буферний розчин.

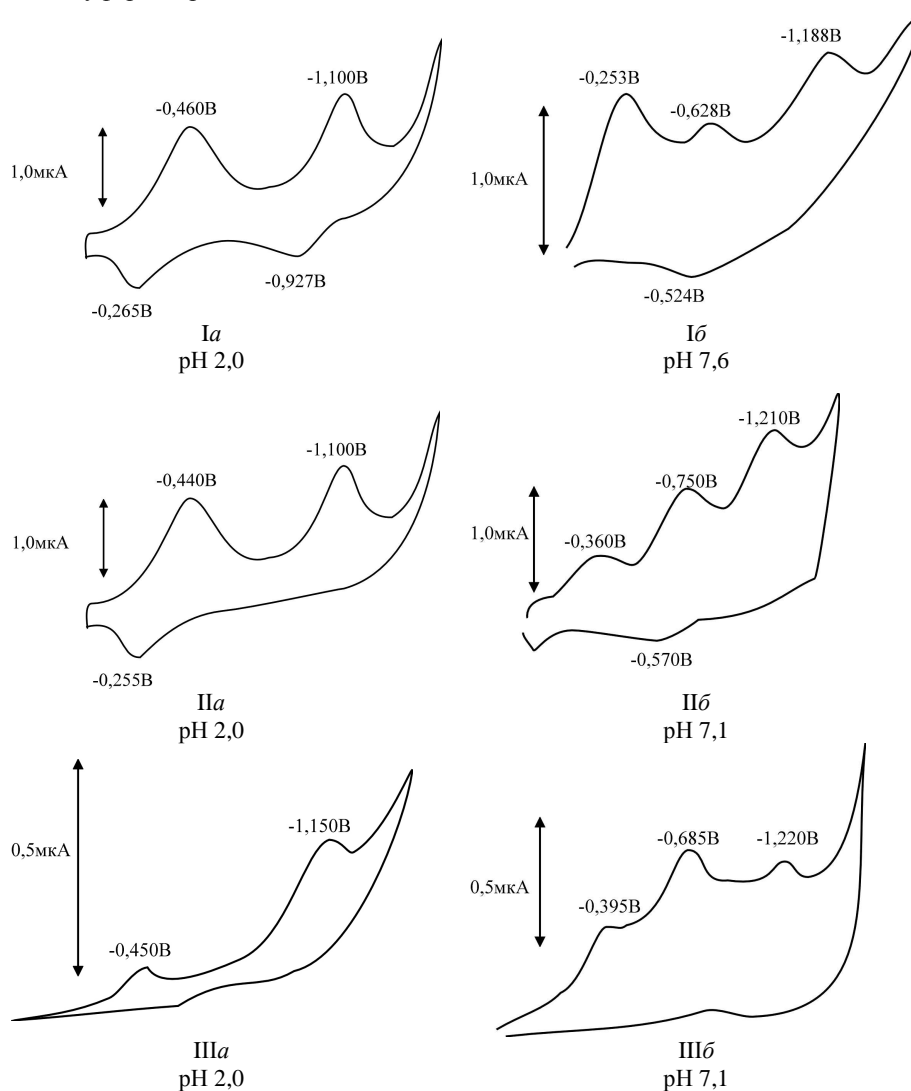


Рис. 2. Відновлення ТФМБ із водних розчинів: I – ER; II – XS; III – КО;
 $C_{\text{ТФМБ}} = 1,0 \times 10^{-3}$ моль/л, $V = 0,5$ В/с

Таблиця 1

Залежність вольтамперометричних характеристик процесу відновлення ТФМБ від кислотності середовища, $C_{\text{ТФМБ}} = 1,0 \times 10^{-3}$ моль/л

