

Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы

В.М.Иванов, О.В.Кузнецова

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)932–8846

Обобщены данные о применении метода цветометрии в химическом анализе и в различных областях промышленности. Показаны возможности метода и обсуждены перспективы его дальнейшего развития.
Библиография — 196 ссылок.

Оглавление

I. Введение	411
II. Основные характеристики в цветометрии и связь между ними	412
III. Теоретические аспекты метода химической цветометрии	414
IV. Практическое применение метода цветометрии	421
V. Заключение	425

I. Введение

Цветометрия — это наука о способах измерения цвета и его количественном выражении. Метод цветометрии, заключающийся в расчете цветовых характеристик анализируемого объекта на основе имеющихся спектральных параметров, позволяет как различить спектрально близкие вещества, так и получить дополнительные сведения о них. В связи с этим исследователей интересует, насколько информативен данный метод, каковы области его применения и ограничения.

К настоящему времени опубликовано множество работ, посвященных созданию систем визуального детектирования и обработке изображений, причем среди них доминируют специализированные объемные монографии, в которых излагаются главным образом традиционные способы измерения цвета и обработки информации.^{1–5} Однако этот совершенный математический аппарат до сих пор мало использовался в аналитической химии, хотя и существует ряд методов компьютеризированного спектроскопического анализа с применением цветоизмерительных систем.⁴

Появление характерной окраски в результате химической реакции обычно используют в качественном анализе для обнаружения элементов. Известно, что наше зрение весьма чувствительно к малой абсолютной интенсивности света и позволяет довольно хорошо различать оттенки цветов. Человеческий глаз способен не только сравнить два излуче-

ния, но и определить, какое из них более (или менее) интенсивно. Для количественной оценки интенсивности излучения создавались и совершенствовались цветоизмерительные системы. Некоторое время их практическое применение сдерживалось трудностями аппаратурного оформления. Толчком к развитию метода цветометрии послужила потребность в определении состава сложных смесей красителей, используемых в текстильной промышленности. Решение этой задачи позволило не только разработать компактные цветоизмерительные приборы, но и создать математический аппарат для расчета концентрационных зависимостей по изменению параметров цвета анализируемых проб.

Существуют два основных способа измерения цвета, различающихся по методике расчета: по спектральному составу излучения или по числу отдельных цветов в смеси, дающей определяемый цвет. Согласно этой классификации, все цветоизмерительные приборы и методики расчета координат цвета можно условно разделить в зависимости от измеряемой величины на два типа.

1. Координаты цвета рассчитывают по известному спектральному составу излучения анализируемого соединения (спектру поглощения, отражения и т.д.). Этот метод считается наиболее точным.⁶

2. На основании измеренной общей функции сложения цветов (нередко соответствующей чувствительности фотоэлементов) сразу получают координаты цвета определяемого компонента. Развитие метода сдерживается из-за трудности в изготовлении фотоэлементов с требуемой спектральной чувствительностью.

В зависимости от принципа, лежащего в основе цветоизмерительного прибора, прогнозируют погрешность его измерений.^{7–10}

Цветометрию успешно применяют в спектрофотометрическом титровании,^{11–13} а также для характеристики форм существования индикаторов.^{14–17} Еще более перспективно использование цветометрических измерений при химическом анализе в отсутствие приборного обеспечения или с минимальным его применением. В связи с развитием экспресс-

В.М.Иванов. Доктор химических наук, профессор лаборатории спектроскопических методов анализа химического факультета МГУ. Телефон: (095)939–2277.

О.В.Кузнецова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–2277.

Область научных интересов авторов: спектроскопические и хроматографические методы в аналитической химии, ионная хроматография, органические реагенты.

Дата поступления 16 ноября 2000 г.

методов с визуальным детектированием возникает задача определения содержания вещества по суммарному изменению цвета тест-образца (так называемые тест-методы), и ее позволяют решить только цветометрические системы, максимально приближенные по своим характеристикам к человеческому зрению.

Методы объективного измерения цвета с использованием компьютерной обработки данных находят широкое применение во многих отраслях промышленности, например в полиграфической и лакокрасочной,^{18,19} текстильной,^{20–22} стекольной^{23,24} и фармацевтической.^{25,26} Кроме того, цвет является важнейшим показателем качества пищевой продукции.^{27,28} Областей применения цветометрических методов настолько много, что их невозможно перечислить.

По нашим данным, за последние 10 лет использованию метода цветометрии был посвящен только один обзор.¹⁴ Вместе с тем за тот же период опубликовано более 200 работ, освещающих различные аспекты метода. Разрозненность столь обширного литературного материала затрудняет проведение исследований, особенно для тех, кто только начинает работать в этой области науки. Целью настоящего обзора является обсуждение аналитических возможностей и практического применения метода цветометрии, а также оценка основных тенденций и перспектив в данной области.

II. Основные характеристики в цветометрии и связь между ними

Спектроскопические методы анализа, в сущности, сводятся к регистрации параметров оптического излучения исследуемого объекта. Как правило, это пространственно-временные распределения излучения, его амплитуды, частоты, фазы, поляризации и степени когерентности. Измерение аналитического сигнала основывается на изменении этих параметров при взаимодействии оптического излучения с анализируемым объектом (поглощение, отражение, рассеяние света), а также на изменении характеристик самого анализируемого объекта под действием света в результате фотохромизма, электрооптических эффектов, люминесценции и других явлений.⁶ Основными информативными параметрами объектов оптического контроля в аналитической химии служат амплитудные характеристики, такие как оптическая плотность (A), коэффициент диффузного отражения (R), интенсивность люминесценции ($I_{\text{люм}}$) и т.д. Интегральные характеристики (фотометрические величины суммарного цветового различия) для этой цели практически не используют.

Согласно законам Грассмана,¹ для определения цвета необходимы три независимо измеряемых параметра, два из которых характеризуют цвет, третий — интенсивность. Однако в аналитической химии эти параметры используют крайне редко из-за некоторых методических особенностей количественных измерений.

Спектроскопический анализ не позволяет непосредственно определить химический состав вещества. Он дает косвенную информацию через подходящую измеряемую физическую величину, такую как оптическая плотность, диффузное отражение и т.п. Для описания спектра помимо этой величины вводят другой независимый параметр, например длину волны или частоту. При создании методик химического анализа оперируют, как правило, амплитудными характеристиками и значениями этих независимо измеряемых параметров. Аналогичный подход используют при измерении характеристик цвета.²⁹

Математическое описание цвета в колориметрии базируется на том, что, как установлено экспериментально, любой цвет можно представить в виде смеси (суммы) определенных количеств трех линейно независимых цветов.² В качестве основных цветов используют красный (R), зеле-

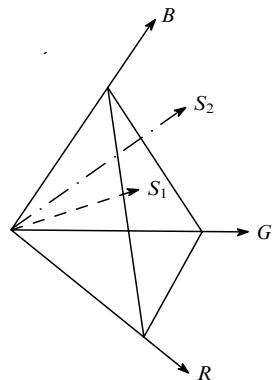


Рис. 1. Трехкоординатное цветовое пространство RGB .³⁰

ный (G) и синий (B), т.е. три монохроматических излучения с длинами волн (λ) 700, 546.1 и 435.8 нм соответственно.³⁰

График цветового охвата в данной системе приведен на рис. 1. Здесь точка S_1 отвечает цвету, входящему в это цветовое пространство, а S_2 — цвету, выходящему за его пределы. Такое представление удобнее проиллюстрировать геометрически. Три основных цвета в ортогональной системе координат являются осями, а каждый цвет, заданный тремя цветовыми координатами, отображается вектором S (см. рис. 1),

$$S = RR + GG + BB, \quad (1)$$

где R, G, B — координаты красного, зеленого и синего цветов соответственно; R, G, B — единичные векторы этих смешиваемых цветов. Соединив точки единичных основных цветов ($R = 1, G = 1, B = 1$) друг с другом, получим треугольник, лежащий в единичной плоскости. Данная плоскость примечательна тем, что цветовые векторы, имеющие различную длину, но одинаковое направление, пересекают ее в одной и той же точке S , характеризующей насыщенность цвета. Чтобы установить положение точки S на единичной плоскости, вводят координаты цветности r, g, b , которые связаны с координатами цвета R, G, B следующим образом:

$$r = \frac{R}{R + G + B}; \quad g = \frac{G}{R + G + B}; \quad b = \frac{B}{R + G + B}. \quad (2)$$

Из соотношений (2) следует, что $r + g + b = 1$, т.е. для однозначного определения положения точки на единичной плоскости достаточно двух координат цветности.

Восприятие цвета человеком учитывают по результатам экспериментов со смешением цветов. В этих экспериментах требуется зрительно уравнять чистые спектральные цвета одинаковой интенсивности (соответствующие монохроматическому свету с различными длинами волн) со смесями трех основных цветов, которые дает аналитический прибор. Для сопоставления чистый спектральный цвет и смесь трех цветов прибора располагают рядом на двух половинках фотометрического поля сравнения. После уравнивания измеряют количества трех основных цветов и определяют их отношения к единичным количествам этих цветов. Полученные величины являются цветовыми координатами уравниваемого цвета в выбранной цветометрической системе координат. Описанная процедура не позволяет уравнять большинство чистых спектральных цветов со смесями трех основных цветов прибора. В таких случаях к уравниваемому цвету добавляют некоторое количество одного из основных цветов, т.е. допускается отрицательное значение координаты цвета. По результатам нескольких наблюдателей вычисляют усредненные количества трех основных цветов (удельные координаты цвета), смесь которых зрительно неотличима от чистого спектраль-

ного цвета. Графические зависимости количеств основных цветов от длины волны представляют собой так называемые кривые сложения цветов. По этим кривым можно рассчитать доли основных цветов, которые необходимы для получения смеси, зрительно неотличимой от излучения сложного спектрального состава. Для этого цвет сложного излучения представляют в виде суммы чистых спектральных цветов, соответствующих его монохроматическим составляющим (с учетом их интенсивностей). Возможность такого представления основана на одном из законов Грассмана, согласно которому цветовые координаты цвета смеси равны суммам аналогичных координат всех смешируемых цветов.

Для цветов, входящих в цветовой охват системы *RGB*, функции сложения имеют положительные значения. Однако если цвет выходит за пределы этого охвата, то функции сложения принимают отрицательные значения, что создает неудобства при расчетах. В связи с этим Международная комиссия по освещению (МКО) обобщила известные свойства цвета и формулы для расчета изменения цветов и предложила неортогональную трехцветную систему *XYZ*, описывающую спектральные свойства анализируемого объекта в виде трехмерных векторных координат и позволяющую преодолеть указанный недостаток.² Интегральное разделение интенсивности светового излучения на три составляющие удобно для соотнесения с человеческим зрением (из-за наличия в сетчатке глаза красно-, зелено- и синечувствительных волокон).

Основу предложенной системы координат *XYZ* составляют следующие условия:

- для всех реальных цветов координаты цвета *XYZ* имеют только положительные значения;
- координата *Y* определяет яркость цвета;
- координаты цветности белого равнозергетического излучения находятся в центре тяжести треугольника, лежащего на единичной плоскости (рис. 2).

Для перехода из системы основных цветов *RGB* в систему *XYZ* используют следующие соотношения:

$$\mathbf{X} = X_R \mathbf{R} + X_G \mathbf{G} + X_B \mathbf{B}, \quad (3)$$

$$\mathbf{Y} = Y_R \mathbf{R} + Y_G \mathbf{G} + Y_B \mathbf{B}, \quad (4)$$

$$\mathbf{Z} = Z_R \mathbf{R} + Z_G \mathbf{G} + Z_B \mathbf{B}, \quad (5)$$

где $X_R, X_G, X_B, Y_R, Y_G, Y_B, Z_R, Z_G$ и Z_B — координаты основных цветов в трехкоординатном пространстве *RGB*. Отметим, что эти величины также стандартизованы. Координаты цветности в новом цветовом пространстве будут иметь вид

$$\begin{aligned} x &= \frac{X}{X+Y+Z}, & y &= \frac{Y}{X+Y+Z}, \\ z &= \frac{Z}{X+Y+Z}, & x+y+z &= 1. \end{aligned} \quad (6)$$

Единичная плоскость представляет собой прямоугольный треугольник, называемый графиком цветности, вершинами которого являются точки пересечения с векторами основных цветов. Векторы спектральных цветов пересекают единичную плоскость по линии чистых спектральных цветов

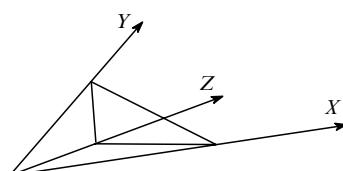


Рис. 2. Трехкоординатное цветовое пространство *XYZ*.²

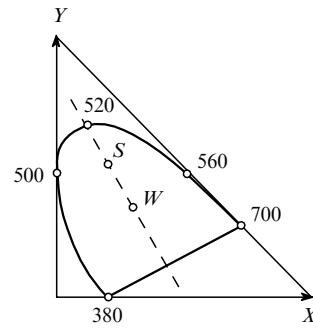


Рис. 3. Единичная плоскость в системе *XYZ* и линия чистых спектральных цветов (сплошная кривая).²

Точки *S* и *W* соответствуют координатам цветности данного и белого цветов. Числа — длины волн излучения (λ , нм).

(рис. 3), которая ограничивает область существования реальных цветов.

Помимо координат *X*, *Y*, *Z* часто используют такие характеристики, как цветовой тон ($T(\lambda)$) и чистота цвета (*P*), однозначно определяющие цветность излучения. Очевидно, что любой реальный цвет может быть получен аддитивным смешением белого и соответствующего монохроматического излучений. Цветовой тон определяется точкой пересечения прямой, проходящей через координаты цветности данного и белого цветов (см. точки *S* и *W* на рис. 3), с линией чистых спектральных цветов (рис. 4). Чистота цвета показывает, в каких соотношениях смешаны монохроматический и белый цвета; при этом чистота монохроматического излучения равна единице, а белого — нулю.

Следует отметить, что использование цветового графика в системе *XYZ* (МКО, 1931 г.) сопряжено с некоторыми трудностями. Так, отдельные расстояния между двумя точками на диаграмме (см. рис. 4) не соотносятся с визуальным восприятием человека, поскольку шкала диаграммы неравномерна. Кроме того, она не дает информации о светлоте цвета. Рассмотренные выше системы позволяют производить лишь количественную оценку цвета, однако визуально оценить с их помощью разницу между двумя цветами нельзя, так как расстояние между точками в цветовом пространстве не соответствует надежно ощущаемому глазом различию. Было предпринято довольно много попыток создания такого равноконтрастного пространства, в котором расстояние между двумя точками коррелировало бы с визуально воспринимаемым изменением цвета. Однако пока этого сделать не удалось. Международной комиссией по освещению предложено несколько таких квазиравноконтрастных систем, самой распространенной из которых является *CIELAB*.

