

УДК 54.084

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЦВЕТОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КОНЦЕНТРАЦИИ СПИРТОРАСТВОРИМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ

д-р хим. наук М.А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ; О.И. МАЕВСКАЯ
(Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск)

Исследуется возможность использования метода цветометрии в системах HSB, RGB, Lab, CMYK для контроля за концентрацией спиртовых растворов метилового красного, бриллиантового зеленого и бромфенолового синего, а также для анализа концентрации смешанного красителя. Концентрация исследуемых красителей изменялась в пределах 0,1...1 мг/мл. В качестве носителя цвета использована фильтровальная бумага типа «белая лента», на которую предварительно наносился исследуемый раствор. Получение цветометрических характеристик осуществлялось с использованием графического редактора Photoshop с предварительно размытым изображением. Связь между концентрацией красителей и цветометрическими параметрами определялась посредством установления регрессионной зависимости между ними. Коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными данными составил 0,80...0,99. Показано, что система RGB обладает определенными преимуществами среди используемых цветометрических систем. При исследовании определения концентраций смешанного красителя использовалась калибровка по смеси красителей. Точность определения составляет около 10% отн.

Ключевые слова: *цветометрия, контроль за концентрацией растворов, цветометрические характеристики, регрессионная зависимость, коэффициент корреляции, калибровка.*

Введение. За последние годы резко возрос интерес к методам цветометрии, прежде всего к методу количественной оценки концентрации веществ. Меньшее число работ посвящено комплексообразованию и кислотно-основному равновесию. Обзоры в этой области знаний представлены в [1; 2]. Число работ, отражающих данный метод анализа, возросло. Большинство работ относится к анализу одного компонента в растворе, в то время как количество работ по определению исследуемых компонентов в смеси чрезвычайно мало [1; 4]. При этом суть определения веществ при их совместном определении до конца не раскрывается, а лишь констатируется, что точность метода невысокая. В большинстве работ приводятся примеры того, что коэффициенты экстинкции веществ, определяемых спектрофотометрически, на 1...2, а иногда и три порядка ниже, чем коэффициенты уравнений, связывающие координаты цвета с содержанием определяемых веществ. Однако непонятно, каким образом сравнивались величины, измеренные в разных единицах. В качестве аппаратной базы используются спектрофотометры, имеющие соответствующее программное обеспечение (например, СФ-56 или специализированные спектрофотометры типа фотоэлектроколориметра «Спектротон»). Для оценки выходных характеристик применяют различные цветовые системы: X, Y, Z – цветовая модель, заданная в строгом математическом смысле организацией CIE (International Commission on Illumination – Международная комиссия по освещению) в 1931 году; Red, Green, Blue – красный, зелёный, синий – аддитивная цветовая модель для цветопроизведения; CMYK – голубой, желтый, пурпурный, черный – субтрактивная цветовая модель для цветопроизведения в полиграфии; HSB – тон, насыщенность, яркость; Lab – яркость, цветовая гамма от зеленого до пурпурного, цветовая гамма от голубого до желтого. Кроме них используют понятие цветовое различие, белизна, желтизна и ряд других.

Постановка задачи. Как следует из вышесказанного, для получения тех или иных цветометрических характеристик требуется специальная аппаратура. Целью данной работы является попытка получить и использовать цветометрические характеристики без применения спектрофотометрического оборудования. В качестве объекта исследования использованы спиртовые растворы метилового красного, бриллиантового зеленого и бромфенолового синего с концентрацией в пределах 0,1...1 мг/мл.

