

Раздельное RGB-цветометрическое определение Fe(III) и Co(II) в их смеси на пенополиуретане

С.В. Химченко, Л.П. Экспериандова, Е.Н. Лемишко

НТК "Институт монокристаллов" Национальной академии наук Украины,
просп. Ленина, 60, г. Харьков, 61001, Украина, khimchenko@isc.kharkov.com

Поступила: 23 января 2012 г / Подписана к печати: 17 июля 2012 г

Методом трехцветной RGB-цветометрии исследованы цветометрические характеристики тиоцианатных комплексов Fe(III) и Co(II), сорбированных на пенополиуретане. Разработан алгоритм раздельного цветометрического определения Fe(III) и Co(II) в воде при их одновременном присутствии путем измерения только трех параметров – R, G, B смеси окрашенных комплексов. Оценен фактор разделения аналитического сигнала. Показано преимущество метода цветометрии перед спектроскопией диффузного отражения при раздельном определении упомянутых комплексов в их смеси на сорбатах. Правильность методики такого раздельного определения проверена на образцах природной воды по схеме "введено-найдено".

S.V. KHIMCHENKO, L.P. EKSPERIANDOVA, E.N. LEMISHKO. SEPARATE RGB-COLORIMETRIC DETERMINATION OF Fe (III) AND Co(II) IN THEIR MIX ON POLYURETHANE FOAM. *The chromaticity characteristics of thiocyanate complexes Fe(III) and Co(II) adsorbed on polyurethane foam by trichromatic RGB-colorimetry method are investigated. The conditions for colorimetric separate determination Fe(III) and Co(II) in the water with their simultaneous presence by measuring only three parameters RGB of the painted analytical forms are established. The factor for the separation of analytical signal is evaluated. The advantage of the method of chromaticity over spectroscopy of diffuse reflection for the separate determination of elements in the adsorbates is shown. The accuracy of the procedure for the separate determination of elements in the natural water according to the "inputted-found" scheme is checked.*

Ключевые слова: RGB-цветометрия, железо, кобальт, смесь окрашенных комплексов, пенополиуретан, раздельное определение

Keywords: RGB-colorimetry, iron, cobalt, polyurethane foam, separate determination

Химическая цветометрия, как инструментальный метод анализа, обладает широкими возможностями и значительными преимуществами при определении окрашенных соединений. Одной из важных и сложных аналитических задач цветометрии является раздельное определение окрашенных веществ в сорбатах в их смеси.

В отличие от оптических спектральных методов, в частности, спектрофотометрии или спектроскопии диффузного отражения (СДО), цветометрия не дает данных о спектральных характеристиках окрашенных веществ, но характеризует цвет набором нескольких числовых параметров. Если в спектрофотометрии окраска вещества соответствует длине волны максимума светопоглощения в спектре, то в цветометрии она определяется доминирующей длиной волны, характеризующей длину волны чистого спектрального цвета на графике CIE 1931 г. (Commission Internationale de l'Eclairage) [1–3]. В роли параметра, характеризующего доминирующую длину волны, иногда используют цветовой тон, измеряемый в нм или градусах [1].

Авторами [4–7] разработаны практические способы раздельного цветометрического определения элементов в смеси их сорбированных окрашенных комплексов, различающихся по цветовому тону. Для этого при определении цвето-

вых параметров ΔL (изменение по светлоте), ΔS (изменение насыщенности) и цветовых координат A , B (в системе CIE LAB, 1976) авторами цитируемых работ использовались данные СДО, полученные ими на стационарном колориметре "Спектротон". Однако сложность оборудования и алгоритма последующего расчета цветовых характеристик из спектра диффузного отражения не позволяет проводить экспресс-определение окрашенных компонентов смесей на месте отбора пробы.

