

УДК: 543.4:535.6

**А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Е. М. Гузенко, И. С. Ефимова,
Т. М. Щербакова**Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, alexch@ukr.net**МЕТОД ХИМИЧЕСКОЙ ЦВЕТОМЕТРИИ В ИССЛЕДОВАНИИ
ПРОТОЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИАНИДИНА**

На основании данных спектрофотометрических исследований водных растворов цианидина в широком интервале кислотности (рН) рассчитаны цветометрические функции показателя желтизны и полного цветового различия и показана принципиальная возможность их применения для определения констант ионизации цианидина.

Ключевые слова: цианидин, химическая цветометрия, протолитические равновесия, константы ионизации.

Цветометрия – научное направление о способах количественного описания цвета объектов различной природы. Метод химической цветометрии (МХЦ) заключается в расчете цветовых координат объектов на основе имеющихся спектральных характеристик химических систем и позволяет различать спектрально близкие вещества и получать новые данные о них [1, 2]. Согласно законам Грассмана [3-8] для определения цвета необходимы три независимо измеряемых параметра, два из которых характеризуют цвет, третий — интенсивность. Однако в аналитической химии эти параметры используют редко из-за некоторых методических особенностей количественных измерений. Математическое описание цвета в МХЦ базируется на том, что любой результирующий цвет можно представить в виде смеси (суммы) определенных количеств трех линейно независимых цветов [5]. Для количественной оценки цвета создавались и совершенствовались цветоизмерительные системы, такие как модель CIEXYZ (является основой построения всех цветовых моделей), RGB (поддерживает работу цифровой техники), CIELAB (обработка изображений, текстильная, пищевая промышленность) и др. [6-8]. Внедрение МХЦ сдерживалось трудностями в аппаратурном оформлении и погрешностью определения координат цвета [2, 9]. Наряду с координатами цвета используют цветовой тон, т.е. совокупность цветовых оттенков, сходных с одним и тем же цветом.

Помимо чистых спектральных цветов также существует ряд цветов, которые называются ахроматическими или нейтральными. Ахроматическими называют цвета, не имеющие цветового тона и отличающиеся друг от друга только по светлоте. К ним относят черный, белый и лежащие между ними различные оттенки серого цвета. Для описания цвета, как правило, используют ряд цветометрических характеристик (ЦХ) или функций, среди которых наиболее используют насыщенность и чистоту цвета. Чистота цвета – характеристика цветового ощущения, позволяющая оценить долю чистой хроматической составляющей в общем цветовом ощущении. Насыщенность (S) — характеристика зрительного восприятия, служащая для оценки отличия данного цвета от ахроматического цвета той же светлоты. Светлота — характеристика ощущения, согласно которой предмет

кажется пропускающим или диффузно отражающим более или менее значительную долю падающего света. При увеличении светлоты любой цвет переходит в белый. Также следует отметить ещё две ЦХ: показатель желтизны (Y_1), описывающий изменение цвета образца от белого до желтого, а также полное цветовое различие (ΔE), являющееся математической разностью координат двух цветов [4-7]. Среди существующих цветовых моделей наиболее приемлемой для целей аналитической химии и, в частности, при построении колориметрических шкал, является система CIELAB [2] т.к. равные расстояния между точками, отвечающим разным цветам в этом пространстве, в любых его частях соотносятся со зрительным восприятием, что позволяет ввести удобную меру для количественного определения цветовых различий. В ряде случаев для расчетов приемлема и неравноконтрастная система XYZ [3]. В практике химического анализа подходы МХЦ применяют при создании цветных шкал для визуального тест-определения [10]. Метод также применим для исследования состояния органических реагентов в растворах, а именно для определения констант ионизации красителей [1, 2], и не требует оперирования исходными и равновесными концентрациями форм органического красителя в растворе, что существенно упрощает математический аппарат метода. Как правило, для определения рК органических красителей применяют классические физико-химические методы, например, спектрофотометрию, основанную на изучении зависимостей оптической плотности от рН раствора. При измерении оптической плотности очень важен правильный выбор длин волн, соответствующих максимумам поглощения света различными ионными и молекулярными формами реагентов. Ситуация осложняется при небольшом различии в положении максимумов и тем более при наличии таутомерных равновесий, накладывающихся на равновесия диссоциации. Существенным недостатком классических методов является необходимость оперирования как исходными, так и равновесными концентрациями кислотно-основных форм органического красителя, что приводит к значительному усложнению расчетов или к невозможности использования классических методов (например, для экстрактов растительных красителей).

Изменения кислотно-основных свойств органического реагента можно регистрировать, используя координаты цвета равноконтрастной колориметрической системы CIELAB, дающие информацию об интегральном распределении светопоглощения исследуемой равновесной системы в широком диапазоне длин волн (380÷780 нм). Это позволяет избежать погрешности, связанной с неправильным выбором измеряемых участков спектра поглощения реагента. Таким образом, существенно повышается достоверность получаемых результатов. Как правило, для определения показателя константы ионизации (**рК**) используют дифференциальные зависимости цвета от кислотности среды:

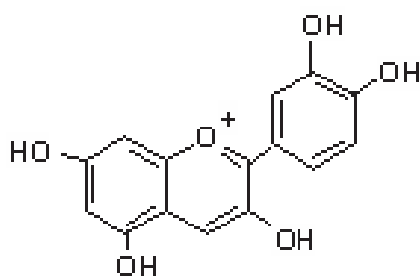
$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH},$$

где параметр SCD (*specific color discrimination* – удельное различие цвета) характеризует изменение насыщенности цвета при изменении рН [2].