Экспериментальная часть. В качестве носителя цвета применяли фильтровальную бумагу «белая лента» (ГОСТ 12026-76). Для сканирования образцов использовали сканер HP Laser Jet V 1132 MFP. Разрешение 200 dpi. Раствор красителя или смеси трех красителей различной концентрации наносили пипеткой на середину фильтровальной бумаги размером 11×11 см, примерно в центр. После того как фильтровальная бумага впитает раствор, ее высушивали в токе холодного воздуха от тепловентилятора. Время сушки составляло 5...10 мин. Полученный образец сканировали на фоне белой бумаги. Файл в формате JPEG открывали в растровом редакторе Adobe Photoshop CS. Полученный скан (пятно красителя) обрабатывали инструментом магнитное лассо и размывали по среднему. Образец изображения представлен на рисунках 1 и 2. Затем при помощи вкладки «Палитра цветов» определяли цветовые координаты в системах HSB, RGB, Lab, CMYK. Сканирование проводили с двух сторон образца. В качестве итогового показателя использовали арифметическое среднее. Для оценки воспроизводимости коэффициент вариации случайной величины вычисляли как отношение среднеквадратичного отклонения к среднему значению в процентах для четырех параллельных определений.

Результаты работы и их обсуждение. Для модели CMYK (растворы индивидуальных красителей 0,1...1 мг/л) получены следующие значения коэффициентов вариации: для C – 1,0%, M – 1%, Y – 2%. Для модели RGB: R – 1,5%, G – 1,5%, B – 3%. Для модели HSB: H – 4%, S – 4%, B – 2,5%. Для модели Lab: L – 2,5%, a – 5,5%, b – 5 %.

Для экспериментально полученных значений были рассчитаны соответствующие регрессионные уравнения первого порядка.

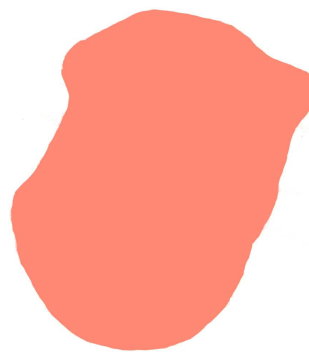


Рисунок 1 – Сканированный образец изображения раствора 1 мг/мл метилового красного до размытия **Рисунок 2 – Сканированный образец изображения раствора 1 мг/мл метилового красного после размытия**

Для растворов метилового красного (0,1...1 мг/л) установлено, что коэффициенты корреляции для системы CMYK, ошибки определения и уравнения регрессии равны соответственно:

R-squared = 79,577 percent
 R-squared (adjusted for d. f.) = 65,9616 percent
 Standard Error of Est. = 0,0184879
 $C = 0,0340252 - 0,00181862 * M + 0,00292127 * Y$
 P Value – 0,0923

Для системы RGB:
 R-squared = 96,2259 percent
 R-squared (adjusted for d. f.) = 90,5648 percent
 Standard Error of Est. = 0,00973371
 $C = 1,32826 - 0,00420228 * R - 0,00533493 * G + 0,00392721 * B$
 P Value – 0,0561

Для системы HSB:
 R-squared = 89,2681 percent
 R-squared (adjusted for d. f.) = 73,1703 percent
 Standard Error of Est. = 0,0164139
 $C = 0,940061 - 0,0000354615 * H - 0,000416323 * S - 0,00912835 * B$
 P Value – 0,1566

Для системы Lab:
 P Value – 0,0017
 R-squared = 96,2751 percent
 R-squared (adjusted for d. f.) = 90,6877 percent
 Standard Error of Est. = 0,00967009
 $C = 1,65503 - 0,0180886 * L - 0,000337614 * a - 0,00821741 * b$
 P Value – 0,0553

Для растворов бриллиантового зеленого (0,1...1 мг/л) для системы CMYK:
 R-squared = 99,4009 percent
 R-squared (adjusted for d. f.) = 98,5022 percent
 Standard Error of Est. = 0 00387816
 $C = -0,00551929 - 0,00061975 * C + 0,00072195 * M + 0,00334185 * Y$
 P Value-0,009

Для системы RGB:
 R-squared = 99,2349 percent
 R-squared (adjusted for d. f.) = 98 0873 percent
 Standard Error of Est. = 0,0043825
 $C = 0,278002 - 0,0000365414 * R - 0,000980231 * G - 0,0000416923 * B$
 P Value – 0,0115