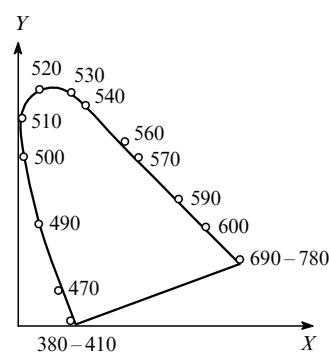


Рис. 4. Цветовой график в системе *XYZ*.²

Числа — длины волн излучения (λ , нм).

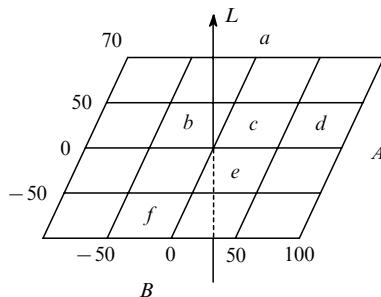


Рис. 5. Трехкоординатное цветовое пространство *LAB*. Области белого (*a*), зеленого (*b*), серого (*c*), желтого (*d*), пурпурного (*e*) и синего (*f*) цветов.³⁰

(1976 г.). Координаты *L*, *A*, *B* в этой системе связаны с координатами *X*, *Y*, *Z* соотношениями

$$L = 116(Y/Y_W)^{1/3} - 16, \quad (7)$$

$$A = 500(X/X_W)^{1/3} - (Y/Y_W)^{1/3}, \quad (8)$$

$$B = 200(Y/Y_W)^{1/3} - (Z/Z_W)^{1/3}, \quad (9)$$

где *L* — светлота; *A*, *B* — координаты цвета (*A* — красно-зеленая ось, *B* — желто-синяя ось); *X_W*, *Y_W*, *Z_W* — координаты белого цвета в системе *XYZ*; оси *A* и *B* располагаются в плоскости, перпендикулярной оси *L* (рис. 5).

Расстояние между двумя точками в трехкоординатном цветовом пространстве *LAB* характеризует полное цветовое различие (ΔE), которое вычисляют по формуле

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2}. \quad (10)$$

Цветовой тон (*T*) и насыщенность цвета (*S*) определяются следующими соотношениями:

$$S^2 = A^2 + B^2, \quad T = \arctg(B/A). \quad (11)$$

Для выражения желтизны (*G*) и белизны (*W*) используют уравнения

$$G = \frac{100(1.28X - 1.06Z)}{Y}, \quad W = 100 - \Delta E. \quad (12)$$

Цветовое пространство *CIELAB* наиболее приемлемо для расчетов, так как равные расстояния между точками, соответствующими разным цветам, в любых частях этой системы координат соотносятся со зрительным восприятием, что позволяет ввести удобную меру для количественного определения цветовых различий. Практически координаты цвета в системах *XYZ* и *CIELAB* и цветовые характеристики анализируемых объектов получают, например, из спектра диффузного отражения следующим образом:

$$X = k \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) \Delta \lambda, \quad (13)$$

$$Y = k \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) \Delta \lambda, \quad (14)$$

$$Z = k \sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) \Delta \lambda, \quad (15)$$

где *k* — нормирующий коэффициент; *S*(λ) — спектральная плотность потока излучения одного из стандартных источников света А, С или D₆₅ в относительных единицах; \bar{x} , \bar{y} , \bar{z} — функции сложения цветов; *R*(λ) — измеряемый коэффициент диффузного отражения. Для самосветящихся объектов

$$k = \frac{100}{\sum_{\lambda} S(\lambda) \bar{y}(\lambda) \Delta \lambda}.$$

При введении коэффициента *k* координаты цвета несамосветящихся объектов выражаются в масштабе, в котором *Y* = 100.

Таким образом, цветовые характеристики являются более информативными по сравнению со спектральными, хотя не могут быть использованы без анализа спектров диффузного отражения. Применение цветовых характеристик в аналитической химии расширяет возможности исследования процессов, происходящих в анализируемых образцах. С этой целью созданы колориметрические приборы и расчетные методы, позволяющие регистрировать изменение цвета и использовать цветовые измерения при анализе объектов.^{31–33}

III. Теоретические аспекты метода химической цветометрии

Среди широкого спектра аналитических задач, решаемых при помощи метода цветометрии, наиболее распространенной является определение ионов металлов. Из самой сути метода очевидно, что для этого требуется перевести металлы в окрашенные соединения, чаще всего — в комплексы с органическими лигандами. Такие вещества можно анализировать как в растворе, так и в твердой фазе в виде сорбатов, причем в последнем случае удается понизить предел обнаружения за счет предварительного концентрирования. Для перевода металлов в окрашенные соединения в основном используют классические органические реагенты, применявшиеся в обычной спектрофотометрии. Важной, но недостаточно изученной стадией разработки аналитических методик является цветометрическое исследование свойств таких органических реагентов (оптические, цветометрические характеристики и т.п.).

1. Исследование состояния органических реагентов в растворе и в фазе сорбента

Исследование свойств органических реагентов важно для расширения аналитических возможностей метода цветометрии.³⁴ В связи с этим изучены оптические и цветометрические характеристики арсеназо III в растворах и в адсорбированном состоянии на анионообменной смоле АВ-17. Измерены цветометрические функции (ЦФ) арсеназо III, а именно координаты цветности *x*, *y*, *z* в системе *XYZ*, светлота (*L*), координаты цвета *A*, *B* в системе *CIELAB*, насыщенность цвета (*S*), желтизна (*G*), цветовой тон (*T*), а также цветовые различия по насыщенности (ΔS), светлоте (ΔL) и тону (ΔT). Все функции измерены по отношению к стандарту белого цвета, для которого коэффициент диффузного отражения *R* = 0.98. Для абсолютно белого тела принято, что *R* = 1, *W* = 100, а величины ΔE и *G* равны 0. Для окрашенных веществ, одновременно поглощающих и отражающих свет, функции *R*, *W*, *L*, *X*, *Y*, *Z* должны иметь меньшие значения, а ΔE — большее, и эти различия тем сильнее, чем интенсивнее окраска веществ. В соответствии с изложенным, для сорбатов, обладающих вследствие концентрирования более интенсивной окраской, чем растворы, функции *R*, *L*, *W*, *X*, *Y*, *Z* принимают меньшие значения, а именно от 20 до 40 (для *R* в интервале 0.2–0.4), в то время как для растворов они меняются в пределах от 80 до 70 (для *R* в интервале 0.8–0.7). Среди ЦФ наибольшую информацию о цвете дает желтизна. Для абсолютно белого тела *G* = 0, для желтых и красных тел *G* > 0, а для синих и зеленых — *G* < 0. Точки излома на кривых (рис. 6) соответствуют областям перехода из одной формы в другую. Изменение величины и знака *G* в точках излома может указывать на состояние органического реагента в анализируемой среде. В растворах арсеназо III при pH < 5 желтизна принимает положительное значение,

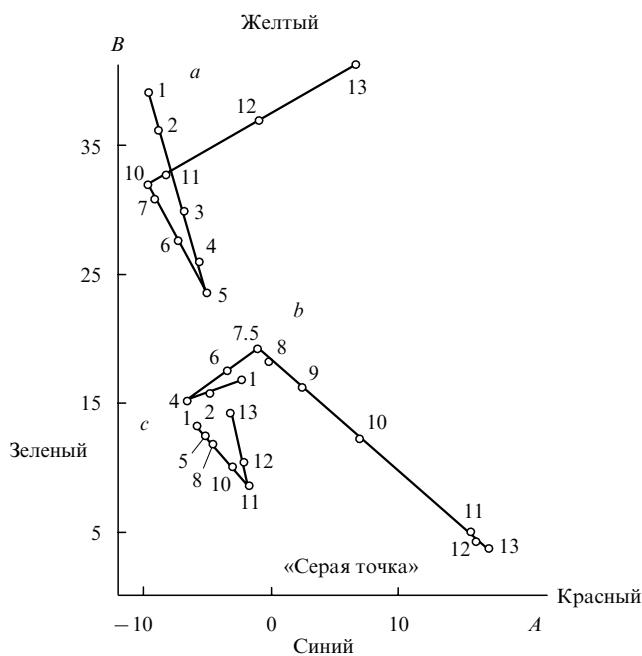


Рис. 6. Изменение координат цвета A , B (CIELAB) растворов 4-(2-пиридинилазо)резорцина (ПАР) (а), 4-(2-тиазолилазо)резорцина (ТАР) (б) и 1-(2-пиридинилазо)-2-нафтола (ПАН) (с) в зависимости от кислотности среды.⁴¹

Концентрация растворов, $c \cdot 10^5$ моль·л⁻¹; а — 5, б — 1.5, с — 2.5. Содержание ацетона, об. %: а — 0, б — 10, с — 20; ионная сила (I) — 0.1. Числы соответствуют pH раствора.

поскольку в них присутствуют молекулы H_8R и ионы H_7R^- ($pH < 2$), H_6R^{2-} , H_4R^{4-} ($pH \approx 4.6$), окрашенные в красный цвет. При $pH > 9.6$ желтизна имеет отрицательное значение (-10), так как в растворе доминируют ионы синего цвета HR^{7-} и R^{8-} . Наоборот, для всех сорбатов значения G положительны и довольно высоки (от 40 до 120), причем при $pH 12$ они достигают максимума (120). На основании этих данных сделан вывод, что на анионообменной смоле сорбируются только ионы красного цвета, по всей видимости однозарядные ионы H_7R^- . Сорбция двух- и более высокозарядных ионов затруднена или невозможна из-за стерических препятствий. В работе³⁴ впервые предложено использовать молярные коэффициенты ЦФ (отношение сигнала данной ЦФ к концентрации комплексообразователя, выраженной в моль·л⁻¹), которые увеличиваются в следующих рядах: $R < G < B < L$, $X < S$, $A < W < \Delta E < Z < Y$. Установлено также, что молярные коэффициенты ЦФ на 1.5–2.5 порядка больше молярных коэффициентов поглощения (ε). Это указывает на перспективность применения ЦФ для повышения чувствительности определений.

2. Изучение кислотно-основных свойств реагентов

В большинстве работ для определения констант диссоциации органических реагентов применяют спектрофотометрические методы, основанные на изучении зависимостей оптической плотности от pH раствора и их графической или расчетной обработке полу- или биологарифмическими методами. При измерении оптической плотности очень важен правильный выбор длины волн. Обычно они соответствуют максимумам поглощения света различными ионными и молекулярными формами реагентов. Ситуация осложняется при небольшом различии в положении максимумов и тем более при наличии тautомерных равновесий, накладывающихся на равновесия диссоциации.

Изменения свойств равновесных состояний реагента можно регистрировать, используя координаты цвета равноконтрастной колориметрической системы *CIELAB*,³⁰ дающие информацию об интегральном распределении светопоглощения исследуемой равновесной системы в широком диапазоне длин волн (380–720 нм). Это позволяет избежать погрешности, связанной с неправильным выбором измеряемых участков спектра поглощения реагента. Таким образом, существенно повышается достоверность получаемых результатов.

Существуют два способа определения констант равновесия pK_a .

1. Страйт зависимости насыщенности цвета (S) от pH раствора при различных концентрациях реагента и затем находят значения pK_a графически или рассчитывают по уравнению

$$pK_a = pH_1 + \frac{(pH_2 - pH_1)(\Delta S'_1 - \Delta S_1)}{(\Delta S_2 - \Delta S'_2) + (\Delta S'_1 - \Delta S_1)}, \quad (16)$$

где pH_1 и pH_2 — значения pH вблизи предполагаемого значения pK ; ΔS_1 , ΔS_2 , $\Delta S'_1$ и $\Delta S'_2$ — изменения величины насыщенности в зависимости от того, сдвигается ли равновесие из щелочной среды в кислую или из кислой в щелочную соответственно.³⁵

2. Используют дифференциальные зависимости цвета реагентов от кислотности среды:

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

где параметр SCD (specific colour discrimination — удельное различие цвета) характеризует изменение насыщенности цвета при изменении pH.

Второй способ хорошо зарекомендовал себя при исследовании титриметрических систем.^{36–39} Применение его в комплексонометрическом титровании подробно обсуждается в обзорах^{30,40}. Большой интерес представляло использование дифференциального способа определения констант диссоциации в спектроскопических методах анализа (спектроскопия диффузного отражения, твердофазная спектрофотометрия). В качестве объектов исследований авторы работы⁴¹ выбрали гетероциклические азосоединения, а именно ПАН, ПАР и ТАР, поскольку они хорошо изучены как металлохромные индикаторы.

а. Определение констант диссоциации в растворах

Известно, что в зависимости от кислотности среды ПАР, ТАР и ПАН могут находиться в трех основных формах: протонированной по атому азота, нейтральной (молекулярной) и анионной (образующейся в результате диссоциации гидроксильных групп).⁴²

Изменения координат цвета A и B (CIELAB) модельных растворов ПАР, ТАР и ПАН при различной кислотности среды показаны на рис. 6. Из общего характера этих зависимостей следует, что существуют дискретные значения pH, где цвет меняется пропорционально содержанию формы, в которой реагент находится в растворе, и при построении дифференциальной зависимости изменения цвета ПАР, ТАР и ПАН от кислотности среды должны появляться максимумы, отвечающие величинам pK реагентов. При обсуждении подобного вида дифференциальных кривых обычно используют параметр SCD ,^{43,44} в работе⁴¹ расчеты проводили, исходя из численных значений насыщенности цвета. Константы диссоциации, найденные графическим методом, оказались близки к данным, полученным методом изобистических точек (табл. 1).

Таблица 1. Константы диссоциации ПАР, ТАР и ПАН в водно-ацетоновых растворах, полученные методами цветометрии и изобестнических точек (ионная сила — 0.1).

Реагент	Содержание ацетона, об. %	Концентрация танта	p K_i , полученные методами	
			цветометрии ^a	изобестнических точек
ПАР	0 ^b	p K_{NH}	2.7 ± 0.1	2.55 ± 0.15 (см. ⁴²)
	0 ^b	p $K_{p\text{-ОН}}$	5.3 ± 0.2	5.47 ± 0.09 (см. ⁴⁵)
	0 ^b	p $K_{o\text{-ОН}}$	11.5 ± 0.2	11.36 ± 0.08 (см. ⁴⁶)
ТАР	10	p K_{NH}	1.0 ± 0.2	—
	10	p $K_{p\text{-ОН}}$	5.8 ± 0.2	5.9 (см. ⁴⁷)
	10	p $K_{o\text{-ОН}}$	9.5 ± 0.2	9.4 (см. ⁴⁸)
	20	p K_{NH}	1.0 ± 0.1	—
	20	p $K_{p\text{-ОН}}$	6.3 ± 0.1	6.15 ± 0.22 (см. ⁴⁹)
	20	p $K_{o\text{-ОН}}$	9.8 ± 0.2	9.68 ± 0.19 (см. ⁴⁹)
	40	p K_{NH}	0.8 ± 0.2	—
	40	p $K_{p\text{-ОН}}$	7.1 ± 0.2	7.33 ± 0.17 (см. ⁴⁵)
	40	p $K_{o\text{-ОН}}$	12.1 ± 0.2	12.32 ± 0.18 (см. ⁴⁵)
ПАН	10	p K_{NH}	2.1 ± 0.2	2.32 ± 0.04 (см. ⁵⁰)
	10	p $K_{\text{ОН}}$	11.9 ± 0.2	12.0 ± 0.03 (см. ⁵⁰)
	20	p K_{NH}	1.9 ± 0.2	1.90 ± 0.03 (см. ⁵¹)
	20	p $K_{\text{ОН}}$	12.0 ± 0.2	12.22 ± 0.05 (см. ⁵¹)
	40	p K_{NH}	1.7 ± 0.2	2.09 ± 0.08 (см. ⁵²)
	40	p $K_{\text{ОН}}$	12.2 ± 0.2	12.63 ± 0.06 (см. ⁵²)

^a По данным работы ⁴¹; ^b измерения проводили в воде.