Цель данной работы состояла в изучении принципиальной возможности использования цветометрических функций – показателя желтизны и полного цветового различия для определения рК цианидина в водных растворах.

Материалы и методы исследования

Для исследования нами выбран антоцианидиновый краситель – цианидин (ЦН) – 3,5,7,3',4' – пентагидроксибензфлавилий хлорид, который находит применение как пищевой краситель, компонент биологически активных добавок и



кислотно-основной индикатор. Ранее нами были установлены рК для этого красителя с использованием уже устоявшихся подходов МХЦ [11]. Рабочий раствор ЦН готовили экстракционным выделением из растительного материала. Для этого 5 г измельченных листьев краснокочанной капусты (*Brassica oleraceae L. capitata. f. rubra*) заливали 100 мл водно-спиртового раствора (30:70 об.%) и оставляли на сутки, периодически встряхивая

[12]. Полученные экстракты очищали согласно методике [13], количественно переносили в мерную колбу на 250 мл и доводили дистиллированной водой до метки. При изучении протолитических равновесий в растворах ЦН регистрировали спектры поглощения на спектрофотометре СФ-56 в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см в диапазоне длин волн 380÷780 нм. Для определения рК красителя в ряд мерных колб объемом 50 мл вносили по 4 мл основного раствора ЦН, в каждой создавали кислотность среды в диапазоне рН 1÷14 через единицу значений рН. При нечетком разделении максимумов и для большей дифференциации значений рК дискретность изменения кислотности уменьшали до 0,25 единицы рН. Известно [14], что содержание этанола до 10% не влияет заметно на величину рК, поэтому полученные величины констант ионизации ЦН можно отнести к водным растворам. Использовали следующие ЦХ: L, A, B координаты цвета в системе CIELAB; X, Y, Z – координаты цвета в системе XYZ; ΔE_{76} – полное цветовое различие и Y_1 – показатель желтизны. Координаты цвета получали методом избранных ординат с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра, а Y_1 и ΔE_{76} рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$Y_1 = \frac{100(1,28X - 1,06Z)}{Y}, \quad (1)$$

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

где $\Delta L=L_1-L_2$, $\Delta A=A_1-A_2$, $\Delta B=B_1-B_2$, с помощью созданной нами программы «Цветометрический калькулятор». В работе использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали с помощью растворов серной кислоты и гидроксида натрия, рН контролировали с помощью иономера И-130М, откалиброванного по стандартным буферным растворам, в комплекте со стеклянным индикаторным электродом ЭСЛ-63-07 и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1МЗ.

Результаты и их обсуждения

По результатам проведенных спектрофотометрических исследований и соответствующих расчетов построены кривые зависимостей (рис. 1 а, б.) цветометрических функций ΔE_{76} и Y_1 от кислотности среды.

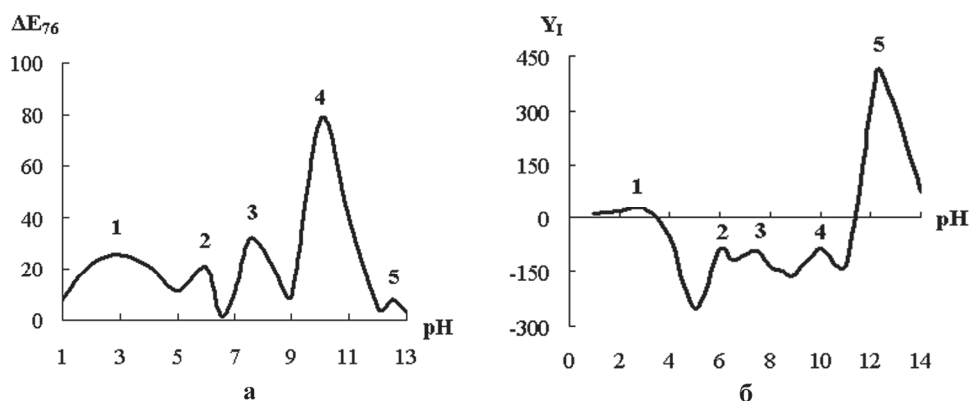


Рис. 1. Зависимость величины цветометрической функции от кислотности среды: а) полное цветовое различие; б) показатель желтизны.