В основе раздельного цветометрического определения окрашенных соединений лежит принцип векторного сложения аналитических сигналов, которыми являются различные цветовые параметры (например, ΔL и ΔS). Известно, что величины ΔL , ΔS линейно зависят от содержания окрашенного соединения, а их пропорциональное увеличение или уменьшение наблюдается только в области линейности координат цвета A и B [5, 6]. В отличие от системы CIE LAB, характеризующейся двумя селективными (A , B) и одним неселективным (ΔL) параметрами, в системе RGB все три параметра (Red, Green, Blue) селективны и могут зависеть от содержания окрашенного соединения. Еще одним преимуществом системы RGB является возможность аппаратного (цифрового) измерения цветовых координат с

высокой точностью, не используя спектры диффузного отражения. Это делает применение системы *RGB* перспективным для анализа смесей, поскольку от погрешности измерения аналитического сигнала зависит полнота последующего раздельного определения окрашенных компонентов [4]. Немаловажно, что применение в таком случае портативной цифровой аппаратуры дает возможность проведения анализа в полевых условиях. Использование системы *RGB* для раздельного определения окрашенных микропримесей в литературе не описано.

Целью настоящей работы является проверка возможности цветометрического раздельного определения окрашенных компонентов в их смеси на примере модельной смеси тиоцианатных комплексов железа и кобальта с помощью трехцветной *RGB*-колориметрии и ее сравнение с применяющимся для этой цели известным способом СДО.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цветовые координаты образцов пенополиуретана (ППУ) в системе *RGB* измеряли и оцифровывали при помощи портативного рефлектометра-колориметра, разработанного в лаборатории "Аналитической оптоэлектроники" Харьковского национального университета радиозлектроники [8]. Таблетку ППУ помещали на предметное стекло рефлектометра, прижимали ее тяжелой белой фторопластовой пластиной и получали средние значения яркости каналов *R*, *G*, *B*, которые выводились в диалоговое окно программы, обеспечивающей работу рефлектометра.

Затем по методу наименьших квадратов рассчитывали коэффициенты уравнений градуировочных зависимостей яркости каналов *R*, *G*, *B* от концентрации Fe(III) и Co(II).

Измерения коэффициентов диффузного отражения проводили на приставке для снятия спектров диффузного отражения к спектрофотометру СФ-2000 Био и компьютерной программы SFScan. Аналитическим сигналом служил коэффициент диффузного отражения *R*, измеренный относительно холостой пробы, не содержащей аналит. Концентрации Fe(III) и Co(II) находили из уравнений градуировочных зависимостей *R* от концентрации соответствующего элемента.

Для приготовления растворов пользовались бидистиллированной водой и реагентами квалификации х.ч. В качестве исходных растворов Co(II) и Fe(III) использовали растворы с концентрациями, соответственно, 1.05 и 0.97 г/л, которые содержали 0.001 М HNO₃; рабочие растворы готовили из исходных растворов их разбавлением азотной кислотой той же концентрации. В работе также использовались 1.5 М раствор KSCN и 2 М раствор H₂SO₄.

В качестве сорбента брали ППУ марки 22-3.0 на основе простых эфиров. Таблетки ППУ диаметром 16 мм и массой ~ 0.025 г выбивали металлическим пробойником из листового полимера

толщиной 5 мм. Таблетки очищали выдерживанием в 1 М H₂SO₄ в течение 1 ч, затем промывали водой до достижения нейтральной среды и высушивали на воздухе.

Цветовую шкалу сравнения готовили согласно методикам, описанным в [9, 10]. В стаканы емк. 50 мл помещали анализируемый раствор с определяемым компонентом и необходимые реагенты для получения окрашенных аналитических форм. В каждый стакан опускали таблетку ППУ, предварительно очищенную, как описано выше, и выдавливали из нее пузырьки воздуха стеклянной палочкой. Содержимое стакана перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем таблетку вынимали, отжимали при помощи стеклянной палочки, удаляли остаток раствора фильтровальной бумагой и оставляли на воздухе до окончательного высыхания. Статистическую обработку результатов измерений проводили согласно рекомендациям [11, 12].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Раздельное определение Fe(III) и Co(II) в модельных растворах методом RGB-цветометрии