В ряде работ по кислотно-основным равновесиям в растворах гетероциклических азосоединений ^{53, 54} отмечено, что область существования реакционноспособной молекулярной формы органического реагента расширяется при уменьшении диэлектрической проницаемости (ϵ) среды. Данное утверждение проверено методом цветометрии на примере модельных водно-ацетоновых растворов ПАН, ПАР и ТАР. ⁴¹ На рис. 7 приведены такие зависимости для ТАР. Характер изменения констант p K_{NH} и p $K_{\text{ОН}}$ позволяет сделать вывод, что при увеличении содержания органического растворителя реакция идет в более кислой среде (p K_{NH} снижается при уменьшении ϵ), в то время как устойчивость комплекса возрастает (p $K_{\text{ОН}}$ повышается при уменьшении ϵ).

Влияние растворителя на величины p K_{NH} и p $K_{\text{ОН}}$ для ТАР проиллюстрировано с помощью измерения полуширины пиков SCD (табл. 2). Чем выше пик, тем ближе графически найденная величина p K к рассчитанной. Полученные результаты свидетельствуют о более резком изменении цвета су-

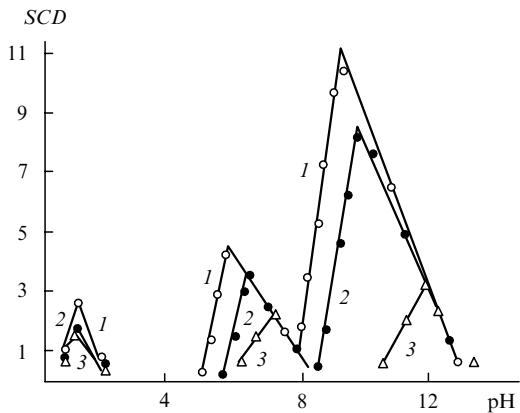


Рис. 7. Изменение величины SCD раствора ТАР ($c = 10^{-5}$ моль·л⁻¹) в зависимости от концентрации ацетона и pH.⁴¹
Содержание ацетона, об. %: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 40.

Таблица 2. Изменения полуширины пиков SCD ($\Delta p_{0.5} H_i$) в зависимости от содержания ацетона.⁴¹

Параметр	Δp _{0.5} H _i при концентрации ацетона		
	10 об. %	20 об. %	40 об. %
Δp _{0.5} H _{NH}	0.4 ± 0.1	1.2 ± 0.2	0.3 ± 0.1
Δp _{0.5} H _{p-ОН}	1.0 ± 0.2	1.2 ± 0.2	0.5 ± 0.2
Δp _{0.5} H _{o-ОН}	1.2 ± 0.2	1.3 ± 0.2	0.6 ± 0.2

ществующих в растворе форм реагентов как при изменении кислотности среды, так и при увеличении содержания полярного растворителя.

6. Определение констант диссоциации в фазе сорбента

Цветометрический подход к определению состояния органических реагентов хорошо зарекомендовал себя для растворов,^{55, 56} однако изучение протолитических реакций этих органических соединений на поверхности сорбента не менее важно для исследования свойств модифицированных сорбентов. Прежде всего, протолитические равновесия характеризуют реакционную способность веществ, поскольку процессы такого типа более локализованы по сравнению, например, с реакциями комплексообразования, и поэтому получаемая информация позволяет достаточно достоверно оценить химическую активность разных функциональных групп сорбента и иммобилизованного на нем органического соединения. Кроме того, знание кислотно-основных свойств реагентов необходимо для количественного описания устойчивости комплексов на поверхности сорбента.

Состояние ТАР в фазе кремнезема (Силохром С-120) и анионообменной смолы со стиролдивинилбензольной матрицей (АВ-17 × 8) было изучено⁴¹ методами спектроскопии диффузного отражения (СДО) и твердофазной спектрофотометрии (ТФС). Исходя из рис. 8 графическим и расчетным цветометрическим методами найдены константы диссоциации ТАР: для силохрома С-120 значения p K_{NH} , p $K_{p\text{-ОН}}$ и p $K_{o\text{-ОН}}$ составили 1.5 ± 0.2, 6.6 ± 0.2 и 10.8 ± 0.2, а в случае анионообменной смолы АВ-17 × 8 — 1.0 ± 0.2, 5.7 ± 0.2 и 9.4 ± 0.2 соответственно.

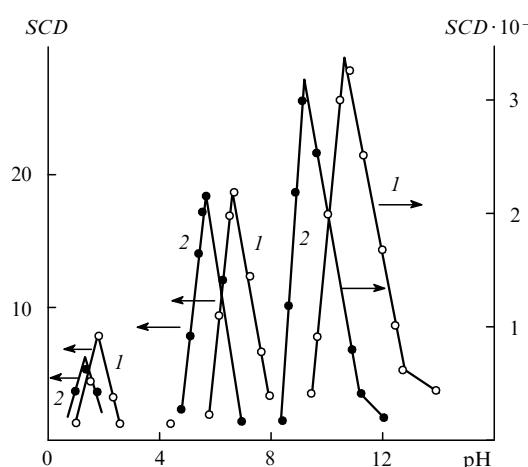


Рис. 8. Изменение величины SCD модифицированных сорбентов в зависимости от кислотности среды.⁴¹
Сорбент: 1 — СГ-ТАР, $c = 20$ мкмоль·г⁻¹ (метод СДО); 2 — АВ-17 × 8-ТАР, $c = 10$ мкмоль·г⁻¹ (метод ТФС). Фракция 200–350 мкм.

Отметим, что приведенные выше значения констант диссоциации ТАР на АВ-17 \times 8 близки к аналогичным величинам, полученным для растворов. Для ТАР, сорбированного на кремнеземе, равновесие диссоциации смещено по сравнению с растворами в более щелочную область. По-видимому, это можно объяснить специфическими взаимодействиями в системе сорбат-сорбент, а также разрушением кремнеземного скелета (при $\text{pH} > 10$)⁵⁷ и возможной диссоциацией кремневой кислоты ($\text{p}K_1 = 9.9$, $\text{p}K_2 = 11.8$, $\text{p}K_3 = 13.7$).⁵⁸

Можно сделать заключение, что количественное описание равновесия в фазе сорбента является гораздо более трудной задачей и обычно включает ряд упрощений и предположений, не поддающихся строгой проверке. Несмотря на это, изучение равновесий на поверхности твердой фазы цветометрическим методом облегчает проведение эксперимента и представляет несомненный интерес для исследователей, поскольку комплексообразующие сорбенты широко используются в аналитической химии.

3. Повышение чувствительности определения ионов металлов

Для расширения возможностей определения элементов методом цветометрии важно знать цветометрические характеристики комплексов. Использование координат цвета может повысить как селективность определения, так и его чувствительность, поскольку ЦФ изменяются в более широких пределах, чем реально измеряемая оптическая плотность или коэффициент диффузного отражения.

Изучено комплексообразование ряда переходных металлов — Cu^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Mn^{II} , Fe^{III} , Cr^{III} , Co^{II} , Co^{III} — с ПАН, иммобилизованным на силикагеле (СГ-ПАН).^{59,60} Найдено, что координаты цвета поверхности СГ-ПАН в воздушно-сухом состоянии имеют строго постоянные значения: $A = -7.0 \pm 0.5$, $B = 34.0 \pm 0.5$. В принципе координаты цвета должны оставаться неизменными. Однако поскольку в ходе эксперимента вводили различные маскирующие вещества (например, тиосульфат натрия для маскирования меди и фторид натрия для маскирования железа), а также изменяли кислотность среды, начальные координаты цвета СГ-ПАН тоже менялись. Особенно сильно это происходило в случае Mn^{II} и Cr^{III} , так как определение проводили при $\text{pH} 10.0$, т.е. вблизи критической кислотности сорбента ($\text{pH} 11.0$), при которой он разрушается (деполимеризуется). Вследствие разрыва водородных связей и вымывания ПАН координаты цвета в контролльном опыте близки к «серой точке» (gray point). При увеличении абсолютного содержания иона металла в растворе координаты цвета комплекса меняются пропорционально и линейно, причем точка насыщения СГ-ПАН остается практически неизменной. Это означает, что точка насыщения может служить индивидуальной характеристикой для обнаружения элемента в растворе. Обычно эту точку определяют с помощью таких параметров, как цветовой тон и насыщенность цвета. Цветовой тон в данном случае позволяет судить о том, к какому из основных цветов относится данный. Например, значение цветового тона комплекса цинка составляет 625 нм — это красный цвет. Насыщенность показывает, в какой степени выражен цветовой тон в данном цвете. Чем больше значение насыщенности, тем ярче цвет комплекса, адсорбированного на СГ-ПАН.

Оптимальные условия образования комплексов редкоземельных элементов (РЗЭ) — La, Nd, Sm, Tb, Dy, Ho, Er, Yb — с ПАР определены в работе⁶¹. Для всех комплексов выведены корреляционные уравнения связи различных ЦФ с концентрацией РЗЭ в диапазоне 0.4–2.0 $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$. В качестве примера на рис. 9 приведены такие зависимости для пиридиазорезорцината эрбия; для остальных исследованных РЗЭ вид зависимостей аналогичен. Показано, что из всех

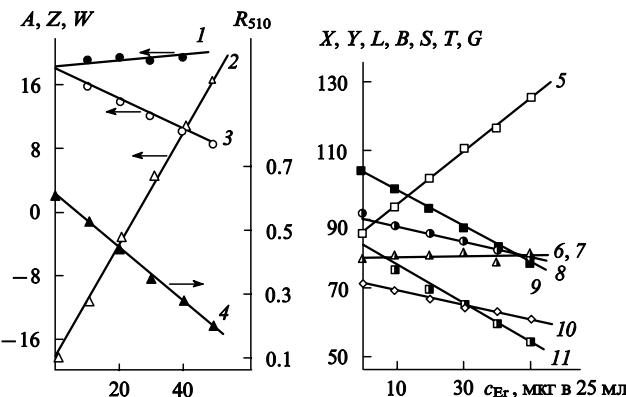


Рис. 9. Зависимость цветовых функций 4-(2-пиридиазорезорцината эрбия от содержания эрбия.⁶¹

1 — белизна (W), 2 — координата цвета A в системе $CIELAB$, 3 — координата цвета Z в системе XYZ , 4 — коэффициент диффузного отражения при $\lambda = 510$ нм (R_{510}), 5 — желтизна (G), 6 — координата цвета B в системе $CIELAB$, 7 — насыщенность (S), 8 — координата L в системе $CIELAB$, 9 — цветовой тон (T), 10 — координата X , 11 — координата Y в системе XYZ .

изученных ЦФ максимальны по величине координата цвета A , желтизна (G) и цветовой тон (T), использование которых позволяет повысить чувствительность определения в 35–50 раз по сравнению с чувствительностью метода спектрофотометрии. К сожалению, найти какие-либо корреляции между оптическими (такими как молярные коэффициенты поглощения) или цветометрическими характеристиками и свойствами ионов металлов (например, радиусом иона) авторам работы⁶¹ не удалось.

Позднее⁶² исследованы закономерности образования комплексов ряда РЗЭ с органическими реагентами различных классов. В частности, комплексообразование лантана, тербия и эрбия с 2-(5-бром-2-пиридиазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Br-ПААФ) изучено в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) — катионного (додецилтриметиламмонийбромид), анионного (додецилсульфат натрия) и неионогенного (ОП-7) — и в их отсутствие при различных содержаниях органического растворителя. Большинство ЦФ линейно зависят от концентрации элемента в растворе, однако для некоторых функций, например T , Z , A и W , эта пропорциональность нарушается, хотя причины таких аномалий пока не ясны. Величины молярного коэффициента поглощения сопоставлены с молярными коэффициентами ЦФ комплексов в оптимальных условиях комплексообразования. Самыми чувствительными характеристиками оказались G , S и B . Для комплексов лантана, эрбия и тербия молярные коэффициенты ЦФ уменьшаются в рядах $G > S > B > W > Y > X > Z > L$, $B > G > S > Y > A > W > X > L$ и $B > S > W > Y > A > X > L$ соответственно.

Как и в работе⁶¹, показано, что использование ЦФ позволяет существенно повысить чувствительность определения РЗЭ — в 25–100 раз по сравнению с фотометрическими методами.

Аналогичные исследования проведены для комплексов эрбия с арсеназо I, арсеназо III и хлорфосфоназо III.⁶³ Молярные коэффициенты ЦФ для этих комплексов уменьшаются в ряду $G > B > Y > X > Z > L > W > A$ для арсеназо I, $T > A > S > G > W > X > B > Y > L$ для арсеназо III и $T > G > S > A > W > B > Y > X$ для хлорфосфоназо III.

Изучение зависимости ЦФ от длины оптического пути показало, что все они, за исключением цветового тона, пропорционально изменяются при увеличении оптического пути, однако коэффициент пропорциональности не соотно-

Таблица 3. Химико-аналитические характеристики комплексов в растворах при определении металлов методом цветометрии ($c_{\min} = 0.1 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

Реагент	Элемент	pH	Диапазон ГГ, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Ссылки
ПАР	La	8.1–8.9	0.4–2.0	61
	Nd	8.0–9.0	0.4–2.0	61
	Sm	8.3–9.1	0.4–2.0	61
	Tb	8.0–8.6	0.4–2.0	61
	Dy	8.0–9.0	0.4–2.0	61
	Ho	8.5–9.1	0.4–2.0	61
	Er	8.0–9.5	0.4–2.0	61
	Yb	7.0–8.0	0.4–2.0	61
Арсеназо I	Er	6.0–8.5	0.4–2.4	63
Арсеназо III	Er	2.5–4.5	0.4–1.6	63
Хлорфосфоназо III	Er ^b	2.0–5.0	0.025–0.800	63
Люмогаллион	Mo ^{VI}	2.0–3.5	0.23–0.90	65
Магнезон	Mo	2.0–4.9	0.23–0.90	65

^a ГГ — область линейности градуировочного графика;

^b $c_{\min} = 0.01 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$.