Для системы HSB:

R-squared = 99,3818 percent

R-squared (adjusted for d. f.) = 98,4546 percent

Standard Error of Est. = 0,00393934

$C = 0,671407 - 0,00250137 * H + 0,000170646 * s - 0,00224697 * b$

P Value – 0,0093

Для системы Lab:

R-squared = 99,3854 percent

R-squared (adjusted for d. f.) = 98,4635 percent

Standard Error of Est. = 0,00392801

$C = 0,285638 - 0,00281254 * L + 0,000103509 * a + 0,000960418 * b$

P Value – 0,0092

Близкие результаты были получены и для растворов бромфенолового синего.

Анализ смеси веществ в растворе, как уже было указано выше, вызывает определенные трудности. При сравнении со спектрофотометрическим методом анализа метод цветотрии фактически ограничен возможностью определения только трех компонентов, так как основные цветотрические показатели определяются тремя координатами. В то же время спектрофотометрический анализ таких ограничений не имеет. Правда, на практике при помощи спектрофотометрического анализа определяют не более трех компонентов, что связано с получением плохо обусловленных систем уравнений [5; 6].

Предварительные исследования определения концентрации смеси веществ, полученных по индивидуальным калибровкам, к успеху не привели. Поэтому мы предложили использовать следующую стратегию эксперимента. В ее основе лежит калибровка компонентов, выполненная непосредственно по смесям веществ с известными концентрациями. В отличие от достаточно формальной калибровки, которую используют в спектрофотометрии, мы использовали калибровку, в которой количество смесей значительно превышает количество определяемых компонентов. Преимущество такой калибровки заключается в том, что коэффициенты, связывающие концентрации веществ с определяемыми параметрами, анализируются при их совместном использовании, что, возможно, помогает учитывать вероятное «взаимовлияние» исследуемых компонентов. В таблице приведен фрагмент такой калибровки.

Фрагмент таблицы определения цветовых характеристик для трех красителей

Концентрация красителей, мг/л			Координаты цвета для различных систем												
красный	синий	зеленый	H	S	B	R	G	B	L	a	b	C	M	Y	K
0,330	0,330	0,330	10	10	61	154	142	139	61	6,5	4	38	40	41	1,5
0,250	0,250	0,500	187	18	66	139	166	170	66	-14	-6	52	22	31	0
0,200	0,400	0,400	198	6	64	153	159	162	66	-2,5	-2,2	42	30	32	0
0,910	0,045	0,045	9	32	78	198	144	135	68	27	17	16	47	42	0
0,400	0,200	0,4	162	4	63	154	160	158	65	-3,5	0	42	29	34	0
0,680	0,167	0,167	13,5	18	71	181	156	149	68	12	9	25	36	37	0
0,200	0,200	0,600	181	24	69	134	176	177	68	-21	-7	57	16	31	
0,142	0,428	0,428	191	20	73	148	179	186	70	-15	-9	47	17	24	0
0,167	0,167	0,680	190	35	71	120	173	182	66	-25	-14	66	16	28	0

В качестве расчетной была предложена модель вида

$$Y = a + bC_1 + cC_2 + CA_3 + dC_1C_2C_3,$$

где Y – координата цвета одной из систем; C_1, C_2, C_3 – концентрация красителей; a, b, c, d – регрессионные коэффициенты.

При исследовании данной модели с использованием различных систем оказалось, что наиболее подходящими являются системы RGB, CMYK, Lab, а наименее подходящей HSB.