Как видно из рис. 1 (а, б), форма представленных кривых в исследуемом диапазоне значений рН указывает на существование шести форм красителя, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Известно, что для абсолютно белого тела $Y_1=0$, для желтых и красных – $Y_1>0$; синих и зеленых – $Y_1<0$. Точки перелома на кривой зависимости величины Y_1 от рН отвечают областям перехода из одной формы в другую. Нахождением абсциссы каждого максимума (рис. 1а, б) получают соответствующие значения рН, численно равные величинам рК ЦН в растворе. Образование 5 максимумов подтверждает наличие 5 значений рК (таблица) для разных форм молекулы ЦН в растворе, каждая из которых характеризуется определенными значениями Y_1 , знак которого указывает на окраску раствора реагента в широком диапазоне кислотности среды и величиной ΔE_{76} . Для сравнения полученных значений рК ЦН с использованием ΔE_{76} и Y_1 , в таблице приведены ранее полученные результаты по определению рК с использованием функции SCD.

Таблица

Константы ионизации цианидина (n=3, P=0,95)

№, п/п	Группа	рК _{SCD} [11]	рК ΔE_{76}	рК Y_1
1	–ОН	3,05	3,00±0,12	2,80±0,13
2	–ОН	6,10	5,90±0,14	6,10±0,13
3	–ОН	7,50	7,60±0,15	7,50±0,14
4	–ОН	10,20	10,15±0,13	10,15±0,13
5	–ОН	12,70	12,80±0,12	12,80±0,12

Как видно из рис. 1 (а, б) и таблицы количество определенных нами констант соответствует количеству ионогенных групп, способных к кислотно-основной диссоциации. Значения pK , рассчитанные с использованием ЦФ Y_1 и ΔE_{76} коррелируют между собой и установленными ранее [11], что указывает на принципиальную возможность использования данных ЦФ для исследования протолитических равновесий в растворах красителей без необходимости оперирования равновесными концентрациями соответствующих ионно-молекулярных форм.

Таким образом, на основании данных спектрофотометрических исследований растворов цианидина в интервале кислотности среды pH 1–14 **рассчитаны ЦФ** показателя желтизны и полного цветового различия. На примере цианидина показана принципиальная возможность использования величин ЦФ для изучения протолитических процессов и определения констант ионизации красителей в водных растворах. Применение показателя желтизны и полного цветового различия позволяет упростить математический аппарат и легко автоматизировать расчеты по сравнению с существующими подходами метода химической цветометрии и классическими физико-химическими методами.

Литература

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry // Talanta. – 1996. – 43, – P. 1187-1206.
2. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. – 2001. – 70, №5. – с.411–428.
3. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. – СПб.: Питер, 2009. – 224с.
4. Ивэнс Р.М. Введение в теорию цвета. – М.: Мир, 1964. – 442с.
5. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. – М.: Энергоиздат, 1990. – 240с.
6. Кириллов Е.А. Цветоведение. М.: Легпромбытиздат, 1987. – 128с.
7. Зернов В.А. Цветоведение. – М.: Книга, 1972. – 239с.
8. Джад Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. – М.: Мир, 1978. – 592с.
9. Балашов А.В., Каргин В.П., Кузьмичева Н.А., Лагутин В.И., Никитина А.М. Методика оценки погрешностей измерений координат цветности источников излучения на спектральной установке // Измерительная техника. – 1989, № 7. – с. 27-29.
10. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
11. Чеботарёв О.М., Ефимова И.С., Борисюк Н.А., Снигур Д.В. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження // Методы и объекты химического анализа. – 2011, 6, №4. – с.207-213.
12. Клышев Л.К., Бандюкова В.А., Алюкина Л.С. Флавоноиды растений. – Алма-Ата: Наука, 1978 – 220с.
13. Губен И. Методы органической химии т. 3. М.: ГХИ, 1935. – 676 с.
14. Лайтинен Г.А. Химический анализ. – М.: Химия, 1966. – 656с.

Стаття надійшла до редакції 10.09.12.

О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, О. М. Гузенко, І. С. Єфімова,

Т. М. Щербакова

Одеський національний університет імені І.І. Мечникова,

кафедра аналітичної хімії,

вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, alexch@ukr.net

МЕТОД ХІМІЧНОЇ КОЛЬОРОМЕТРІЇ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ПРОТОЛІТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЦІАНІДИНУ

Резюме

На підставі даних спектрофотометричних досліджень водних розчинів ціанідину в широкому інтервалі кислотності (рН) розраховані кольорометричні функції показника жовтязи і повного колірного розрізнення та показана принципова можливість їх застосування для визначення констант іонізації ціанідину.

Ключові слова: ціанідин, хімічна кольорометрія, протолітичні рівноваги, константи іонізації.

A. N. Chebotaryov, D. V. Snigur, H. M. Guzenko, I. S. Efimova,

T. M. Shcherbakova

Odessa I.I. Mechnikov national university,

Department of analytical chemistry,

Dvoryanskaya str., 65082, Odessa

THE STUDY OF CYANIDIN PROTOLYTIC PROPERTIES BY CHEMICAL CHROMATICITY METHOD

Summary

The calculations of chromaticity yellowness index function and the CIE color difference function were made for cyanidin aqueous solutions based on the array of spectrophotometry data in a wide range of medium's acidity (pH). It was shown the principal possibility to use the yellowness index and CIE color difference chromaticity functions for ionization constants determination of cyanidin.

Key words: cyanidin, chemical chromaticity, protolytic properties, ionization constants.