сится с молярными коэффициентами этих функций. Кроме того, знак изменения ЦФ не всегда совпадает со знаком ее молярного коэффициента. По мнению авторов работы⁶³, причина этих аномалий объясняется наличием сложных нелинейных связей между ЦФ. Таким образом, ЦФ нужно измерять при одной и той же толщине слоя, а не пересчитывать на 1 см, как принято в фотометрии в соответствии с законом Бугера–Ламберта–Бера.⁶⁴ Основные химико-аналитические характеристики комплексов в растворах, используемых для определения металлов методом цветометрии, приведены в табл. 3.

Изучение комплексообразования индия с ПАР,⁶⁶ ПАН⁶⁷ и 5-Br-ПААФ^{68,69} показало, что ЦФ линейно зависят от содержания In в том же диапазоне концентраций (0.07 – $0.53 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$), что и при исследовании методом СДО.

Эриохромианин R (ЭХЦ R) применяли для определения следовых количеств алюминия^{70–72} и бериллия^{73,74} методами СДО и цветометрии. Изучено влияние природы сорбента на сорбцию комплексов. Показано, что сорбционная способность комплексов алюминия возрастает в следующем ряду сорбентов: АВ-17 \times 8 < силикагель < Chromaton-N-Super < целлюлоза. Для цветовых функций чувствительность и воспроизводимость лучше, чем для коэффициента диффузного отражения. Чувствительность определения алюминия уменьшается в последовательности $G > Y > L > B > W > S > A > R$ для Chromaton-N-Super и $G > Y > B > L > S > W > A > R$ для целлюлозы.

Бериллий мешает обнаружению алюминия, однако комплекс бериллия с ЭХЦ R не сорбируется целлюлозой, что позволяет селективно определять алюминий в присутствии бериллия. Предел обнаружения алюминия при использовании целлюлозы в качестве сорбента составил $0.004 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$. Разработанные методики применены для определения алюминия в природной воде и в ацетате натрия.

Изучено комплексообразование никеля с диметилглиоксизом (ДМГ) и бензилдиоксизом (БД).⁷⁵ Полученные комплексы сорбировали на силикагеле. Установлено, что по чувствительности определения никеля оптические и цветометрические характеристики располагаются в ряды $R < S < A < L < Y$ для СГ–БД–Ni и $R < L \approx S < A < Y \approx T$ для СГ–ДМГ–Ni.

Таким образом, наименее чувствительной цветовой функцией окрашенных иммобилизованных комплексов

никеля является коэффициент диффузного отражения. Наибольшая погрешность в определении никеля имеет место при использовании координаты цвета A и насыщенности. Теми же авторами исследована сорбция комплексов никеля с ДМГ и БД на микрокристаллической целлюлозе (МКЦ).⁷⁶ Найдено, что чувствительность ЦФ увеличивается следующим образом: $R < B < G < L < S < T < A < W = \Delta E < Y$ для МКЦ–ДМГ–Ni и $R < B < S < L < T < A < W = \Delta E < G < Y$ для МКЦ–БД–Ni.

Видно, что при использовании МКЦ большее число ЦФ линейно зависят от концентрации никеля, а кроме того, изменяется порядок в рядах чувствительности. Одновременно снижается предел обнаружения.

Определены ЦФ комплексов молибдена(VI) с *o,o'*-дигидроксиазосоединениями (люмогаллионом (ЛГ) и магнезоном ИРЕА (МГ)) и с гетероциклическими азосоединениями (ПАР, 5-Br-ПААФ) в присутствии или в отсутствие третьего компонента (гидроксиламина).⁶⁵ Во всех случаях трехкомпонентные системы не уступают по своим оптическим характеристикам двухкомпонентным системам, а в большинстве случаев превосходят их.

Микроколичества Co^{II} , Ni^{II} , Fe^{II} и Fe^{III} в виде комплексов с нитрозо-Р-солью (НРС) определены с помощью измерения координат цвета мембранным фильтра после концентрирования на нем комплексов металлов, при этом пределы обнаружения составили 0.1 – 0.4 мкг .⁷⁷ Тот же реагент применен для нахождения условий разделенного определения ионов Fe^{II} и Fe^{III} (см.⁷⁸). Химико-аналитические характеристики адсорбированных комплексов металлов, определяемых методом цветометрии, приведены в табл. 4.

Трехкоординатную цветометрию применяли для изучения поведения комплекса $\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_2$ (bipy — бипиридин) в 17 различных органических растворителях.⁸¹ Координаты цвета позволяют сопоставить все спектральные изменения, наблюдаемые в системе при переходе от одного растворителя к другому. В частности, в качестве основной характеристики использовали цветовой тон. Выведены уравнения, связывающие значения T с величинами акцепторного числа растворителя (AN), параметра Димрота–Рейхардта (Et) и параметра Косовера (z):

$$AN = (-29.15 \pm 3.68) + (0.20 \pm 0.01)T, \quad (17)$$

$$T = (151.66 \pm 8.79) + (4.71 \pm 0.30)AN, \quad (18)$$

$$T = (73.29 \pm 58.24) + (75.55 \pm 1.22)Et, \quad (19)$$

$$T = (167.02 \pm 55.89) + (6.15 \pm 0.77)z. \quad (20)$$

Полученные результаты дают возможность прогнозировать кислотно-основные свойства растворителей исходя из величины цветового тона.

Таким образом, метод цветометрии позволяет существенно повысить чувствительность определения микроколичеств металлов, особенно в случае предварительного концентрирования. В связи с этим представляет интерес обобщение цветометрических характеристик комплексов, используемых в аналитической химии, прежде всего в фотометрии. На основании такой систематизации можно попытаться выявить закономерности влияния структуры реагента на цветометрические функции (как это уже сделано в фотометрии⁴²), с тем чтобы выбрать наиболее ценные органические реагенты и, следовательно, разработать новые методики определения. На наш взгляд, эту задачу существенно облегчает то, что оптимальные условия комплексообразования, найденные оптическими методами (в том числе методом СДО), соответствуют, за редкими исключениями, оптимальным условиям проведения цветометрического анализа.

Таблица 4. Условия определения ионов металлов в фазе сорбента методом цветометрии.

Реагент	Структура реагента	Элемент	Сорбент	pH	$c_{\min}, \text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Диапазон ГГ, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Ссылки
ПАН		Co ^{II}	СГ-120	3.0–5.0	0.04	0.5–5.0	59
		Co ^{III}	»	3.0–5.0	0.01	0.03–0.30	79
		Cu ^{II}	»	5.0–8.0	1.0	0.5–5.0	60
		Cr ^{VI}	»	2.5–4.5	0.1	5.0–50.0	60
		Fe ^{III}	»	5.0–6.5	0.3	10.0–100.0	60
		In ^{III}	»	4.5–4.8	0.04	0.2–0.6	67
		Mn ^{II}	»	5.0–7.5	0.05	5.0–50.0	60
		Ni ^{II}	»	6.0–9.0	0.03	0.5–5.0	60
		Pd ^{II}	»	3.0–4.5	0.02	0.06–1.60	79
		Zn ^{II}	»	7.5–10.0	0.03	5.0–50.0	60
ПАР		Co ^{III}	»	0.5–1.0	0.02	0.06–1.00	79
		In ^{III}	»	4.8–5.2	0.01	0.04–0.30	66
		Mo ^{VI}	»	4.7–5.8	0.03	0.1–0.9	65
		Mo ^{VI}	AB-17	4.6–6.1	0.3	0.95–3.80	65
		Pd ^{II}	СГ-120	0.5–3.0	0.1	0.3–2.0	79
5-Br-ПААФ		In ^{III} (см. ^a)	»	3.8–5.2	0.0003	0.008–0.600	68
		In ^{III}	»	3.5–5.0	0.002	0.008–0.640	69
		Mo ^{VI}	»	5.0–6.0	0.04	0.05–0.19	65
ТАН ^b		Co ^{III}	»	4.0–6.0	0.02	0.06–1.00	79
		Pd ^{II}	»	3.0–4.5	0.1	0.3–2.0	79
ТАР		Co ^{II}	»	4.0–8.0	0.005	0.05–1.00	80
		Co ^{III}	»	0.6–1.5	0.006	0.05–1.00	79
		Cu ^{II}	»	6.5–8.5	0.005	0.05–1.00	80
		Ni ^{II}	»	5.2–6.8	0.005	0.05–1.00	80
		Pd ^{II}	»	0.5–2.0	0.04	0.13–1.60	79
		Zn ^{II}	»	5.6–7.4	0.01	0.15–5.00	80
ЛГ		Mo ^{VI}	AB-17	2.0–3.5	0.1	0.23–0.90	65
МГ		Mo ^{VI}	»	2.0–4.9	0.1	0.23–0.90	65
ДМГ		Ni ^{II}	МКЦ	9.5–10.5	0.2	0.7–2.5	76
		Ni ^{II}	СГ-120	9.5–10.5	0.6	0.6–3.3	75
БД		Ni ^{II} (см. ^c)	»	7.8–8.8	0.3	0.3–1.3	75
		Ni ^{II}	МКЦ	8.5–10.0	0.1	0.3–1.3	76
НРС		Co ^{II}	Мембрана	—	0.1	0.3–3.0	77
		Fe ^{II}	»	—	0.3	1.0–10.0	77
		Fe ^{III}	»	—	0.4	1.5–20.0	77
		Ni ^{II}	»	—	0.2	0.5–5.0	77
ЭХЦ Р		Al ^{III} (см. ^c)	МКЦ	5.9–6.2	0.004	0.004–0.040	76

^a Объектом исследования служил оксид индия; ^b ТАН — 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол; ^c объектом исследования служила природная вода.

4. Повышение селективности определения ионов металлов

Фотометрические методы перспективны для определения в смесях тех элементов, комплексы которых с одним и тем же реагентом либо образуются в разных условиях (рН, температура), либо различаются по положению максимумов поглощения света. В последнем случае используют производную или двухвольновую спектрометрию. Иногда при этом уменьшается предел обнаружения,⁸² который можно также понизить за счет предварительного концентрирования комплексов на различных сорбентах, в том числе в виде окрашенных соединений, или изменения метода регистрации сигнала (например, СДО). Наибольший эффект обычно дает сочетание аналитических приемов и подбора метода регистрации. Однако задача селективной регистрации сигнала по-прежнему актуальна.

Между тем метод цветометрии позволяет повысить селективность определения ионов металлов. Например, цветометрически можно раздельно определить микроколичества меди и цинка в водах после концентрирования сорбцией на СГ-ПАН.⁸³ Уравнения для расчета содержания ионов металлов выводят, используя закон векторного сложения аналитических сигналов

$$\Delta A_{\Sigma} = \sqrt{\sum_i \Delta A_i^2}, \quad (21)$$

где ΔA_i — цветовое различие по светлоте (ΔL), насыщенности (ΔS) или разнооттеночности (ΔE). Эту систему уравнений четвертого порядка решают методом декахотомии с помощью созданной авторами программы SVI.LAB,⁸³ позволяющей находить содержание не более двух металлов по суммарному изменению координат цвета образца. Получены вполне удовлетворительные результаты, однако определение меди и цинка следует проводить в разных аликовотных частях анализируемого раствора.

В развитие данного направления изучена возможность раздельного определения кобальта и палладия в смеси после концентрирования и цветометрического анализа с последующим расчетом количеств этих металлов по предлагаемым в работе⁷⁹ уравнениям. Причина выбора кобальта и палладия объясняется не столько близостью их химико-аналитических свойств, сколько аномалией окрасок их комплексов с ПАН (зеленая — сине-зеленая) в отличие от комплексов других элементов (красно-фиолетовая), а также тем, что на их примере можно наглядно продемонстрировать преимущества цветометрии как аналитического метода.

В связи с близостью максимумов поглощения (отражения) обоих комплексов кобальт и палладий нельзя определить раздельно методом СДО из-за наложения сигналов.

Таблица 5. Координаты цвета комплексов кобальта(III) и палладия(II) на поверхности сорбентов.

Ион	Реагент	Уравнение изменения цвета сорбента	Интервал изменения цвета сорбента, ^a (A_i, B_i) — (A_j, B_j)	Точка насыщения, мкг иона
Co ^{III}	ТАР	$B = (28 \pm 0.1)A + (28.3 \pm 0.7)$	(7.0, 48.0) — (-7.5, 8.0)	10.97
	ТАН	$B = (1.8 \pm 0.05)A + (29.5 \pm 0.4)$	(-0.5, 28.5) — (-14.0, 4.0)	18.00
	ПАР	$B = (4.7 \pm 0.1)A + (19.6 \pm 0.3)$	(1.3, 25.5) — (-2.5, 8.0)	8.40
	ПАН	$B = (3.9 \pm 0.05)A + (62.3 \pm 0.2)$	(-2.5, 52.5) — (-12.5, 13.0)	18.00
Pd ^{II}	ТАР	$B = (1.15 \pm 0.05)A + (38.5 \pm 0.5)$	(7.0, 48.0) — (-18.0, 11.0)	21.10
	ТАН	$B = (1.1 \pm 0.1)A + (30.1 \pm 0.6)$	(-0.5, 28.5) — (-19.0, 9.0)	21.00
	ПАР	$B = (1.5 \pm 0.1)A + (23.7 \pm 0.1)$	(1.3, 25.5) — (-10.0, 8.5)	13.10
	ПАН	$B = (1.2 \pm 0.05)A + (55.6 \pm 0.2)$	(-2.5, 52.5) — (-14.0, 4.0)	35.60

^a Контрольный опыт — насыщение.

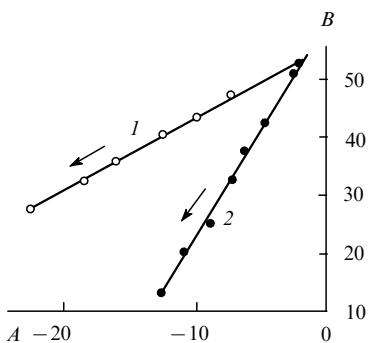


Рис. 10. Влияние концентраций кобальта (1) и палладия (2) на координаты цвета A, B сорбатов на СГ-ПАН при рН 3.⁷⁹ Стрелками показано увеличение концентрации металлов.

Поэтому было изучено влияние условий сорбции на их цветовые характеристики.

Иммобилизованные на кремнеземе гетероциклические азосоединения образуют с кобальтом и палладием комплексы зеленого цвета, различающиеся по оттенку (желто-зеленый и сине-зеленый соответственно). Фиксирование изменения цвета в зависимости от содержания ионов металла в растворе с помощью координат цвета A, B дает возможность использовать эти различия для раздельного определения ионов в смеси измерением сигнала при одной длине волны. Для примера на рис. 10 приведены такие зависимости для комплексов, адсорбированных на СГ-ПАН. Увеличение абсолютного содержания иона металла в растворе (и, следовательно, в сорбате) сопровождается пропорциональным изменением координат цвета поверхности сорбата, причем точка насыщения сорбата по каждому металлу при дальнейшем повышении концентрации соответствующего иона в растворе не меняется.

