

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 ( $\Delta E$ ), 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:

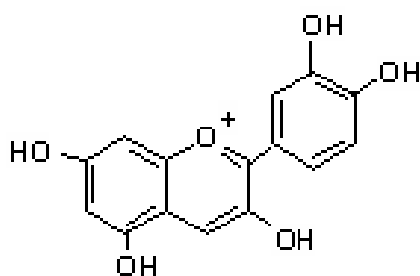
$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH},$$

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;  $\Delta E_{76}$  – полное цветовое различие и  $Y_1$  – показатель желтизны. Координаты цвета получали методом избранных ординат с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра, а  $Y_1$  и  $\Delta E_{76}$  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  $\Delta E_{76}$  и  $Y_1$  от кислотности среды.

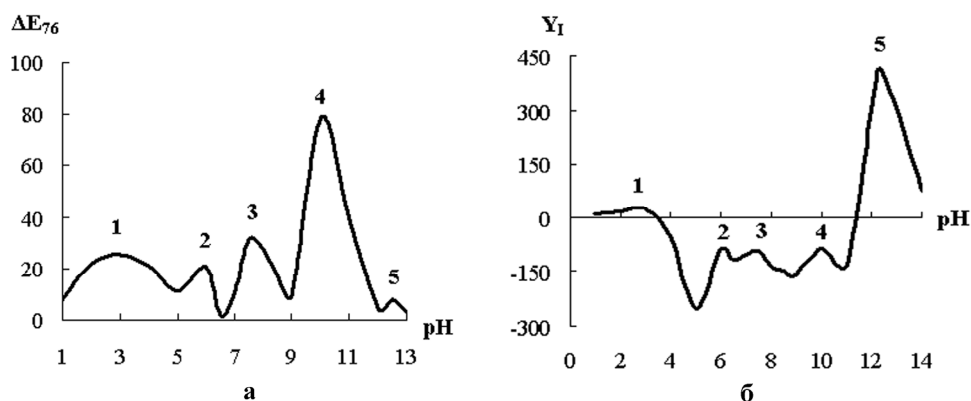


Рис. 1. Зависимость величины цветометрической функции от кислотности среды: а) полное цветовое различие; б) показатель желтизны.

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  $\Delta E_{76}$ . Для сравнения полученных значений рК ЦН с использованием  $\Delta E_{76}$  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 <sub>SCD</sub> [11]	рК $\Delta E_{76}$	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 рК, рассчитанные с использованием ЦФ  $Y_1$  и  $\Delta E_{76}$  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 рН 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 // Методи 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.