

УДК: 543.4:535.6

А.Н.Чеботарев, Д.В.Снигур, И.С.Ефимова, Е.В.Бевзюк

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ РАВНОВЕСИЙ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИИ ПОЛНОГО ЦВЕТОВОГО РАЗЛИЧИЯ**

Показана принципиальная возможность использования функции полного цветового различия ( $\Delta E$ ) для изучения кислотно-основных равновесий и определения констант ионизации в растворах красителей наряду с известными цветометрическими функциями. При этом упрощается и сокращается математический аппарат по сравнению с существующими подходами метода химической цветометрии и классических физико-химических методов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Цветометрия — научное направление о способах измерения цвета и его количественном выражении. Метод химической цветометрии (МХЦ), заключающийся в расчете цветовых характеристик анализируемого объекта на основе имеющихся спектрофотометрических данных, позволяет не только различить спектрально близкие вещества, но и получить дополнительные сведения о них [1, 2]. Среди основных цветометрических характеристик (ЦХ), таких как координаты цвета, показатели белизны и желтизны, для исследования кислотно-основных равновесий в растворах, используется характеристика насыщенности, именно ее производная — удельное цветовое различие [1]. Одной из ЦХ является полное цветовое различие ( $\Delta E$ ), то есть различие между двумя цветами, которое рассчитывается различными способами на основе математической разности двух цветов на базе равноконтрастных систем [3]. Функция  $\Delta E$  широко применяется в пищевой и текстильной промышленности [1, 4], медицине и стоматологии [5—7]; в практике химического анализа  $\Delta E$  используется при построении тест-шкал для визуально-цветометрического определения различных компонентов [8]. Однако сведения о возможности применения цветовых различий для исследования протолитических равновесий с участием ионогенных группировок и функционально-аналитических групп, необходимые для описания процессов взаимодействия реагентов с компо-

нентами различных химических систем, как неорганической, так и органической природы, отсутствуют. Как правило, для решения этой задачи прибегают к классическим физико-химическим и физическим методам.

В настоящей работе показана и обсуждена возможность применения различных подходов к расчету  $\Delta E$  при изучении протолитических равновесий в растворах красителей на примере трифенилметанового красителя ксиленолового оранжевого (КО), который характеризуется большим количеством кислотно-основных равновесий с достоверно определенными константами ионизации ( $pK$ ) различными физико-химическими и физическими методами (табл. 1).

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ.** При изучении кислотно-основных равновесий в водном растворе КО с концентрацией

Т а б л и ц а 1  
Константы ионизации ксиленолового оранжевого

№	Группа	Метод						
		Электрофорез [9]	Потенциометрия [10]	СФМ [11, 12]	ПМР [13]	МХЦ [14]		
1	$-\text{SO}_3\text{H}$	—	—	—	-1.74	—	—	-1.73
2	$=\text{OH}^+$	—	—	—	-1.09	—	—	-1.10
3	$-\text{COOH}$	—	—	—	0.76	—	—	0.70
4	$-\text{COOH}$	1.25	2.06	2.00	—	—	1.13	1.12
5	$-\text{COOH}$	2.15	2.16	2.74	—	2.60	2.53	2.53
6	$-\text{COOH}$	3.20	3.56	4.49	—	3.70	3.15	3.05
7	$-\text{OH}$	6.10	7.34	7.50	6.46	6.40	6.28	6.31
8	$=\text{NH}^+$	10.0	9.68	10.30	10.46	8.40	8.70	10.45
9	$\equiv\text{NH}^+$	—	12.61	12.00	12.28	12.20	10.5	12.38

1·10<sup>-3</sup> моль/л регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ “ЛОМО-Спектр”, Санкт-Петербург, РФ) в кюветах с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380—780 нм. Для определения рК в ряд мерных колб вносили по 5 мл стандартного раствора КО, в каждой создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне от 18 М (по сульфатной кислоте) до рН 14 через единицу значений кислотности. При нечетном разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения рН уменьшали до 0.25 ед. кислотности. В работе использовали реактивы квалификации не ниже ч.д.а., необходимую кислотность создавали растворами сульфатной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 в паре с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 на иономере И-130, откалиброванным по стандартным буферным растворам. Использовали следующие ЦХ: X, Y, Z — координаты цвета в системе CIEXYZ; L, A, B — в системе CIELAB; L, u, v — в CIELuv; полные цветовые различия  $\Delta E_{uv}$ ,  $\Delta E_{76}$  — соответственно цветовые различия модели CIELuv и CIELAB [1—3]. Необходимые ЦХ исследуемых растворов получали исходя из координат цвета X, Y, Z, рассчитанных на основании зарегистрированных спектров поглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Полученные значения преобразовывали в координаты L, A, B равноконтрастной системы CIELAB, а последние — в координаты L, u, v модели CIELuv, исходя из которых определяли цветовые различия по следующим формулам:

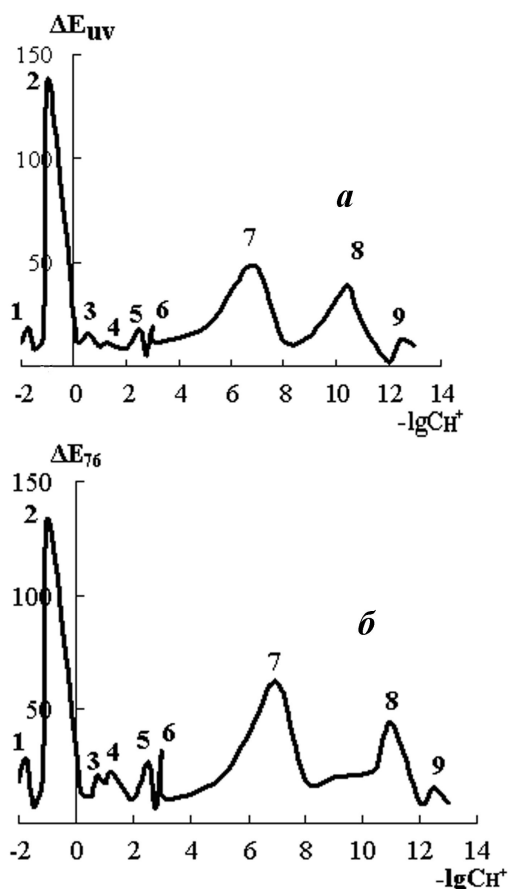
$$\Delta E_{uv} = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta u)^2 + (\Delta v)^2}, \quad (1)$$

где  $\Delta L = L_1 - L_2$ ,  $\Delta u = u_1 - u_2$ ,  $\Delta v = v_1 - v_2$ ;

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

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

Расчеты и обработку результатов проводили на созданной нами программе “Цветометрический калькулятор”, написанной на языке С#. Приведенные в табл. 1 рК, принятые нами за “реперные”, сравнивались со значениями рК КО, рассчитанными с использованием функции  $\Delta E$ .



Зависимость величины  $\Delta E$  ксиленолового оранжевого от кислотности среды в моделях CIELuv (а) и CIELAB (б).

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** На основании проведенных цветометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимости  $\Delta E$  растворов КО от кислотности среды. Один из существенных минусов цветового пространства CIEXYZ — его неравномерность, что не дает возможности вычисления цветовых различий. Поэтому были разработаны повторяемые системы стандартов цветопередачи, а именно — универсальные модели, в рамках которых можно было бы устанавливать соответствие цветов, таких как цветовые пространства CIELuv и CIELAB, позволяющее определять  $\Delta E$  [3]. Используя массив спектрофотометрических данных и соответствующих расчетов, мы построили кривые зависимостей  $\Delta E$  от величины кислотности среды (рисунок).

Модель CIELuv не нашла широкого применения в связи с неудобством при пересчете ко-

Т а б л и ц а 2

Константы ионизации ксиленолового оранжевого, установленные с использованием функций полного цветового различия  $DE_{uv}$  и  $DE_{76}$  ( $n=3$ ,  $P=0.95$ )

№	Группа	$pK^*$
1	$-\text{SO}_3\text{H}$	$-1.75 \pm 0.15$
2	$=\text{OH}^+$	$-1.10 \pm 0.25$
3	$-\text{COOH}$	$0.75 \pm 0.05$
4	$-\text{COOH}$	$1.25 \pm 0.05$
5	$-\text{COOH}$	$2.50 \pm 0.05$
6	$-\text{COOH}$	$3.00 \pm 0.13$
7	$-\text{OH}$	$6.50 \pm 0.03$
8	$\equiv\text{NH}^+$	$10.50 \pm 0.03$
9	$\equiv\text{NH}^+$	$12.50 \pm 0.02$