Полученные уравнения изменения координат цвета образца (табл. 5) применяют для нахождения условий раздельного определения ионов металлов в растворе. В качестве меры полноты разделения предложено использовать фактор разделения сигнала (α), который рассчитывают по следующим уравнениям:

$$\alpha = |\arctg K_{M_1} - \arctg K_{M_2}|, \quad \text{если } |\arctg K_{M_1} - \arctg K_{M_2}| < 90^\circ;$$

$$\alpha = 180^\circ - |\arctg K_{M_1} - \arctg K_{M_2}|, \quad \text{если } |\arctg K_{M_1} - \arctg K_{M_2}| \geq 90^\circ,$$

где K_{M_1} и K_{M_2} — тангенсы углов наклона зависимостей изменения координат цвета A, B сорбента от концентрации ионов металлов M_1 и M_2 соответственно.

На величину α влияет погрешность определения аналитического сигнала (координат цвета). Для колориметра «Спектротон» экспериментально найдено, что раздельное определение двух металлов удовлетворительно при $\alpha \geq 25^\circ$.

Для всех исследованных сорбентов получены зависимости координат цвета A , B от содержания кобальта и палладия в растворе и найдены следующие значения фактора разделения сигнала:

Сорбент	СГ-ПАН	СГ-ПАР	СГ-ТАН	СГ-ТАР
α	27°	21°	20°	15°

На основании полученных данных сделан вывод, что полнота разделения повышается при переходе от тиазольных азосоединений к пиридиновым, а также при замене резорцина на нафтол. Критерию удовлетворительного разделения ($\alpha \geq 25^\circ$) соответствует только СГ-ПАН. Этот сорбент и выбран для концентрирования кобальта и палладия и их последующего определения методом цветометрии.

Для расчета концентраций использовали систему уравнений:

$$\begin{aligned}\Delta L_{\Sigma}^2 &= (a_{11} + b_{11}x_1)^2 + (a_{12} + b_{12}x_2)^2, \\ \Delta S_{\Sigma}^2 &= (a_{21} + b_{21}x_1)^2 + (a_{22} + b_{22}x_2)^2,\end{aligned}\quad (23)$$

где ΔL_{Σ} и ΔS_{Σ} — значения светлоты и насыщенности соответственно для суммы двух металлов; a_{ij} и b_{ij} ($i, j = 1, 2$) — коэффициенты градуировочного графика зависимости координат цвета A , B от концентрации ионов металлов (см. табл. 5); x_1 и x_2 — неизвестные концентрации ионов кобальта и палладия соответственно.

Эта система уравнений четвертого порядка имеет четыре различных параметра (четыре пары x_1 и x_2), в общем случае удовлетворяющих решению. Для решения систем уравнений с помощью персонального компьютера применяли метод Ньютона. Концентрации кобальта и палладия изменяли от 0.5 до 5.0 мкг и от 2.0 до 20.0 мкг соответственно. Получены удовлетворительные результаты раздельного определения этих металлов в искусственных смесях, которые близки к данным анализа методом СДО на сорбенте СГ-ТАР.

Наибольший интерес представляет возможность повышения селективности при определении ионов металлов, комплексы которых окрашены в красно-фиолетовый цвет, поскольку в этой области спектра другими методами (СДО, ТФС) нельзя определить индивидуальные металлы в смеси без маскирования или разделения. В качестве реагента был выбран ТАР.⁸⁰ Возможность раздельного определения изучали для меди, никеля, цинка в присутствии железа и кобальта. Оптимальные условия сорбции этих металлов указаны в табл. 4.

Фиксирование изменения цвета в зависимости от содержания ионов металла в растворе с помощью координат цвета A , B указывает на то, что можно осуществлять раздельное определение ионов в двух- и трехкомпонентных смесях. На рис. 11 приведены такие зависимости для сорбатов комплексов на СГ-ТАР. Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов (МНК).

На основании построенных градуировочных графиков зависимостей координат цвета A , B от содержания меди, никеля, цинка и кобальта найдены следующие значения фактора разделения сигнала:

$M_1 - M_2$	Cu-Zn	Cu-Ni	Zn-Ni
α	23°	13°	37°

Видно, что критерию раздельного определения удовлетворяет пара цинк-никель. Следует отметить, что медь мешает одновременному раздельному определению никеля

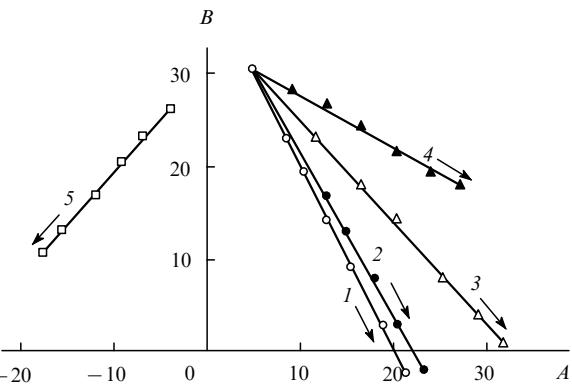


Рис. 11. Изменение координат цвета A , B сорбатов на СГ-ТАР в зависимости от содержания кобальта(II) (1), никеля (2), меди (3), цинка (4) при pH 7.0 и кобальта(III) (5) при pH 2.0.⁸⁰ Стрелками показано увеличение концентраций металлов.

и цинка, поэтому ее маскируют тиосульфатом натрия. Полученные значения ΔL и ΔS используют для расчета концентраций никеля и цинка по системе уравнений (23).

Раздельное определение никеля и цинка в присутствии меди и кобальта проводили аналогично, за исключением того, что для расчета концентраций использовали видоизмененную систему уравнений:

$$\begin{aligned}\Delta L_{\Sigma}^2 &= (a_{11} + b_{11}x_1)^2 + (a_{12} + b_{12}x_2)^2 + d_1, \\ \Delta S_{\Sigma}^2 &= (a_{21} + b_{21}x_1)^2 + (a_{22} + b_{22}x_2)^2 + d_2,\end{aligned}\quad (24)$$

где x_1 и x_2 — неизвестные концентрации ионов никеля и цинка соответственно; d_1 и d_2 — константы, характеризующие вклад кобальта в систему уравнений.

Для того чтобы оценить вклад кобальта, находили его содержание при $\lambda = 610$ нм. Описанные методики применены для определения никеля, цинка и кобальта в стандартном образце почвы СП-3.

Рассмотренный вариант цветометрического анализа позволяет раздельно определять 0.03–0.30 мкг·мл⁻¹ кобальта и 0.013–0.130 мкг·мл⁻¹ палладия, а также 0.05–1.00 мкг·мл⁻¹ никеля и 0.15–5.00 мкг·мл⁻¹ цинка. Показаны преимущества цветометрии для повышения селективности определения ионов металлов в двух-, трех- и четырехкомпонентных смесях.

IV. Практическое применение метода цветометрии

1. Применение метода цветометрии в химическом анализе

Остановимся на наиболее интересных практических приложениях цветометрии. В настоящее время все большее применение находят тест-методики. Определяемый ион металла обычно идентифицируют по цвету комплексного соединения, образуемого им с тест-реагентом.⁸⁴ В случае кислотно-основного индикатора фиксируют изменение цвета при уменьшении или увеличении pH среды. Наглядным примером может служить индикаторная универсальная бумага (pH 1–10) или реактивные индикаторные бумаги, используемые для качественного и полуколичественного анализа.^{84, 85} Изменение цвета бумаги (сорбента) после проведения реакции указывает на присутствие определяемого иона в исследуемом растворе. Обычно регистрируется только изменение цвета, а закономерности этого процесса не фиксируются.

Построение градуировочных тест-шкал для визуального определения с применением известной зависимости общего цветового различия (ΔE) от содержания определяемого элемента позволяет свести к минимуму погрешности тест-методики и количественно описать не только интенсивность, но и изменение цвета. Поскольку в равноконтрастной колориметрической системе (*CIELAB*) одной единице ΔE соответствует один порог цветоразличения, то значения концентраций тестируемого элемента, наиболее точно фиксируемые глазом человека, выбирают в соответствии с определенным шагом ΔE .

Еще до разработки равноконтрастной системы *CIELAB* было замечено, что разница в интенсивности световых потоков надежно ощущается при их отличии приблизительно на 10% (см.⁶). Общее цветовое различие измеряется в диапазоне 0–100 усл. ед., и, следовательно, 10% будут соответствовать шагу $\Delta E = 10$. Для восприятия человеком цвета с поверхности реактивной бумаги (сорбента) рекомендуют создавать тест-шкалы с $\Delta E \geq 10$ (см.⁸⁶).

Если в результате аналитической реакции тест-образец теряет собственную окраску или обесцвечивается, а цвет самой матрицы тест-образца близок к белому (например, в случае кремнезема), то для построения тест-шкалы лучше всего использовать обратную величину — степень белизны тест-образца $W = 100 - \Delta E$ (см.⁶⁸).

Зависимость изменения параметров W и ΔE тест-образца от содержания определяемого микроэлемента в анализируемом объекте имеет вид логарифмической кривой,⁵⁹ поэтому при постоянном шаге $\Delta E = 10$ концентрация данного микроэлемента в тест-образце изменяется в геометрической прогрессии, что часто предполагают использовать при создании визуальной тест-шкалы.⁸⁷ Нижней границей определяемых содержаний в таком случае считают общее цветовое различие в 10 усл. ед. между исходным тест-образцом (E_0) и тест-образцом, прореагировавшим с данным микроэлементом (E): $E - E_0 = 10$ (или $W - W_0 = 10$).

Проведенные исследования убедительно свидетельствуют о том, что использование гетероциклических азосоединений, иммобилизованных на сорбентах разной природы, позволяет достигать низких пределов обнаружения в сорбционно-спектроскопическом анализе при высокой чувствительности и хорошо воспроизводимых результатах. В ряде случаев на основе таких реагентов возможно создание селективных экспресс-методик определения микроэлементов в ходе химического анализа.

В соответствии с общей идеологией тест-методов эколого-аналитического контроля при разработке сорбционно-спектроскопических методик руководствовались тремя основными положениями.⁸⁶

1. Идентификация и определение микроэлементов в объектах окружающей среды должны осуществляться быстро. Это достигается посредством сравнения индикаторного тест-образца со стандартной шкалой.

2. Необходимо обеспечить документальность теста либо возможность проведения постинструментального химического анализа, что реально только для устойчивых тест-образцов.

3. Реакция должна быть контрастной.

Метод цветометрии позволяет создать равноконтрастную колориметрическую тест-шкулу, хорошо различаемую глазом любого человека. На основе функциональной зависимости величины ΔE от содержания определяемого элемента в анализируемом объекте с порогом цветоразличения $\Delta E \geq 10$ можно построить градуировочную тест-шкулу с минимальной погрешностью. Поэтому в описании методик сорбционно-спектроскопического определения приводится математически обработанный вид зависимости $\ln(\Delta E) = f(c)$.

Неселективный параметр цветового различия по светлоте (ΔL) можно применять для постинструментального определения содержания микроэлемента в тест-образце при условии, что химические реакции, которые могут использоваться в ходе сорбционно-спектроскопического анализа, протекают селективно и их продукты извлекаются количественно. Последнее в известной мере можно прогнозировать на основании исследованных нами закономерностей сорбционного извлечения реагента поверхностью сорбентов.

Возможности метода цветометрии с применением координат цвета проиллюстрированы в настоящей работе на примерах создания селективных сорбционно-спектроскопических методик раздельного одновременного определения кобальта(III) и палладия(II), меди(II) и цинка(II) с использованием иммобилизованного на силикагеле ТАР (СГ–ТАР). Емкость сорбента по реагенту, проверенная по кривым насыщения металлов, составляет 20 мкмоль·г⁻¹ (см. 79, 80).

Одно из преимуществ сорбционного варианта тестируирования заключается в том, что он позволяет изменять чувствительность определения микроэлемента варьированием объема пробы, что невозможно при использовании реагентных индикаторных бумаг.

При образовании окрашенного соединения и седиментации сорбента его цвет сравнивали со стандартной градуировочной цветной шкалой для определения микроэлемента, используя при создании тест-шкалы шаг $\Delta E = 10$. Сорбаты для тест-шкалы помещали в пробирки диаметром 4 мм. Полученная таким образом тест-шкула устойчива по крайней мере в течение пяти лет.

2. Применение метода цветометрии в других областях науки и промышленности

а. Пищевая химия

Наибольшее число работ посвящено использованию метода цветометрии для контроля производства пищевых продуктов, качества выращенных культур, а также в виноделии.

Исследовано влияние условий роста (парник или открытый воздух) острого перца на его цветовые характеристики.⁸⁸ Показано, что на основании координат цвета A , B и отношения A/B можно предсказать количество пигментов в перце, выращенном в парнике. В случае перца, растущего на открытом воздухе, аналогичная корреляция наблюдается для величин L и A/L .

Систему *CIELAB* применяли для оценки качества томатов,⁸⁹ консервированных грибов,⁹⁰ картофельных чипсов.⁹¹ Установлено, что величина угла между координатами A и B зависит от цвета овощей. Подобная корреляция с координатой L наблюдается не всегда. В частности, при исследовании почвения срезанного салата-латука со временем⁹² такой зависимости не обнаружено.

Цветометрическая система *XYZ* может быть применена для классификации медов,⁹³ оценки натурального подсластителя из кактусового дерева.⁹⁴ При этом наряду с координатами цвета используют другие характеристики (вязкость, содержание глюкозы и др.). Координаты цвета применяли также для контроля производства колбас,^{95, 96} в частности, для изучения влияния содержания соевых протеинов на цветовые характеристики продукта.⁹⁵

Трехкоординатную цветовую систему использовали для исследования первой фазы свертывания молока,^{97, 98} а также для оценки цвета молока, приготовленного из порошков.⁹⁹ Разработана теория, позволяющая получать эмульсии с определенными цветовыми характеристиками.¹⁰⁰ При этом координаты цвета рассчитывают из коэффициента диффузного отражения (R). Теоретические расчеты хорошо коррелируют с экспериментальными данными. Исследованы

также изменения цветовых характеристик соевого молока в процессе размалывания соевых зерен.¹⁰¹

Цветометрические системы *CIEXYZ*, *CIELUV* и *CIELAB* были с успехом применены для характеристики антоцианов, выделенных из красного винограда,^{28, 102} малины¹⁰³ и клубники.¹⁰⁴ Изучено влияние атмосферы, обогащенной углекислым газом, на процесс разложения клубники после уборки урожая.¹⁰⁴

Исследовано 224 модельных раствора цианина, сопигментированного с рутином. Методика основана на измерении общего цветового различия и отношения сопигмент: пигмент. Наиболее сильный эффект достигается при pH 3–5 и низком соотношении сопигмент: пигмент (1:1).¹⁰⁵ Цветометрическая система *CIELAB* наилучшим образом описывает изменения цвета, наблюдаемые человеческим глазом.