рН	Пік 1		Пік 2		Пік 3	
	$I_{\text{п}}^{\text{к}}$, мкА	$-E_{\text{п}}^{\text{к}}$, В	$I_{\text{п}}^{\text{к}}$, мкА	$-E_{\text{п}}^{\text{к}}$, В	$I_{\text{п}}^{\text{к}}$, мкА	$-E_{\text{п}}^{\text{к}}$, В
Еріохромціанін R						
1,05	1,20	0,415	1,57	1,075	–	–
2,0	1,15	0,458	1,45	1,098	–	–
3,1	1,13	0,495	1,41	1,120	–	–
4,1	1,12	0,530	1,45	1,138	–	–
5,0	1,10	0,558	1,35	1,157	–	–
5,5	?	0,576	?	1,165	?	0,200
5,95	?	0,585	?	1,170	?	0,225
7,6	?	0,628	?	1,188	?	0,253
8,1	?	0,642	?	1,200	?	0,278
8,5	2,45	0,659	2,6	1,216	2,5	0,300
9,0	3,5	0,680	4,0	1,222	3,8	0,320
10,1	4,8	0,690	6,2	1,230	5,4	0,332
11,0	7,0	0,700	8,1	1,238	7,6	0,365
Хромазуrol S						
1,1	1,15	0,390	1,60	1,070	–	–
2,0	1,12	0,440	1,58	1,100	–	–
2,95	1,12	0,500	1,50	1,125	–	–
4,1	1,10	0,555	1,50	1,140	–	–
5,0	1,12	0,620	1,52	1,167	–	–
6,1	?	0,685	?	1,188	?	0,310
7,1	?	0,750	?	1,210	?	0,360
7,9	?	0,810	?	1,230	?	0,395
8,5	2,30	0,830	2,45	1,240	0,5	0,425
9,0	3,30	0,845	3,30	1,260	0,7	0,460
10,0	3,90	0,860	4,20	1,275	1,0	0,495
11,1	4,40	0,880	4,80	1,280	1,6	0,545
Ксиленоловий оранжевий						
1,1	0,12	0,395	0,30	1,130	–	–
2,1	0,10	0,450	0,32	1,150	–	–
3,0	0,12	0,490	0,30	1,165	–	–
3,95	0,10	0,550	0,28	1,180	–	–
5,1	0,10	0,605	0,32	1,195	–	–
5,5	?	0,630	?	1,200	?	0,325
6,6	?	0,685	?	1,220	?	0,395
7,1	1,6	0,715	0,75	1,230	0,45	0,425
8,0	1,75	0,760	1,05	1,245	0,60	0,485
8,5	2,0	0,780	1,40	1,250	0,80	0,530
9,1	2,2	0,820	1,60	1,260	0,90	0,575
10,0	2,4	0,845	1,80	1,268	1,20	0,625
11,2	3,4	0,895	2,80	1,275	1,60	0,680

Поява додаткового піка відновлення ТФМБ зі зменшенням кислотності середовища, очевидно, пов'язана зі зміною форми існування барвника у цих умовах. Окрім того, поява нового піка за певних умов призводить до його накладання з

першим піком, що унеможливило вимірювання висот цих піків з надійною точністю. Також іноді спостерігали ефект накладання другого піка з фоновою лінією розряду електроліту за потенціалів катодніших -1 В. Тому в табл. 1 символ “?” означає наявність погано відтворюваного піка, а символ “-” – відсутність піка. Зі збільшенням рН потенціал першого піка лінійно зсувається у катодну ділянку: для ER при рН 1,0–8,5 із нахилом 28 мВ/рН, для XS при рН 1,0–7,9 нахил 60 мВ/рН, для КО при рН 1,1–7,1 нахил 54 мВ/рН. Катодний струм незначно зменшується зі зменшенням кислотності середовища у межах рН 1,0–5,0. Останній пік відновлення барвників також зсувається у катодну ділянку зі зменшенням кислотності середовища, і струм відновлення мало залежить від концентрації гідроген-іонів при рН 1,0–5,5. З подальшим зменшенням кислотності середовища (рН 5,5–8,0) фіксування висот піків відновлення утруднене внаслідок появи ще одного піка та відсутності лінійної ділянки залишкового струму (див. табл. 1).