Для решения полученных нелинейных систем использовались программные продукты типа SPSS и Statgraphics Pro, которые имеют соответствующие программы для расчета коэффициентов нелинейной регрессии. Для системы полученные модели имеют следующий вид:

$$R = 184,295 + 19,492C_1 + 15,5104C_2 - 93,1455C_3 - 199,982C_1C_2C_3;$$

$$G = -285,275 + 428,285C_1 + 413,807C_2 + 478,075C_3 - 29,5751C_1C_2C_3;$$

$$B = -392,862 + 524,028C_1 + 535,004C_2 + 599,654C_3 - 216,313C_1C_2C_3.$$

Коэффициенты корреляции между опытными и расчетными данными для этих показателей соответственно равны: 98,9; 84,39; 93,17.

Проверка на верификацию полученных данных осуществлялась на двух искусственных смесях путем решения системы нелинейных уравнение в программе Excel-вкладка Данные-Поиск решения. Общая суммарная ошибка, как правило, не превышала 10% отн. Качество определения можно повысить, осуществляя итерации, которые включают калибровку с предварительно определяемой концентрацией исследуемой смеси веществ, пересчет калибровочных зависимостей, добиваясь сходимости.

Выводы. Применение цветометрических характеристик позволяет с достаточно высокой точностью определить их концентрации при использовании систем HSB, RGB, Lab, CMYK. Так как квадрат коэффициента корреляции для системы RGB имеет наибольшее значение, то данная цветовая система наиболее пригодна для определения концентрации индивидуальных красителей. Для нахождения концентрации веществ в смеси предложена методика, которая заключается в прямой калибровке на смесях веществ с известной концентрацией. Не претендуя на высокую точность, данная методика может быть использована в лабораторных практикумах для аналитической химии, так как не требует использования специального и достаточно дорогостоящего оборудования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А.Н. Чеботарев [и др.] // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – № 9. – С. 4–11.
2. Иванов, В.М. Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 411–428.
3. Химченко, С.В. Раздельное RGB-цветометрическое определение Fe(III) и Co (II) в их смеси на пенополиуретане / С.В. Химченко, Л.П. Экспериандова, Е.Н. Лемишко // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, № 3. – С. 153–157.
4. Раздельное сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II), Zn(II) в их смеси с использованием реagentной индикаторной бумаги / Е.А. Решетняк [и др.] // Вісник Харьк. нац. ун-ту. – 2013. – № 1085. Хімія. Вип. 22(45). – С. 210–219.
5. Берштейн, И.Я. Спектрофотометрический анализ в органической химии / И.Я. Берштейн, Ю.Л. Каминский. – Л.: Химия, 1986. – 200 с.
6. Корнейчик, Т.В. Определение гексоз, пентоз и уроновых кислот с о-толуидиновым реагентом / Т.В. Корнейчик, Л.А. Борисовская, М.А. Зильберглеит // Химия древесины. – 1986. – № 5. – С. 42–45.

Поступила 04.01.2016

THE COLORIMETRIC METHOD FOR CONTROL OF CONCENTRATION OF ALCOHOL-SOLUBLE DYES

M. ZILBERGLEIT, O. MAEVSKAYA

The possibility of use of a method of a colorimetry (systems HSB, RGB, Lab, CMYK) for control of concentration of spirit solutions of methyl red, diamond green and bromfenolicovy blue is investigated. Besides applicability of this method for the analysis behind of concentration of mixture dye is investigated. Concentration of the studied dyes was changed 0,1...1 mg/ml. As the carrier of color filter paper like of type «white ribbon» on which the studied solution was applied previously is used as the carrier. Receiving of the colormetric characteristics was carried out with use of the graphic Photoshop editor with previously washed away image. Communication between concentration of dyes and colormetrical parameters was defined by means of establishment of regressive dependence between them. The correlation coefficient between experimental and settlement data made 0,80...0,99. It is obvious that the RGB system has certain advantages between the used colorimetric systems. At research of determination of concentration of mixture dye calibration on mixture of dyes was used. Accuracy of definition makes about 10%.

Keywords: colorimetry, control of concentration of spirit, colormetric characteristics, regressive dependence, correlation coefficient, calibration.