Были исследованы цветовые тест-шкалы на ППУ, содержащие сорбированные тиоцианатные комплексы Fe(III) или Co(II), которые окрашены, соответственно, в красный и голубой цвет [9, 10], а также шкалы, содержащие смесь этих комплексов. Раздельное визуальное определение этих элементов в смеси на ППУ затруднено, поскольку глаз не может одновременно выделять и количественно оценивать две цветовые составляющие на шкале. Зачастую прибегают к предварительному химическому маскированию одного из элементов, но указанная процедура усложняет анализ. Однако, поскольку тиоцианатные комплексы Fe(III) и Co(II) различаются по цвету, можно подобрать пару одинаковых общих параметров *RGB*, изменяющихся с возрастанием концентрации исследуемых элементов в сорбате. Для системы Fe(III) – Co(II) такими параметрами оказались *R* и *G*. Чтобы использовать предложенный авторами [4–7] принцип векторного сложения цветовых характеристик для цветометрического раздельного определения этих элементов, необходимо было оценить линейность изменения параметров *R* и *G* на всем диапазоне определяемых концентраций и определить фактор разделения аналитического сигнала.

Обычно концентрационная зависимость координат цвета *R*, *G*, *B* не линейная, а чаще всего экспоненциальная [13, 14]. В системе Fe(III) – Co(II) концентрационные зависимости координат цвета *R* – *G* также оказались нелинейными. Использование обратной функции $f^{-1}(C)$ (где $f = R, G, B$) позволило легко линеаризовать указанные зависимости в достаточно широком диапазоне концентраций.

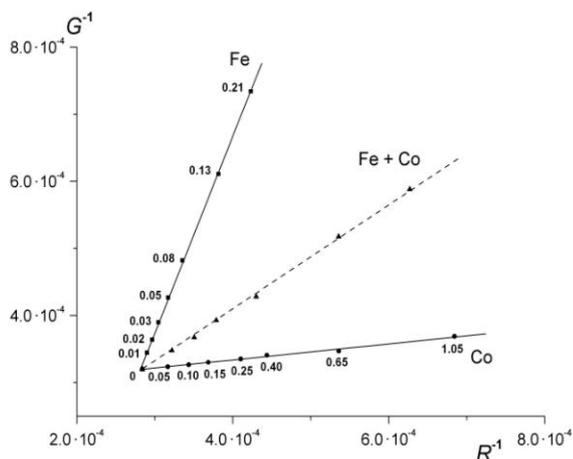


Рис. 1. Цветовая диаграмма $\Delta R^{-1} - \Delta G^{-1}$ с концентрационными зависимостями для Fe(III), Co(II) и их смеси (числа показывают концентрации элементов в растворе в мг/л)

Аналогичный прием линеаризации подобных зависимостей использован в [12] на примере зависимостей относительного стандартного отклонения (s_r) от обратной концентрации (C^{-1}) аналита в растворе. На рис. 1 приведена цветовая диаграмма в координатах $R^{-1} - G^{-1}$ с линеаризованными концентрационными зависимостями. Видно, что концентрационные диапазоны линейности этих зависимостей для Fe(III) и Co(II) составили, соответственно, 0,01–0,21 и 0,05–1,05 мг/л.

В работах [4–7] в качестве критерия полноты разделения сигнала применялся фактор разделения аналитического сигнала α , который мы в случае анализа смеси Fe(III) и Co(II) оценивали с использованием предложенной в цитируемых работах формуле:

$$\alpha = \frac{2|k_{Fe} - k_{Co}|}{|k_{Fe}| + |k_{Co}|} \quad (1)$$

где $0 \leq \alpha \leq 2$, k_{Fe} и k_{Co} – тангенсы углов наклона в градуировочных уравнениях изменения координат цвета от концентрации Fe(III) и Co(II), соответственно.