Значення an_a розраховували за нахилом висхідної гілки вольтамперограми, різницею потенціалів хвилі та півхвилі та за різницею у значеннях потенціалів катодного й анодного процесів (за наявності анодних піків). У випадку одержання значень an_a різними методами його усереднювали. Знайдені потенціали півхвиль процесу відновлення ТФМБ та значення an_a такі: для ER $-0,310$ В ($an_a = 0,31$) та $-0,963$ В ($an_a = 0,34$) при рН 2,0; $-0,112$ В ($an_a = 0,34$), $-0,541$ В ($an_a = 0,55$) та $-1,105$ В ($an_a = 0,58$) при рН 7,6; $-0,248$ В ($an_a = 0,41$), $-0,605$ В ($an_a = 0,50$), $-1,170$ В ($an_a = 0,68$) при рН 11,0; для XS $-0,285$ В ($an_a = 0,31$) та $-0,995$ В ($an_a = 0,45$) при рН 2,0; $-0,225$ В ($an_a = 0,35$), $-0,735$ В ($an_a = 0,32$) та $-0,995$ В ($an_a = 0,53$) при рН 7,1; для КО $-0,292$ В ($an_a = 0,30$) та $-1,0563$ В ($an_a = 0,51$) при рН 2,0; $-0,269$ В ($an_a = 0,38$), $-0,544$ В ($an_a = 0,34$) при рН 7,1.

Із переходом від кислого до лужного середовища кінетичні обмеження природи струму відновлення ТФМБ зростають (табл. 2). Від’ємні значення кутового коефіцієнта залежності Семерано можна пояснити тим, що зі збільшенням швидкості подачі напруги поляризації процес відновлення барвника не встигає повністю реалізуватися. Одержані електрокапілярні криві для водних розчинів ТФМБ (рис. 3) також свідчать про відсутність адсорбції барвників на поверхні ртутної краплі.

Таблиця 2

Залежність удосконаленого критерію Семерано від кислотності середовища процесу відновлення ТФМБ із водних розчинів

ER				XS				КО			
рН	P1	P2	P3	рН	P1	P2	P3	рН	P1	P2	P3
1,05	0,65	0,56	-	1,05	0,65	0,60	-	1,1	0,62	0,77	-
2,0	0,49	0,48	-	2,0	0,49	0,57	-	2,1	0,51	0,67	-
3,1	0,42	0,38	-	2,95	0,42	0,49	-	3,0	0,41	0,53	-
4,1	0,33	0,25	-	4,1	0,33	0,42	-	3,95	0,38	0,40	-
5,0	0,25	<0	-	5,0	0,25	0,28	-	5,1	0,32	0,34	-
8,5	0,18	<0	<0	8,5	0,18	<0	<0	8,0	<0	<0	<0
9,0–11,0	<0	<0	<0	9,0–11,1	<0	<0	<0	8,5–11,2	<0	<0	<0

Характер зміни потенціалів для процесів відновлення ТФМБ залежно від швидкості подачі напруги поляризації, згідно з критерієм Нікольсона–Шайн ($(\Delta E_{p/2}/\Delta \log V - V)$), відповідає кривій IV [16], що є ознакою необоротності процесу. Необоротне перенесення електронів підтверджують розраховані нами значення an_a та

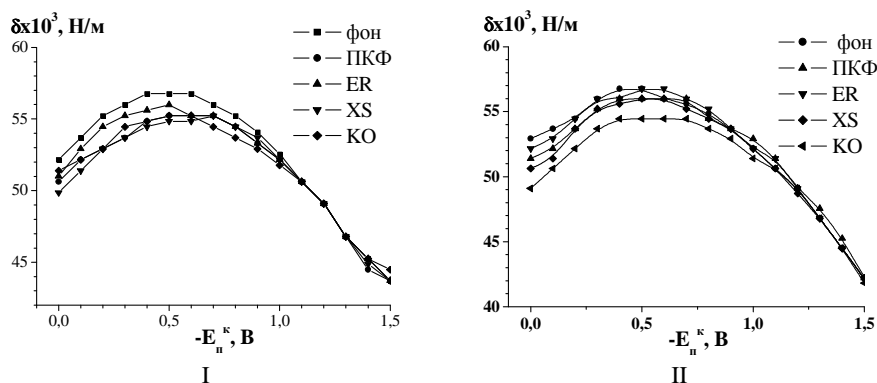


Рис. 3. Електрокапілярні криві розчинів барвників трифенілметанового ряду на фоні 0,16 моль/л NaClO_4 , $C_{\text{ТФМБ}} = 2,5 \times 10^{-4}$ моль/л: I – рН 1,5; II – рН 12,0

значно більші від одиниці співвідношення між катодним і анодним струмами для одних процесів і відсутність анодного полярографічного піка для інших. На підставі виконаних досліджень ми розробили методики вольтамперометричного визначення ТФМБ із задовільною відтворюваністю результатів (табл. 3).