Исследована кинетика изменения цвета яблок, бананов, свеклы и картофеля при высушивании (конвекционное и вакуумное высушивание при 50, 70 и 90°C).¹⁰⁶

Изучено влияние пастеризации на цветовые характеристики грейпфрутового¹⁰⁷ и грушевого¹⁰⁸ соков. Показано, что наиболее сильно изменяются значения насыщенности и координаты цвета *B*, что позволяет, в частности, проконтролировать уменьшение содержания витамина С и обесцвечивание апельсинового сока в процессе хранения при 4–24°C (см.¹⁰⁹).

Два обзора посвящены спектрофотометрии вин.^{110, 111} Отмечено, что наиболее перспективно использование цветометрической системы *CIELAB*, поскольку она позволяет создавать любые цветовые шкалы, быстро сравнивать результаты разных операторов в различных точках потока, а также отличается простотой инструментального оборудования. На примере портвейна изучено влияние температуры, pH, содержания сахара, времени на цветовые характеристики вин.^{111, 112} Предложен более простой метод расчета цветовых координат белого, красного и розового вин и бренди,^{27, 33} основанный на измерении сигнала отражения при трех фиксированных длинах волн (440, 540 и 610 нм). Метод опробован на 690 образцах вин.

Исследовано влияние pH и содержания антоцианов на цветовые характеристики ряда вин.^{113–117} Найдены удовлетворительные корреляции между степенью ионизации антоцианов и длиной волны максимума поглощения (λ_{\max}), а также степенью ионизации антоцианов и интенсивностью цвета.¹¹⁴ Отмечено, что при уменьшении кислотности среды интенсивность цвета и степень ионизации антоцианов повышаются.¹¹³

Исследовано влияние предварительной обработки красных столовых вин диоксидом серы на их цвет, фенольный состав и качество.¹¹⁸ Показано, что вина, не подвергавшиеся воздействию SO₂, темнеют быстрее, чем обработанные.

6. Текстильная промышленность

Метод цветометрии применяют для подбора цвета при крашении натуральных и искусственных волокон, для контроля за выцветанием окрашенных тканей и волокон, а также за появлением бурых пятен на материалах на основе бумаги.

Наблюдаемые цвета получают двумя методами — субтрактивным и аддитивным. При субтрактивном синтезе цвет возникает за счет избирательного поглощения части излучения из пучка падающего на тело света. Это происходит при последовательном прохождении светового потока через ряд различно окрашенных сред (например, цветных пленок), а также при пропускании света через раствор, содержащий несколько красителей. Субтрактивный синтез составляет основу современных способов цветной фотографии, кинематографии, трехцветной печати. Этим методом получают заданный цвет материалов, окрашенных несколькими красителями.

За счет использования триад красителей, цвет которых соответствует трем линейно независимым цветам в различных соотношениях, метод субтрактивного синтеза позволяет подбирать различные цвета. Наиболее приемлемы для этих целей красящие вещества, соответствующие желтому, голубому и пурпурному цветам. Особенно широкая гамма получается в том случае, когда эти цвета являются «идеальными». Характерная особенность спектров таких красителей заключается в том, что излучение каждой из трех спектральных зон или полностью поглощается, или полностью пропускается. Красители, обладающие подобными спектрами, идеальны для различных процессов воспроизведения цвета и позволяют подобрать практически любой цвет.

При использовании реальных красящих веществ, спектры пропускания которых характеризуются отсутствием полного пропускания в любой из зон, палитра получаемых цветов сужается и воспроизведение цвета с высокой чистотой невозможно. Поэтому ряд исследований посвящен созданию красителей, приближающихся по своим свойствам к идеальным.

Разработано^{20, 22, 119, 120} несколько регрессионных моделей для оптимального подбора красителей различных волокон.

Синтезированы три производных 9-фенилксантена, которые использованы для крашения полиакрилонитрильных и полимиидных тканей. Все продукты охарактеризованы цветометрически.¹²¹ Водный экстракт черного чая применен для окрашивания хлопчатобумажных и джутовых волокон.²¹ Цвет волокон контролировали, используя систему *CIELAB*.

Исследовано влияние системы растворителей CCl₃COOH – CH₂Cl₂ на способность хлопковой пряжи к окрашиванию. Цветометрические характеристики красителя изучали, варьируя концентрацию и длительность обработки пряжи растворителем.¹²²

Ряд натуральных красителей применен для окрашивания синтетических волокон (полиэфира, нейлона, акрила и ацетатного волокна).¹²³ Отмечено, что насыщенность цвета волокна увеличивается при повышении температуры обработки, причем особенно сильно это влияние проявляется в случае нейлоновых волокон.

Изучена зависимость цветометрических характеристик нейлонового волокна от условий его нагревания.¹²⁴ Температуру варьировали от 150 до 180°C, время — от 2 до 10 ч.

Исследована прочность к выцветанию 15 красителей для хлопчатобумажных волокон, а также их смесей.¹²⁵ Образцы облучали ксеноновой дуговой лампой. Показано, что волокна, окрашенные с помощью комбинации красителей, всегда выцветают меньше, чем образцы, окрашенные индивидуальным красителем.

Изучено влияние pH исходного раствора кошенили на цветовые характеристики получаемого волокна.¹²⁶ Значения pH устанавливали с помощью растворов соляной, серной, азотной и фосфорной кислот. Найдено, что величина координаты цвета *B* уменьшается при повышении pH исходного раствора; кроме того, значения координат *L*, *A*, *B* закономерно уменьшаются при стоянии растворов от 1 до 21 суток. Наиболее сильно это проявляется при использовании фосфорной кислоты для установления заданного pH.

Получены новые синтетические водоотталкивающие волокна, содержащие полиоксиалкилен–полиуретан.¹²⁷ Описаны поляризующие волокна из поливинилового спирта, обладающие постоянным светопоглощением в видимой области спектра.¹²⁸ Такие волокна могут использоваться при создании жидкокристаллических дисплеев и поляризующих экранов.

Существуют так называемые флуоресцентные (или оптические) отбелители — соединения, поглощающие излучение с длиной волны 340–400 нм и преобразующие его в излучение с длиной волны 415–466 нм (в видимой части

спектра). В зависимости от длины волны поглощенного света наблюдается флуоресценция разного цвета — фиолетового (максимум флуоресценции при 415–429 нм), синего (при 430–440 нм) и голубого (при 466 нм). В качестве оптических отбеливателей чаще всего используют соединения, обладающие голубой флуоресценцией (излучение с длиной волны 400–500 нм). В отличие от оптических отбеливателей, флуоресцентные красители поглощают свет в видимой области спектра, как обычные красители. Следствием флуоресценции красителей является усиление их яркости. Оптические отбеливатели применяют как обычные красители и часто называют белыми красителями.

Бумага белого цвета, целлюлозные и другие ткани и волокна, частично поглощая свет коротковолновой части спектра, приобретают желтизну. Если на такие пожелтевшие тела нанести оптические отбеливатели, то последние, излучая свет с длиной волны 400–500 нм, компенсируют поглощенную часть видимого света и восполняют спектр отраженного света. В результате степень белизны тел повышается — возникает эффект оптического (флуоресцентного) отбеливания. Оптические отбеливатели широко применяются для отбелки природных и синтетических материалов (хлопка, шерсти, вискозы, волоса, шелка, ацетатов целлюлозы, полiamидов, полиуретанов, полиакрилонитрила, полипропилена, полизэфира), бумаги, пластических масс, для оживления цвета окрашенной ткани и т.д. С использованием системы *CIELAB* исследованы причины появления бурых пятен на материалах на основе бумаги (старинные книги, картины).

Оптические отбеливатели входят в состав стиральных порошков, а также веществ, применяемых для химической чистки. Они должны обладать хорошей светостойкостью, устойчивостью к действию кислот и оснований, окислителей и восстановителей и не образовывать комплексных соединений с металлами. Отбеливание с помощью таких веществ аналогично процессу крашения прямыми и кислотными красителями: целлюлозные волокна обрабатывают соответствующими оптическими отбеливателями в нейтральной или слабощелочной среде, а полiamидное волокно, шелк, шерсть — в слабокислой среде. Для полизэфирного и ацетатного волокон используют дисперсные отбеливатели, а для полиакрилонитрильных — катионные.

Описаны синтез и свойства некоторых незамещенных триазинилстильбенов — флуоресцирующих очищающих агентов.¹²⁹ Оценены спектральные, термические характеристики, очищающий эффект для хлопка и координаты цвета. Синтезированы флуоресцирующие красители на основе 1,8-нафтолангидрида, подходящие для крашения полiamидных волокон и эпоксидных смол. Обсуждена связь между структурой красителя и цветовыми характеристиками.¹³⁰

Исследовано влияние флуоресцирующих добавок на величину насыщенности цвета волокон.¹³¹ Для этого хлопковое волокно окрашивали красителями восьми типов с пятью различными уровнями насыщенности. Полученные волокна обрабатывали флуоресцирующими добавками двух типов. Показано, что при добавлении флуоресцирующих веществ насыщенность волокон, имеющих красные и синие оттенки, увеличивается, а волокон желтого оттенка уменьшается.

Величину общего цветового различия применяли для характеристики антибактериального полизэфирного волокна, покрытого оболочкой.¹³²

Для сухой чистки хлопчатобумажных тканей предложен новый состав на основе сложных эфиров.¹³³ Исследована эффективность прачечных дисков при удалении пятен с хлопковых и полизэфирных волокон с использованием моющих средств в отсутствие воды.¹³⁴ С помощью цветометрических характеристик показано, что по своему действию эти моющие средства не превосходят вещества, применяемые для «мокрой чистки».

в. Геохимия и минералогия

Система *CIELAB* позволяет различать оттенки цвета драгоценных камней (александритовый эффект).¹³⁵ В зависимости от оттенка драгоценные и полудрагоценные камни могут быть сгруппированы следующим образом: тип 1 — александрит, флюорит, шпинель, турмалин; тип 2 — стекло; тип 3 — сапфир и тип 4 — гарнет. С помощью таких функций, как светлота и насыщенность, можно документально охарактеризовать наблюдаемые отличия.

Рудной микроскопии и фотометрии 1890–1998 годов посвящен обзор¹³⁶. В нем, в частности, указывается, что при идентификации рудных материалов обязательным этапом работы является построение цветометрических диаграмм.

Получены цветометрические характеристики редкого сульфидного осадка состава Cu_5FeS_6 (см.¹³⁷).

Координаты цвета применены для определения природы цвета мозамбикских бериллов. Установлено, что зеленый цвет обусловлен наличием ионов хрома в кристаллической решетке алюминия, а пурпурный — наличием ионов марганца.¹³⁸

Предложен метод недеструктивного определения продуктов коррозии металлов с использованием цветовых характеристик системы *CIELAB*.¹³⁹ Исследование сплавов на основе меди, цинка и алюминия показало, что при увеличении содержания цинка и алюминия светлота и желтизна сначала возрастают до определенного значения, а затем уменьшаются.^{140, 141} Полученные результаты позволили создать сплавы с различной окраской — медно-красные, золотисто-желтые, коричневые, пурпурные и, наконец, серебристо-серые.

Цветовые характеристики использованы для описания защитных и декоративных покрытий из хрома и титана,^{142–144} а также для окрашенных стальных панелей.¹⁴⁵

г. Производство стекол и керамики

Цветометрические характеристики применены для контроля цветовой гаммы стекол^{146–149} и керамики.^{150–152} Исследовано 25 старинных образцов стекла. Показано, что три типа фрагментов — сине-зеленый, голубой и желто-зеленый — образуются в результате комбинации $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Fe}^{\text{III}}$, $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{Co}^{\text{II}}$ и $\text{Fe}^{\text{II}}-\text{FeS}$ соответственно.¹⁴⁸ Для изготовления серых и бронзовых стекол предложено¹⁴⁹ использовать комбинацию добавок Co_3O_4 , Nd_2O_3 и V_2O_5 , MnO_2 , Er_2O_3 . Цвет получаемого стекла контролировали с помощью цветометрических характеристик.

Ряд работ посвящен исследованию влияния температурно-временных режимов при синтезе пигментов.^{23, 150–153} Установлено, что наиболее важным фактором, определяющим цвет получаемых пигментов, является температура термообработки. Оптимальная температура должна препятствовать образованию бесцветных или слабоокрашенных соединений. Нежелательно также формирование значительного количества стекловидной фазы, приводящее к растворению цветонесущих кристаллических фаз.^{23, 150–152}

Предложена методика получения керамики со сажением гидроксидов. Образующиеся полимерные гидроксиды сопоставимы по размерам с коллоидными частицами. Такие соединения могут превращаться в керамику определенного цвета при более низких температурах, чем при использовании оксидных технологий.¹⁵²

Исследовано влияние температуры на стабильность цвета различно окрашенных керамических образцов и показано, что наиболее нестабильной является желто-коричневая керамика.²⁴

д. Фармакология и создание косметических средств

В фармацевтической промышленности цветометрию применяют как надежный способ контроля производства стоматологических составов, проверки единообразия покрытий таблеток и т.п. Так, для того чтобы приблизить оттенок серебросодержащих сплавов к цвету зубной эмали человека, в сплавы добавляли диоксид церия, который обесцвечивает серебро. Введение 0.1% CeO₂ вызывает существенное (в 3 раза) обесцвечивание сплавов без снижения прочности.²⁵

С использованием цветометрических характеристик изучена взаимосвязь между цветом зубного цемента и пасты.¹⁵⁴ Создана и охарактеризована цветометрически металлокерамика для зубных коронок.^{155, 156}

Величина общего цветового различия использована для контроля единообразия покрытий таблеток.¹⁵⁷

Получены спектры поглощения и диффузного отражения структурных изомеров рибофлавинтетрабутиратов.²⁶ Особенностью этих соединений является то, что в твердом состоянии их цветовые характеристики различаются в зависимости от типа структурного изомера, в то время как в растворе все спектры одинаковы. Это объясняется тем, что в твердой фазе происходят внутримолекулярные реакции с образованием водородных связей. Метод цветометрии позволяет отличить один изомер от другого.

Созданы тональные порошки для коррекции цвета лица, которые представляют собой слюды, покрытые гранулированными оксидами металлов (титана, железа и их смеси), и имеют определенные значения координат цвета.¹⁵⁸ Исследовано взаимодействие метиленового голубого с натуральной белой слюдой и с синтетической слюдой натриевого типа.¹⁵⁹ Показано, что метиленовый голубой взаимодействует со слюдой обоих типов при нагревании в отсутствие растворителя, при этом координаты цвета сильно изменяются (пурпурный цвет переходит в голубой). Полученные соединения нерастворимы в воде вследствие того, что происходит иммобилизация метиленового голубого на слюде.