В градусной системе мер фактор разделения вычисляли по формуле:

$$\beta = |\arctg k_{Fe} - \arctg k_{Co}| \quad (2)$$

Тангенсы углов наклона в уравнениях изменения координат цвета $\Delta R^{-1}(C) - \Delta G^{-1}(C)$ для Fe(III) и Co(II), соответственно, равны $k_{Fe} = 2.94$ и $k_{Co} = 0.12$. Фактор разделения сигнала для смеси Fe(III) и Co(II) составил $\alpha = 1.7$ или в градусах $\beta = 53.6^\circ$ (по формулам 1, 2). Получены значения $\alpha \geq 1$ и $\beta > 25$, которые соответствуют значениям факторов цветиметрического разделения α и β для удовлетворительного разделения компонентов, указанных в работах [5–7] при использовании колориметра "Спектротон". В этой же работе отмечается, что критерии удовлетворительного разделения сигнала α и β зависят от погрешности измерения цветовых координат. Поэтому понят-

но, почему на полноту цифрового цветиметрического разделения, как уже упоминалось выше, влияет точность измерения аналитического сигнала. Результаты измерений цветовых координат характеризовались $s_r = 0.01 - 0.04$ для любого из каналов R , G или B на всем исследованном диапазоне концентраций. Однако заметим, что более строгую и одновременно более универсальную оценку эффективности подобного разделения корректнее было бы делать на основе статистических критериев, например, как это рекомендовано для оценки пределов определения и обнаружения [12]. По-видимому, в роли такого критерия может выступать значение суммарного относительного стандартного отклонения измеряемого сигнала, не превышающее 0.33, выше которого разделение перестает быть количественным. Далее, используя закон векторного сложения аналитического сигнала [5–7], нами была получена система нелинейных алгебраических уравнений 4-го порядка.

$$\Delta G^{-2} = (2.00 \cdot 10^{-3} C_{Fe})^2 + (5.09 \cdot 10^{-6} + 4.53 \cdot 10^{-5} C_{Co})^2,$$

$$\Delta R^{-2} = (6.83 \cdot 10^{-4} C_{Fe})^2 + (1.83 \cdot 10^{-5} + 3.65 \cdot 10^{-4} C_{Co})^2,$$

где C_{Fe} и C_{Co} – концентрации Fe(III) и Co(II), соответственно. Для решения этой системы нелинейных алгебраических уравнений с двумя неизвестными использовали расчетный метод Ньютона и программное обеспечение SciLab 5.2.1. В табл. 1 приведены найденные из системы уравнений содержания Fe(III) и Co(II) в модельных растворах. Из табл. 1 видно, что с учетом доверительных интервалов все найденные методом RGB-цветиметрии содержания элементов совпадают с введенными, это подтверждает правильность результатов их цветиметрического определения.

Известно, что смешение двух и более цветов осуществляется двумя основными способами – аддитивным и субтрактивным [2, 3]. Аддитивное смешение цвета происходит, если поверхность, отражающая свет, равномерно окрашена компонентами с различным цветовым тоном. Субтрактивное смешение в отраженном свете проявляется при прохождении света к наблюдателю последовательно через несколько окрашенных слоев на поверхности. При идеально тонком отражающем слое вклад субтрактивного смешения бесконечно мал, однако из-за неоднородностей реальных поверхностей, прозрачности и неравномерности их окрашивания этот вклад всегда присутствует. Поэтому практически незначимые отклонения в сторону завышения содержания кобальта в области больших концентраций (табл. 1) могут быть объяснены появлением небольших отклонений от закона аддитивности аналитического сигнала в этой области. Следует отметить, что экспериментальную проверку аддитивности сигналов при определении компонентов в смеси авторы не проводили, а только исходили из допущения об аддитивности складываемых сигналов на исследуемом линейном участке диапазона концентраций.

отклонения превышают 30–50%. Это означает, что соответствующие им значения концентраций находятся ниже предела определения или обнаружения [12]. Кроме того, как видно из данных той же таблицы, результаты для кобальта, полученные с помощью СДО, существенно завышены. Поэтому можно заключить, что метод спектроскопии диффузного отражения оказался малопригодным для отдельного определения Fe(III) и Co(II) в их смеси на ППУ.