ординат цвета, однако полученные значения  $\Delta E$  и вид зависимости от кислотности среды (рисунок, а) позволяют говорить о существовании в растворе десяти кислотно-основных форм КО, равновесия между которыми характеризуются 9 константами равновесия, что согласуется с известными литературными данными, приведенными в табл. 1. Более адаптированным к цветовым расчетам является созданное в 1976 году пространство CIELAB, которое изначально разрабатывалось как объективный метод описания цвета с использованием источника света, цветового образца и наблюдателя. Это теоретическое пространство может быть концептуализировано как трехмерный цилиндр с осью, идущей сквозь центр сверху вниз. Тем не менее CIELAB использует квадратную плоскость, чтобы показать, как красно-зеленая и желто-синяя оси проходят сквозь цилиндр [3]. Вид зависимости  $\Delta E_{76}=f(-\lg C_{H^+})$  в системе CIELAB (рисунок, б) аналогичен для системы CIE<sub>uv</sub> (рисунок, а), однако следует отметить большую дифференциацию пиков в сравнении с моделью CIE<sub>uv</sub>. Как видно из рисунка, кривые имеют по 9 максимумов, нахождением абсцисс которых определяют соответствующие значения  $-\lg C_{H^+}$ , численно равные  $pK$  (табл. 2). Следует отметить, что значения  $pK$ , полученные с использованием моделей CIE<sub>uv</sub> и CIELAB, соответственно равны между собой.

Приведенные в табл. 2  $pK^*$  являются общими (единицами) для моделей CIE<sub>uv</sub> и CIELAB, что свидетельствует об адекватности данных мо-

делей несмотря на некоторые различия в методологии расчетов функций  $\Delta E$  в одном и другом случае. Как следует из сравнительного анализа данных табл. 1 и 2, полученные с использованием функций  $\Delta E$  результаты коррелируют между собой, что свидетельствует о принципиальной возможности использования функций  $\Delta E$  для определения  $pK$  в растворах. В целом необходимо отметить, что проблема создания однородного цветометрического пространства до настоящего времени не решена, а существующие частные решения позволяют единообразно толковать явления, связанные с цветосприятием и цветовыми расчетами. При этом система CIELAB сохраняет свое значение как способ наглядного выражения природы и величины цветовых различий, то есть как система спецификации цвета, а разработанные в последнее десятилетие формулы цветового различия позволяют оценивать полное цветовое различие образцов с большей точностью.

Таким образом, нами показана возможность использования цветометрической функции  $\Delta E$  при изучении и количественном описании кислотно-основных процессов в водных растворах красителей, а применение ее позволяет упростить математический аппарат и легко автоматизировать расчеты по сравнению с существующими подходами метода химической цветометрии и классическими физико-химическими методами.

**РЕЗЮМЕ.** Показано принципову можливість використання функції повного колірнього розрізнення ( $\Delta E$ ) для вивчення кислотно-основних рівноваг і визначення констант іонізації в розчинах барвників поряд з відомими кольориметричними функціями. При цьому спрощується математичний апарат у порівнянні з існуючими підходами методу хімічної кольориметрії і класичних фізико-хімічних методів.

**SUMMARY.** The principal possibility of using CIE color differences ( $\Delta E$ ) for study of acid-base equilibrium and ionization constants determination in dyes solutions along with known colorimetric functions was shown. The CIE color differences allows to simplify and reduce the mathematical apparatus instead of the existing approaches of chemical chromaticity method and classical physico-chemical methods.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.М., Кузнецова О.В. // Успехи химии. -2001. -70, № 5. -С. 411—428.

- 
2. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. // *Talanta*. -1996. -**43**. -P. 1187—1206.
  3. Домасев М., Гнатюк С. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. -СПб.: Питер, 2009.
  4. Yuerong Liang, Jianliang Lu, Lingyun Zhang *et al.* // *Food Chemistry*. -2003. -**80**, № 2. -P. 283—290.
  5. Shigemi Ishikawa-Nagai, Aki Yoshida, Maiko Skai *et al.* // *J. Dentistry*. -2009. -**37**, № 1. -P. 57—63.
  6. Razvan Ghinea, Maria M. Perez, Luis J. Herrera *et al.* // *J. Dentistry*. -2010. -**38**, № 2. -P. 57—64.
  7. Bong-Joon Kim, Yong-Keun Lee // *Dental Materials*. -2009. -**25**, № 9. -P. 1148—1154.
  8. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. -М.: Едиториал УРСС, 2002.
  9. Mori I., Shinogi M., Falk E., Kiso Y. // *Talanta*. -1972. -**19**. -P. 299—306.
  10. Ghjlivand M.B., Bamdad F., Chasemi J. // *Ibid.* -1998. -**46**. -P. 875—894.
  11. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. // *Pure & appl. chem.* -1983. -**55**, № 7. -P. 1137—1230.
  12. Rechak B., Korbl J. // *Coll. Czech. Chem. Comm.* -1960. -**25**. -P. 797—810.
  13. Костроміна Н.А., Крашневська Л.М., Кирилов А.І. // *Укр. хім. журн.* -1977. -**43**, № 2. -С. 454—459.
  14. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С., Борисюк Н.А., Снігур Д.В. // *Методы и объекты химического анализа*. -2011. -**6**, № 4. -С. 207—213.

Одесский национальный университет  
им. И.И.Мечникова

Поступила 16.10.2012