Цветометрические характеристики применены для сравнения ряда солнцезащитных кремов.¹⁶⁰

е. Электронная промышленность, создание цветных покрытий, радиотехника и фототехника

Ряд работ посвящен созданию светоизлучающих диодов.^{161–168} Установлено, что источник зеленого цвета обеспечивает электронно-лучевой трубке долгую эксплуатацию и улучшает излучательные характеристики.¹⁶³ Разработан метод коррекции характеристик электронно-лучевой трубы на базе цветометрии.¹⁶⁴

Предложено использовать батокупроин¹⁶¹ и производные трифенилдиамина¹⁶⁹ в качестве блокирующего слоя органического светоизлучающего диода. Диоды охарактеризованы координатами цвета *X* и *Y*, с помощью которых доказано, что источник имеет чисто красное, синее или зеленое излучение.^{170–172}

Созданы новые источники для трехкоординатной цветометрии,¹⁷³ содержащие красные и зеленые обратные линзы. Источники на основе полимеров и олигомеров¹⁷⁴ охватывают широкий диапазон спектра — от синего через белый до зеленого. Синтезирован ряд порошковых источников излучения.^{175–178} Исследовано влияние содержания Sm^{III} (см.¹⁷⁹), Zn^{II} (см.¹⁸⁰), Tm^{III} (см.¹⁸¹), входящих в состав флуоресцирующих порошков, на цветометрические характеристики излучения.

Созданы смолы на основе ароматического полиэфира с улучшенными цветовыми характеристиками,^{182, 183} показаны преимущества сополимеров *N*-винилкарбазола и *N*-фенил-2-(5-винил-2-триенил)-5-(2-триенил)пиррола.¹⁸⁴

Описан синтез новых сополимеров, содержащих электронно-, дырочнoperедающие единицы (оксидазол и карбазол соответственно) и излучатель (нафталимид).¹⁸⁵ Изучены их спектры люминесценции и рассчитаны координаты цвета.

Создан новый элемент для получения фотографического изображения, состоящий из поглощающего и чувствительного красителей, причем красители подобраны таким образом, что величины λ_{\max} у них одинаковы. Это позволило улучшить характеристики изображения в красной области спектра.¹⁸⁶ Для получения однородного изображения в синей области спектра использовали гранулы из галогенидов серебра (95 мол. % AgCl).¹⁸⁷ Материал, содержащий фоточувствительные микрокапсулы, в состав которых входит фуксин, использовали для образования пурпурного слоя фотографического изображения.¹⁸⁸

Созданы покрытия для стальных листов, устойчивые к изменению погодных условий,¹⁸⁹ которые могут быть пригодны для кровли, автомобилей, дверей, техники. Разработана смесь желтых пигментов для дорожных знаков,¹⁹⁰ обладающая хорошими отражающими свойствами. Теории и практике измерения цвета порошковых покрытий посвящен обзор¹⁸, в котором даны рекомендации по контролю за цветом этих покрытий. Предложен метод создания окрашенных порошков смешением сухих порошков.¹⁹¹ Подбор цвета требуемого порошка упрощает построение цветовых диаграмм.¹⁹²

Описан компьютеризированный метод подбора цвета красок.¹⁹³ Панели покрывают различными смесями цветной и белой краски, измеряют сигнал отражения и рассчитывают координаты цвета. Полученные значения сравнивают со стандартной базой данных. Такая методика упрощает подбор цвета и увеличивает его точность.

Оптические свойства сформированных на поверхности лакокрасочных покрытий зависят от природы пигмента и пленкообразователя, от объемной концентрации пигмента и рельефа поверхности.¹⁹ Изменение спектрального состава отраженного образцами света при повышении их блеска за счет нанесения полимерного слоя оценивали по изменению оптических характеристик в системе *CIELAB* (*L*, *S*, *T*, ΔE). При нанесении первого слоя толщиной 10–20 мкм наблюдается резкое снижение коэффициентов отражения и возрастание светлоты; дальнейшее увеличение толщины слоя незначительно влияет на эти характеристики. Для покрытий голубого и светло-зеленого цветов величина цветового тона плавно снижается при увеличении толщины слоя: происходит поворот цветового вектора по часовой стрелке. Оттенок оранжевых образцов не изменяется. Это связано с тем, что в коротковолновой части спектра рассеяние света сильнее.

V. Заключение

На протяжении ряда лет развитие цветоизмерительных систем сдерживалось из-за недостаточного уровня технического обеспечения. Поэтому одновременно с разработкой Международной комиссии по освещению равноконтрастной колориметрической системы *CIELAB* создавались колориметрические приборы и расчетные методы, позволяющие регистрировать цвет и использовать цветовые измерения в анализе. В наши дни метод цветометрии, особенно с применением программ компьютерной обработки спектральных данных, получил широкое распространение в полиграфии, в лакокрасочной, текстильной, стекольной, фармацевтической, пищевой промышленности и ряде других отраслей.

Можно надеяться, что метод цветометрии будет шире применяться в аналитической химии, особенно в тех случаях, когда аналитический сигнал непосредственно связан с цветом определяемого соединения, например, при ориентировочной оценке содержания вещества по интенсивности окраски. Для

быстрого массового анализа перспективны тест-методы, в принципе не требующие сложных приборов. Использование цветометрических систем, максимально приближенных по своим цветовым характеристикам к человеческому зрению, должно способствовать развитию экспресс-методов анализа.

По нашему мнению, цветометрия будет шире применяться и в спектроскопическом анализе, так как использование оптического излучения как носителя информации представляется, несомненно, перспективным.

Наряду с расширением областей применения метода, следует отметить два важных направления его развития. Во-первых, это исследования, посвященные методологии и метрологии цветометрической обработки спектров, развитию теоретической базы. Работы в этом направлении уже появились.^{194–196} Во-вторых, расширение областей применения цветометрии не может не послужить стимулом для усовершенствования имеющихся и разработки новых приборов, а также для создания баз данных и программного обеспечения.

Литература

1. Е.А.Кириллов. *Цветоведение*. Легпромбытиздат, Ленинград, 1987
2. Д.Джадд, Г.Вышецки. *Цвет в науке и технике*. Мир, Москва, 1978
3. Р.М.Ивенс. *Введение в теорию цвета*. Мир, Москва, 1964
4. Р.Hawker. *Inst. Broadcast Eng.*, **17**, 13 (1986)
5. М.Миннарт. *Свет и цвет в природе*. Наука, Москва, 1969
6. З.Марченко. *Фотометрическое определение элементов*. Мир, Москва, 1976
7. В.И.Лагутин. *Измер. техника*, (2), 27 (1987)
8. В.И.Лагутин. *Измер. техника*, (5), 40 (1982)
9. А.В.Балашов, В.П.Каргин, Н.А.Кузьмичева, В.И.Лагутин. *Измер. техника*, (7), 27 (1989)
10. В.И.Лагутин. *Метрология*, (8), 58 (1981)
11. К.М.М.К.Prasad, S.Rahem. *Analusis*, **20**, 401 (1992)
12. S.Kortly, K.Vytras. *Sb. Ved. Praci Vysoka Skola Chem. Technol. Pardubice*, **19**, 21 (1969)
13. J.Cacho, A.Garnica, C.Nerin. *Anal. Chim. Acta*, **162**, 113 (1984)
14. К.М.М.К.Prasad, S.Raheem, P.Vijayaleksmi, C.K.Sastri. *Talanta*, **43**, 1187 (1996)
15. V.A.Jadhav. *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 697 (1997)
16. J.M.Calatayud, M.M.C.Pascual, F.P.Campins. *Anal. Chem.*, **58**, 200 (1986)
17. M.Roses. *Anal. Chim. Acta*, **204**, 311 (1988)
18. L.Liang, Y.Cui. *Tiliao Gongye*, **28**, 35 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 126293 (1999)
19. И.Ю.Звонкина, Е.А.Индейкин. *Лакокрасоч. материалы и их применение*, (2–3), 25 (1999)
20. Y.S.W.Li, C.W.M.Yeun, K.W.Yeung, K.M.Sin. *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, 95 (1999)
21. H.T.Deo, B.K.Desai. *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, 224 (1999)
22. A.Gillchrist, J.Nobbs. *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, 4 (1999)
23. P.Mirti. *Archaeometry*, **40**, 45 (1998)
24. X.Wu, H.Xu, S.Song. *Zhonghua Kouqiang Yuxue Zazhi*, **32**, 350 (1997); *Chem. Abstr.*, **130**, 129886 (1999)
25. W.J.O'Brien, K.M.Boenke, J.B.Jackson, C.L.Groh. *Dent. Mater., Volume Date*, **14**, 365 (1999)
26. R.Tawa, S.Okumura, K.Taguchi, K.Fujiwara. *Yakuzaigaku*, **58**, 179 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 301761 (1999)
27. F.Ayala, J.F.Echavarri, A.I.Negueruela. *Am. J. Enol. Vitic.*, **48**, 364 (1997)
28. F.J.Heredia, E.M.Francia-Aricha, J.C.Rivas-Gonzalo, I.M.Vicario, C.Santos-Buelga. *Food Chem.*, **63**, 491 (1998)
29. Ю.А.Золотов. *Вестн. АН СССР*, (11), 63 (1991)
30. *J. Opt. Soc. Am.*, **64**, 896 (1974)
31. N.Knesaurek. *Croat. Chem. Acta*, **70**, 955 (1997)
32. T.Nakatsuka. *DIC Tech. Rev.*, **5**, 9 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 206188 (1999)
33. F.Ayala, J.F.Echavarri, A.I.Negueruela. *Am. J. Enol. Vitic.*, **48**, 357 (1997)
34. В.М.Иванов, Н.И.Ершова, В.Н.Фигуровская. *Журн. аналит. химии*, **54**, 1153 (1999)
35. D.Escolar, M.R.Haro, A.Saucedo, J.Ayuso, A.Jimenez, J.A.Alvarez. *Appl. Spectrosc.*, **50**, 1290 (1996)
36. J.M.Calatayud, M.M.C.Pascual, S.S.Vines. *Quim. Anal. (Barcelona)*, **5**, 83 (1986)
37. K.Vytras, J.Vytrasova, S.Kortly. *Talanta*, **22**, 529 (1975)
38. J.M.Calatayud, M.M.C.Pascual, S.S.Vines. *Analusis*, **13**, 87 (1985)
39. К.М.М.К.Prasad, S.Raheem. *Talanta*, **38**, 793 (1991)
40. J.M.Calatayud, M.M.C.Pascual, R.M.Marin Saez. *Analusis*, **14**, 508 (1986)
41. С.А.Морозко, О.В.Кузнецова, В.М.Иванов. *Журн. аналит. химии*, **52**, 1146 (1997)
42. В.М.Иванов. *Гетероциклические азотсодержащие азосоединения*. Наука, Москва, 1982
43. V.M.Bhuchar, V.P.Kukreja, S.R.Das. *Anal. Chem.*, **43**, 1847 (1971)
44. E.Bosch, E.Casassas, A.Izquierdo, M.Roses. *Anal. Chem.*, **56**, 1422 (1984)
45. В.М.Иванов, А.И.Бусев, В.Н.Фигуровская, Т.Ф.Рудометкина. *Журн. аналит. химии*, **29**, 988 (1974)
46. А.И.Бусев, В.М.Иванов. *Журн. аналит. химии*, **22**, 382 (1967)
47. N.Kaneniva, F.Yoshizawa, Y.Homma. *Kanazawa Daigaku Yakugakubu Kenkyu Nempo*, **10**, 42 (1960); *РЖХим.*, **24** B 108 (1961)
48. Т.Ф.Рудометкина, В.М.Иванов, А.И.Бусев. *Журн. аналит. химии*, **32**, 1674 (1977)
49. А.И.Бусев, В.М.Иванов, Л.С.Крысина. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, (3), 80 (1968)
50. В.М.Иванов. *Успехи химии*, **45**, 456 (1976)
51. Н.С.Ершова, В.М.Иванов, А.И.Бусев. *Журн. аналит. химии*, **28**, 2220 (1973)
52. В.М.Иванов, А.И.Бусев, Н.С.Ершова. *Журн. аналит. химии*, **28**, 214 (1973)
53. T.Saito. *Talanta*, **41**, 811 (1994)
54. M.C.Valencia, S.Boundra, J.H.Bosque-Sandra. *Analyst*, **118**, 1333 (1993)
55. J.Cacho, C.Nerin, L.Ruberte, E.Rivas. *Anal. Chem.*, **54**, 1446 (1982)
56. M.Miroslaw-Boruch. *Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska, Sect. A: Chem., Volume Date*, **46–47**, 101 (1995)
57. *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Химия, Москва, 1986
58. Ю.Ю.Лурье. *Справочник по аналитической химии*. Химия, Москва, 1989
59. В.М.Иванов, С.А.Морозко, С.В.Качин. *Журн. аналит. химии*, **49**, 857 (1994)
60. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 629 (1995)
61. В.М.Иванов, Б.Дашдэнэв, В.Н.Фигуровская. *Журн. аналит. химии*, **54**, 1259 (1999)
62. В.М.Иванов, Б.Дашдэнэв, В.Н.Фигуровская. *Журн. аналит. химии*, **56**, 23 (2001)
63. В.М.Иванов, Н.В.Ермакова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 174 (2000)
64. В.М.Иванов, Н.В.Ермакова. *Журн. аналит. химии*, **56**, 586 (2001)
65. Г.А.Кочелаева, В.М.Иванов, Г.В.Прохорова. *Журн. аналит. химии*, **55**, 18 (2000)
66. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 101 (1998)
67. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38**, 396 (1997)
68. N.I.Ershova, V.M.Ivanov. *Anal. Chim. Acta*, **368**, 235 (1998)
69. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **39**, 170 (1998)
70. N.I.Ershova, V.M.Ivanov. *Anal. Chim. Acta*, **408**, 145 (2000)
71. Н.И.Ершова, В.М.Иванов. В кн. *Тез. докл. IV Всерос. конф. «Анализ объектов окружающей среды»*. Краснодар, 2000. С. 295

72. N.I.Ershova, V.M.Ivanov. In *Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy. (Abstracts of Reports)*. Orlando, 1999. P. 2101

73. V.M.Ivanov, N.I.Ershova. In *The 10th Russian–Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2000. P. 131

74. Н.И.Ершова, В.М.Иванов. Тез. докл. IV Всерос. конф. «Анализ объектов окружающей среды». Краснодар, 2000 С. 296

75. В.М.Иванов, Н.И.Ершова. Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия, **40**, 22 (1999)

76. N.I.Ershova, V.M.Ivanov. *Fr. J. Anal. Chem.*, **363**, 641 (1999)

77. F.Yokota, M.Endo, S.Abe. *Bunseki Kagaku*, **48**, 1135 (1999); *Chem. Abstr.*, **132**, 131394 (1999)

78. F.Yokota, S.Abe. *Anal. Commun.*, **34**, 111 (1997)

79. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова, О.В.Гринева. Журн. аналит. химии, **54**, 263 (1999)

80. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова. Журн. аналит. химии, **55**, 998 (2000)

81. T.Tlaczala. *Pol. J. Chem.*, **71**, 823 (1997)

82. С.Б.Саввин, Л.М.Трутнева, О.П.Швоея, В.К.Беляева, И.Н.Маров. Журн. неорг. химии, **36**, 393 (1991)