Таблиця 3

Метрологічні характеристики вольтамперометричного визначення ТФМБ

Межі лінійної залежності I_n^k , мкА від $C_{\text{ЕР}}$, моль/л	Рівняння градуйованого графіка	Коефіцієнт кореляції R	Нижня межа визначення C_n , моль/л
Еріохромціанін R			
$1,0 \times 10^{-4} - 1,5 \times 10^{-3}$	$I_n^k = 0,17 + 0,10 \times 10^4 C$	0,9892	$2,08 \times 10^{-4}$
Хромазуrol S			
$1,0 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-3}$	$I_n^k = 0,05 + 0,11 \times 10^4 C$	0,9857	$1,52 \times 10^{-4}$
Ксиленоловий оранжевий			
$7,0 \times 10^{-4} - 4,0 \times 10^{-3}$	$I_n^k = 0,06 + 0,04 \times 10^4 C$	0,9884	$8,72 \times 10^{-4}$

Для аналітичного визначення барвників використовували перший пік при рН 3,0, оскільки у цих умовах аналітичний сигнал мало залежить від зміни кислотності середовища. Розроблені методики можна рекомендувати для полярографічної стандартизації ТФМБ.

Отже, досліджено полярографічну поведінку ТФМБ у водних розчинах. З'ясовано, що барвники трифенілметанового ряду, залежно від умов експерименту, відновлюються на ртутному краплинному електроді із водних розчинів у дві або три стадії. Досліджено вплив кислотності середовища на вольтамперні характеристики процесу відновлення барвників із водних розчинів та вибрано умови їхнього кількісного визначення.

1. Тимошук О., Врублевська Т. Вольтамперометрія пірокатехінового фіолетового в водних розчинах // Вісн. Ужгород. ун-ту. Сер. хім. 2001. Вип. 6. С. 77–80.

2. *Abdel-Hamid Refat, El-Sagher Hussein M., Rabia Mostafa K.* Electrochemical studies on sulfonephthaleins. Part 3. Kinetics of electrochemical reduction of xylenol orange and square-wave adsorptive cathodic stripping voltammetry of its lanthanum complex // *Can. J. Chem.* 1997. Vol. 75. N 2. P. 162–168. Цит. за Internet chem. databases NLM ACS.–CODEN: CJCHAG ISSN:0008-4042, CAN 126:350890 AN 1997:221961.
3. *Veber M., Csanyi L.J.* Polarographic study of xylenol orange // *J. Electroanal. Chem.* 1979. Vol. 101. N 3. P. 419–428.
4. *Gao Xiaoxia, Zhang M.* Studies on the electroanalytical chemistry of rare earth elements – polarographic catalytic wave of europian–xylenol orange system // *Sci. Sin. Ser.B.* 1982. Vol. 25. N 7. P. 690–697. Цит. за Internet chem. databases NLM ACS.–CODEN: SSBSEF, CAN 97:174094 AN 1982:574094.
5. *Meryan V.T.* Voltammetric determination of calcium in the presence of xylenol orange // *Bul. Acad. Stiinte Repub. Mold., Stiinte Biol. Chim.* 1993. N 1. P. 60–63. Цит. за Internet chem. databases NLM ACS. CODEN: IAMNEN, CAN 119:84785 AN 1993:484785.
6. *Zhang Qin, Qi Shixue* Polarographic adsorptive complex wave of indium-xylenol orange // *Huaxe Shiji.* 1987. Vol. 9. N 1. P. 9–11. Цит. за Internet chem. databases NLM ACS. CODEN: HUSHDR, CAN 106:226656 AN 1987:226656.
7. *Liu Yanmin, Yu Zemu, Wang Erkang* Polarography of chrome azurol S // *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao.* 1985. Vol. 6. N 1. P. 23–28. Цит. за Internet chem. databases NLM ACS. CODEN: KTHPDM, ISSN: 0251-0709 CAN 103:168563 AN 1985:568563.
8. *Ishida Ryoei, Mizuma Akiko* Polarography of chromazurol S // *Nippon Kagaku Zasshi.* 1969. Vol. 90. N 11. P. 1130–1133. Цит. за Internet chem. databases NLM ACS. CODEN: NPKZAZ, CAN 72:62214 AN 1970:62214.
9. *Левицкая Г.Д., Пястка Л.О., Дубас Л.З.* Определение европия (III) методом переменноточковой полярографии в присутствии хромазуrola S // *Журн. аналит. химии.* 1998. Т. 53. № 11. С. 1180–1183.
10. *Врублевська Т., Тимошук О.* Дослідження вольтамперометричної поведінки іонів Ru(IV) в присутності пірокатехіну та пірокатехінового фіолетового // *Вопросы химии и хим. технологии.* 2001. № 2. С. 9–11.
11. *Врублевська Т.Я., Тимошук О.С.* Про механізм виникнення полярографічних каталітичних струмів водню у розчинах рутенію (IV) // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* 2002. № 3. С. 73–78.
12. *Врублевская Т.Я., Вронская Л.В., Тимошук А.С.* Применение пирокатехинового фиолетового для осциллополярографического определения рутенія (IV) // *Тез. докл. VII Всеросс. конф. Органические реагенты в аналитической химии: Саратов, 20–25 сентября 1999.* Саратов, 1999. С. 217.
13. *Тимошук О.С., Новик І.В., Мелешко О.М.* та ін. Нова методика для вольтамперометричного визначення малих кількостей Ru(IV) // *Тези доп. Першої Всеукр. конф. студентів та аспірантів Сучасні проблеми хімії, присв. 140-річчю з дня народження С.М. Реформатського: Київ, травень 2000 р.* Київ, 2000. С. 15.
14. *Тимошук О.С., Врублевська Т.Я.* Вольтамперометричне визначення малих кількостей Ru в присутності Pt і Pd // *Тези доп. Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присв. 100-річчю від дня народження проф. М.П. Комаря: Харків, 15–19 травня 2000 р.* Харків, 2000. С. 192.