Раздельное определение Fe(III) и Co(II) в природной воде

Проверку правильности отдельного определения Fe(III) и Co(II) проводили по схеме "введено-найденно" вводя добавки исследуемых элементов в пробы природной воды. Результаты анализа указанной смеси при помощи методов RGB-цветометрии, СДО и независимым рентгенофлуоресцентным (РФА) методом с предварительным сорбционным концентрированием приведены в табл. 2. Из таблицы видно, что все значения концентраций железа и кобальта, найденные с помощью RGB-цветометрии и метода РФА, практически совпадают с введенными, что подтверждает правильность результатов их определения. Метод СДО, согласно табл. 1 и табл. 2, в случае определения Co(II) дает завышенные результаты, которые, к тому же, характеризуются значительно большими погрешностями, чем ме-

тод цветометрии. Таким образом, на примере Fe(III) и Co(II) разработан способ отдельного определения окрашенных компонентов в их смеси с использованием метода трехцветной RGB-колориметрии, отличающийся от способа СДО большей точностью, доступностью аппаратуры и простотой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что при отдельном определении Fe(III) и Co(II) в их смеси на ППУ метод цифровой RGB-цветометрии отличается более точными и правильными результатами, чем метод СДО. Главным преимуществом предлагаемого впервые способа является простота, малая погрешность измерения RGB-координат смеси окрашенных комплексов и экспрессное нахождение концентраций компонентов упомянутой смеси.

Такой анализ проводится с помощью заранее построенных градуировочных графиков, как это часто делается в аналитической практике.

Большим преимуществом такого цветометрического определения, значительно упрощающим анализ, является отказ от использования спектрофотометра с интегрирующей сферой и последующей обработки спектров, необходимых в случае СДО.

Авторы благодарят Украинский научно-технологический центр (УНТЦ) за финансовую поддержку этого исследования в рамках проекта № 4819.

ЛИТЕРАТУРА

1. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. Санкт-Петербург: Питер, 2009. С. 224.
2. Кириллов Е.А. Цветоведение: Учеб. пособие для вузов. Москва: Легпромбытиздат, 1987. С.128.
3. Judd D., Wyszecki G. Color in business, science, and industry. Wiley: New York, 1975. P. 553.
4. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001, 70(5), 357–372.
5. Morozko S.A. Ivanov V.M. Test Methods in Analytical Chemistry: Separate Colorimetric Determination of Copper and Zinc. *J. Anal. Chem.* 1997, 52(8), 777–783.
6. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V., Grineva O.V. Adsorption Preconcentration of Cobalt and Palladium and Their Separate Determination in the Adsorbent Phase by Chromaticity Measurements and Diffuse Reflection Spectroscopy. *J. Anal. Chem.* 1999, 54(3), 233–236.
7. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Separate determination of nickel, zinc, and cobalt 4-(2-thiazolylazo)resorcinates in a sorbent phase using chromaticity measurements. *J. Anal. Chem.* 2000, 55(9), 899–903.
8. Сніжко Д.В. Рефлектометр для біомедичних досліджень. *Радіотехніка: Всеукр. міжвід. наук.-техн. зб.* 2009, 156, 263–267.
9. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. Москва: Изд-во МГУ, 2003. С. 33.
10. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. Москва: Едиториал УРСС, 2002. С. 302.
11. Doerffel K. Statistik in der analytische Chemie. Leipzig: Deutsche Verlag für Grundstoffindustrie, 1990. S. 256.
12. Eksperiandova L.P., Belikov K.N., Khimchenko S.V., Blank T.A. Once Again About Determination and Detection Limits. *J. Anal. Chem.* 2010, 65(3), 223–228.
13. Shishkin Yu.L., Dmitrienko S.G., Medvedeva O.M., Badakova S.A., Pyatkova L.N. Use of a Scanner and Digital Image-Processing Software for the Quantification of Adsorbed Substances. *J. Anal. Chem.* 2004, 59(2), 102–106.
14. Apyari V.V., Dmitrienko S.G. Using a Digital Camera and Computer Data Processing for the Determination of Organic Substances with Diazotized Polyurethane Foams. *J. Anal. Chem.* 2008, 63(6), 530–537.
15. Вершинин В.И., Власова И.В., Цюпко Т.Г. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей. *Методы и объекты химического анализа.* 2010, 5(4), 226–234.
16. Vlasova I.V., Verшинin V.I., Tsytko T.G. Methodology of the Spectrophotometric Analysis of Mixtures of Organic Substances: Nonadditivity of Light Absorption. *J. Anal. Chem.* 2011, 66(1), 22–30.