83. С.А.Морозко, В.М.Иванов. Журн. аналит. химии, **52**, 858 (1997)

84. Л.В.Боева, В.А.Кимстач, Т.Ф.Лифинцева. Гидрохим. материалы, (110), 152 (1991)

85. В.М.Островская. Журн. аналит. химии, **32**, 1820 (1977)

86. О.В.Кузнецова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2000

87. М.И.Кривошеев, А.К.Кустарев. Цветовые измерения. Энергоиздат, Москва, 1990

88. R.Gómez, J.E.Pardo, F.Navarro, R.Varón. *J. Sci. Food Agric.*, **77**, 268 (1998)

89. J.E.Pardo, J.Tardaguita, R.Varón, F.Navarro, R.Gómez. *Riv. Sci. Aliment.*, **26**, 387 (1996); *Chem. Abstr.*, **126**, 185238 (1997)

90. M.Rodrigo, C.Calvo, T.Sánchez, C.Rodrigo, A.Martínez. *Int. J. Food Sci. Technol.*, **34**, 161 (1999)

91. S.Segnini, P.Dejmek, R.Öste. *Lebensm.-Wiss. Technol.*, **32**, 216 (1999)

92. G.Peiser, G.López-Gálvez, M.Cantwell, M.E.Saltveit. *Postharvest Biol. Technol.*, **14**, 171 (1998)

93. R.Mateo, F.Bosch-Reig. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 393 (1998)

94. C.Saenz, P.Mecklenburg, A.M.Estevez, E.Sepulveda. *Acta Hortic.*, **438**, 135 (1997); *Chem. Abstr.*, **131**, 115551 (1999)

95. B.Baco, P.Pipek, W.Dolata, T.Radomyski. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **6**, 51 (1997)

96. J.Chasco, G.Lizaso, M.J.Beriaín. *Meat Sci.*, **44**, 203 (1996)

97. T.M.P.Cattaneo, R.Lizzano, R.Giangiacomo. *Ind. Aliment.*, **38**, 233 (1999)

98. R.Giangiacomo, R.Lizzano, S.Barzaghi, T.M.P.Cattaneo, A.S.Barros. *J. Near Infrared Spectrosc.*, **6**, 205 (1998)

99. F.J.Morales, M.A.J.S.Van Boekel. *Int. Dairy J., Volume Date*, **8**, 907 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 115507 (1999)

100. D.J.McClements, W.Chantrapornchai, F.Clydesdale. *J. Food Sci.*, **63**, 935 (1998)

101. A.Obata, M.Matsuura. *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **44**, 768 (1997); *Chem. Abstr.*, **128**, 12749 (1998)

102. J.A.Fernandez-Lopez, L.Almela, J.A.Munoz, V.Hidalgo, J.Carreño. *Food Res. Int., Volume Date*, **31**, 667 (1999)

103. B.De Ancos, E.Gonzalez, M.P.Cano. *Z. Lebensm.-Unters. Forsch. A.*, **208**, 33 (1999)

104. M.I.Gil, D.M.Holcroft, A.A.Kader. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 1662 (1997)

105. J.-F.Gonnet. *Food Chem.*, **66**, 387 (1999)

106. M.K.Krokida, E.Tsami, Z.B.Maroulisz. *Drying Technol.*, **16**, 667 (1998)

107. H.S.Lee, G.A.Coates. *J. Food Sci.*, **64**, 663 (1999)

108. A.Ibarz, S.Garza, J.Pagan. *Alimentaria (Madrid)*, **298**, 87 (1998)

109. H.S.Lee, C.S.Chen. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 4723 (1998)

110. O.D.D.Soares, P.Barros. *Bull. O.I.V.*, **72**, 192 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 242314 (1999)

111. O.D.D.Soares, P.Barros. *Proc. SPIE–Int. Soc. Opt. Eng.*, **3991**, 799 (1998); *Chem. Abstr.*, **131**, 4383 (1999)

112. M.E.Melendez, M.C.Ortiz, M.S.Sánchez, L.A.Sarabia, M.Iniguez. *Quim. Anal. (Barcelona)*, **18**, 119 (1999)

113. E.La Notte, V.A.Luizzi, M.Esti, T.Rinaldi. *Vignevidi*, **22**, 29 (1995)

114. F.J.Heredia, M.Guzman-Chozas. *Sci. Aliments, Volume Date*, **15**, 551 (1995)

115. L.Gao, B.Girard, G.Mazza, A.G.Reynolds. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 2003 (1997)

116. J.A.Larrauri, C.Sánchez-Moreno, P.Rupérez, F.Saura-Calixto. *J. Agric. Food Chem.*, **47**, 1603 (1999)

117. R.Gil-Munoz, E.Gómez-Plaza, A.Martínez, J.M.López-Roca. *Food Res. Int., Volume Date*, **30**, 699 (1998)

118. J.Bakker, P.Bridle, S.J.Bellworthy, C.Garcia-Viguera, H.P.Reader, S.J.Watkins. *J. Sci. Food Agric.*, **78**, 297 (1998)

119. J.Rieker, K.Wobser, W.Ruettinger. *Textilveredlung*, **32**, 261 (1997)

120. Y.S.W.Li, C.W.M.Yuen, K.W.Yeung, K.M.Sin. *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, 22 (1999)

121. T.Konstantinova, G.Kirkova, R.Betcheva. *Dyes Pigm.*, **38**, 11 (1998)

122. S.Rajendran, S.S.Ramasamy, S.P.Mishra. *Am. Dyest. Rep.*, **88**, 16 (1999)

123. M.Komori. *Sensoku Kogyo*, **47**, 68 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 6473 (1999)

124. A.A.Hamsa, I.M.Fouda, M.A.Kabeel, M.El-Shrif, I.M.El-Sharkawy. *Polym. Polym. Compos.*, **7**, 53 (1999)

125. D.Nandy. *Text. Res. J.*, **69**, 16 (1999)

126. E.Kashino, K.Kanbe. *Kyoritsu Joshi Tanki Daigaku Seitkatsu Kagakuka Kiyo*, **41**, 1 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 67705 (1999)

127. Заявка 91212 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 244553 (1999)

128. Пат. 288396 Япония; *Chem. Abstr.*, **130**, 326249 (1999)

129. T.N.Konstantinova, Hr.I.Konstantinov, R.I.Betcheva. *Dyes Pigm.*, **43**, 197 (1999)

130. T.Philipova. *Rev. Roum. Chim.*, **41**, 591 (1996)

131. Y.Yamaguchi, M.Nagayama. *Kyoritsu Joshi Tanki Daigaku Seitkatsu Kagakuka Kiyo*, **38**, 15 (1995)

132. Пат. 324145 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 20188 (1999)

133. Пат. 375812 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 259224 (1999)

134. A.C.Lumley, B.M.Gatewood. *Book Pap.—Int. Conf. Exhib.*, *AATCC*, 38 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 298329 (1999)

135. Y.Liu, J.E.Shigley, E.Fritsch, S.Hemphill. *J. Gemmol.*, **26**, 371 (1999)

136. A.J.Criddle. *Miner. Assoc. Can. (Short Course Ser.)*, **27**, 1 (1998); *Chem. Abstr.*, **130**, 141721 (1999)

137. М.М.Болдырева, О.А.Яковлева, И.Г.Манилов. Вестн. СПГУ. Сер. 7. Геология. География, (3), 97 (1996)

138. В.П.Сонцев, Г.В.Букин. Геология и геофизика, **38**, 1625 (1997)

139. Пат. 304392 Япония; *Chem. Abstr.*, **127**, 124619 (1997)

140. В.М.Ли, X.Zhang. *Gov. Rep. Announce*, **95** (20) 122 (1995)

141. M.Z.B.Hussein, Z.Zainal, S.Nadarajah. *Sci. Int. (Lahore)*, **10**, 223 (1998)

142. T.D.Radjabov, A.I.Kamardin, Sh.U.Pulatov. *Vide: Sci., Tech., Appl.* 279 Suppl., 158 (1996)

143. C.Mitterer, P.H.Mayrhofer, W.Waldhauser, E.Kelesoglu, P.Losbichler. *Surf. Coat. Technol.*, **108–109**, 230 (1998)

144. M.Nose, T.Nagae, M.Yokota, S.Saji, M.Nakada. *Nippon Kinzoku Gakkaishi*, **63**, 944 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 340230 (1999)

145. O.Moerk, A.S.Jotun, E.Reck. *Faerg Larck Scand.*, **44**, 4 (1998)

146. Пат. 97-53822 США; *Chem. Abstr.*, **130**, 128786 (1999)

147. Пат. 97-925393 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 326196 (1999)

148. S.Dubernet, M.Scvoerer. *Verre (Versailles)*, **2**, 26 (1996)

149. Пат. 97-11736 Великобритания; *Chem. Abstr.*, **130**, 186006 (1999)

150. И.А.Левицкий, Т.В.Бирюк. Стекло и керамика, (4), 3 (1995)

151. Пат. 99-101891 Европа; *Chem. Abstr.*, **131**, 148033 (1999)

152. M.N.Kopylovich, A.K.Baev, A.A.Chernic. In *Proceedings of International Symposium on Process of Handl. Powders Dusts*. Минск, 1997. Р. 69; *Chem. Abstr.*, **127**, 98744 (1997)

153. Р.Д.Сыгнік, И.Г.Кийула, О.А.Игнатюк. Стекло и керамика, (3), 12 (1995)

154. X.Wang, J.M.Powers. *Zhonghua Kouqiang Yuxue Zazhi*, **34**, 58 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 78338 (1999)

155. Y.-H.Koh, B.-S.Han, J.-H.Lee. *Yoop Hakhoechi*, **32**, 1203 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 97662 (1996)

156. M.Nakayama, N.Ando. *Shigaku*, **86**, 768 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 106770 (1999)

157. T.Noguchi, H.Takahashi, H.Abe, T.Takeuchi. *Yakuzaigaku*, **59**, 43 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 134503 (1999)

158. Пат. 97-310337 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 49203 (1999)

159. Y.Watanabe, N.Tanigawa, Y.Murata, C.Kimura, Y.Kanzaki, T.Tanaka, M.Matsumoto. *Nippon Koshohin Kagakkaishi*, **19**, 164 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 298385 (1996)

160. B.S.Rosenstein, M.A.Weinstock, R.Harib. *Photodermatol. Photoimmunol. Photomed.*, **15**, 75 (1999)

161. Y.Kijia, N.Asai, S.-I.Tamura. *Jpn. J. Appl. Phys., Part 1*, **38** (9A), 5274 (1999); *Chem. Abstr.*, **131**, 304758 (1999)

162. Пат. 97-233613 Япония; *Chem. Abstr.*, **130**, 259310 (1999)

163. Пат. 94-33592 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 18010 (1996)

164. Пат. 97-342865 Япония; *Chem. Abstr.*, **129**, 168173 (1998)

165. R.S.Deshpande, V.Bulovic, S.R.Forrest. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 888 (1999)

166. Пат. 97-48449 США; *Chem. Abstr.*, **130**, 58898 (1999)

167. Y.Nakanishi, M.Takahashi, Y.Hatanaka. *Shizuoka Daigaku Densi Kogaku Kenkyusho Kenkyu Hokoku*, **30**, 47 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 40751 (1996)

168. Y.B.Xin, W.Tong, C.J.Summers. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1567 (1999)

169. Z.Xie, Y.Li, J.Huang, Y.Wang, C.Li, S.Liu, J.Shen. *Synth. Met.*, **106**, 71 (1999)

170. G.Bogner, A.Debray, G.Heidel, K.Hoehn, U.Mueller, P.Schlotter. *Proc. SPIE — Int. Soc. Opt. Eng.*, **3621**, 143 (1999)

171. S.Tokito, T.Tsutsui, Y.Taga. *J. Appl. Phys.*, **86**, 2407 (1999)

172. Y.Hamada, H.Kanno, T.Tsujioka, H.Takahashi, T.Usuki. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1682 (1999)

173. Пат. 98-144876 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 108749 (1999)

174. Y.Z.Wang, R.G.Sun, F.Medhdadi, G.Leising, T.M.Swager, A.J.Epstein. *Synth. Met.*, **102**, 889 (1999)

175. Y.Li, D.Dai, S.Cai. *Zhongguo Xitu Xuebao*, **14**, 16 (1996); *Chem. Abstr.*, **125**, 233383 (1996)

176. Б.М.Синельников, Т.В.Ищенко, Л.Н.Кривошеева, А.В.Саутиев, А.А.Михалев, В.М.Ищенко. *Неорг. матер.*, **32**, 947 (1996)

177. S.-S.Sun. *Displays*, **19**, 145 (1999)

178. W.Tong, Y.B.Xin, W.Park, C.J.Summers. *Appl. Phys. Lett.*, **74**, 1379 (1999)

179. U.Rambabu, P.K.Khanna, S.Buddhudu. *Mater. Lett.*, **38**, 121 (1999)

180. U.Rambabu, S.R.Sainkar, N.S.Hussain, S.Buddhudu. *Solid State Commun.*, **110**, 685 (1999)

181. S.Buddhudu, U.Rambabu, T.Balaji, K.Annapurna. *Mater. Chem. Phys.*, **43**, 195 (1996)

182. Пат. 96-111746 Европа; *Chem. Abstr.*, **126**, 238840 (1997)

183. M.Brehmer, J.Lub, P.Van Dewitte. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A.*, **331**, 2193 (1999)

184. D.S.K.Mudigonda, D.L.Meeker, D.C.Loveday, J.M.Osborn, J.P.Ferraris. *Polymer*, **40**, 3407 (1999)

185. W.Zhu, H.Tian, A.Elschner. *Chem. Lett.*, 501 (1999)

186. Пат. 97-943346 США; *Chem. Abstr.*, **131**, 51985 (1999)

187. Пат. 97-117577 Япония; *Chem. Abstr.*, **130**, 31120 (1999)

188. Пат. 97-308480 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 11536 (1999)

189. Пат. 98-93553 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 300627 (1999)

190. Пат. 97-53002 Япония; *Chem. Abstr.*, **130**, 169603 (1999)

191. Пат. 98-88465 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 300662 (1999)

192. Пат. 98-84216 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 287764 (1999)

193. Пат. 98-48610 Япония; *Chem. Abstr.*, **131**, 171585 (1999)

194. D.L.MacAdam. *Color Measurement*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 1981

195. A.D.Sule. *Colourage*, **40** (12), 31 (1993)

196. Yu.V.Kostina, V.K.Runov, A.G.Borzenko. In *The 10th Russian–Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry. (Abstracts of Reports)*. Moscow, 2000. P. 96

CHEMICAL CHROMATICITY: POTENTIAL OF THE METHOD, SCOPE AND PROSPECTS

V.M.Ivanov, O.V.Kuznetsova

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)932–8846*

Data on the use of chromaticity methods in chemical analysis and in various fields of industry are surveyed. The potential of the method is demonstrated and the prospects for its further development are discussed.

Bibliography — 196 references.

Received 16th November 2000