15. *Тимошук О., Врублевська Т.* Вольтамперометрія Ru(IV) в присутності Ir(IV) та Rh(III) // Львівські хімічні читання – 2001. Зб. наук. праць Восьмої наук. конф.: Львів, 24–25 травня 2001. Львів, 2001. С. У13.
16. *Nicholson R., Shain Y.* Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems // *Analyt. Chem.* 1964. Vol. 36. N 4. P. 706–723.

VOLTAMMETRY OF THREEPHENYLMETHANE DYES: ERIOCHROMCIANIN R, CHROME AZUROL S AND XYLENOL ORANGE

O. Tymoshuk, R. Kharchuk, P. Rydchuk

*Ivan Franko National University of Lviv
Kyryla & Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: otymoshuk@ukr.net*

The investigation of the reduction process in threephenylmethane dyes eriochromcianin R, chrome azurol S and xyleneol orange was carried out by means of oscillographic polarography method. It is shown that threephenylmethane dyes reduce on m.e. from water solutions by two or three stages depending on the experiment conditions. The influence of the medium acidity on current-voltage characteristics of the reduction process of dyes from water solutions was investigated and the conditions of their quantitative determination were chosen.

Key words: voltammetry, eriochromcianin R, chrome azurol S, xyleneol orange.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КРАСИТЕЛЕЙ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВОГО РЯДА: ЭРИОХРОМЦИАНИНА R, ХРОМАЗУРОЛА S И КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО

А. Тимошук, Р. Харчук, П. Ридчук

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,
ул. Кирилла и Мефодия, 6, 79005 Львов, Украина
e-mail: otymoshuk@ukr.net*

Методом осциллографической полярографии исследовано процесс восстановления красителей трифенилметанового ряда: эриохромцианина R, хромазуrola S и ксиленолового оранжевого. Показано, что красители трифенилметанового ряда в зависимости от условий эксперимента восстанавливаются на ртутном каплюющем электроде из водных растворов в две или три стадии. Исследовано влияние кислотности среды на вольтамперометрические характеристики процесса восстановления красителей из водных растворов и выбраны условия их количественного определения.

Ключевые слова: вольтамперометрия, эриохромцианин R, хромазуrol S, ксиленоловый оранжевый.

Стаття надійшла до редколегії 02.11.2010

Прийнята до друку 24.12.2010