

УДК 543.422.7

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЦИФРОВЫХ ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА

В.В. Апяри, С.Г. Дмитриенко, Ю.А. Золотов

(кафедра аналитической химии; e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru)

На примере определения нитрит-ионов в форме полимерного азосоединения изучена возможность применения офисного сканера, цифрового фотоаппарата и компьютерной обработки данных с использованием различных систем цветовых координат (*RGB*, *СМУК*, *LAB* и *HSV*). Полимерное азосоединение получено по реакции азосочетания диазотированного пенополиуретана (ППУ) с 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолином. Выявлены и сравнены между собой аналитически значимые координаты цвета в этих системах, выбраны цветовые каналы, обеспечивающие максимальную чувствительность определения нитрит-ионов. Показано, что градуировочные зависимости координат цвета от концентрации нитрит-ионов в водном растворе описываются экспонентой первого порядка. Пределы обнаружения нитрит-ионов при использовании сканера и цифрового фотоаппарата сопоставимы между собой. Наименьшие пределы обнаружения нитрит-ионов (1–3 нг/мл) достигаются в системе *RGB* и *СМУК*.

**Ключевые слова:** *цветометрия, цифровые цветометрические технологии, сканер, цифровой фотоаппарат, нитрит, пенополиуретан.*

В последнее время цветометрию – науку о способах измерения количественных характеристик цвета – все чаще используют в целях химического анализа [1]. Аналитическим сигналом в этом методе служат цветометрические характеристики анализируемого образца, такие, как координаты цвета, светлота, насыщенность цвета, желтизна, цветовой тон и др. [2, 3].

Высокий уровень развития цифровых устройств, способных регистрировать изображение объекта (планшетные сканеры, цифровые фото- и видеокамеры) и компьютерных программ, позволяющих проводить всестороннюю обработку этих изображений, обусловил внедрение в аналитическую практику быстрого, дешевого и легко автоматизируемого способа оценки цветометрических характеристик твердых окрашенных образцов [4, 5, 15] и растворов [6–14]. С применением цифровых цветометрических технологий разработаны методики определения ионов металлов [4, 10–13], анионов [4, 14, 15], поверхностно-активных веществ, гидроксibenзойных кислот [4], ароматических аминов и фенолов [5]. Цифровая цветометрия применена для оценки цветности воды [8], растительных масел [6, 7], пива [9], а также для контроля качества пищевой промышленности [16].

В большинстве указанных работ в качестве аналитического сигнала используют координаты цвета образца в цветовой системе *RGB*, которая образована тремя основными цветами – красным (*R*), зеленым (*G*) и синим (*B*). Выбор ее обусловлен тем, что указанные характеристики могут быть получены непосредственно с регистрирующего цифрового устройства без каких-либо дополнительных математических преобразований. Существует много других систем, таких, как *СМУК*, *LAB*, *HSB*, каждая из которых оптимизирована для решения определенного круга задач, возникающих при количественном представлении цвета. Информация об использовании этих систем для интерпретации полученных с использованием цифровых цветометрических технологий аналитических данных в доступной нам литературе отсутствует. Вместе с тем изучение возможностей этих систем для получения и интерпретации количественных параметров цвета аналитической формы представляет несомненный интерес.

Цель настоящей работы состояла в выявлении и сравнении аналитически значимых цветометрических характеристик, полученных путем компьютерной обработки цифровых изображений градуировочных

шкал по нитрит-иону в различных системах цветовых координат.

### Экспериментальная часть

**Реагенты и растворы.** Исходные растворы определяемого компонента готовили, используя стандартный раствор нитрит-ионов (ГСО № 7792-2000). Применяли пенополиуретаны (ППУ) на основе простых эфиров. Сорбент использовали в виде таблеток (высота 5 мм, диаметр 16 мм, масса ~0,02 г), которые выбивали металлическим пробойником из промышленного листа полимера. Для очистки от примесей таблетки ППУ встряхивали с ацетоном, после чего высушивали на воздухе. Таблетки хранили в защищенном от света месте. Использовали соляную кислоту (“ос.ч.”) и карбонат натрия (“х.ч.”) без дополнительной очистки.

**Методика получения цветовых шкал.** Для приготовления цветовых шкал по нитрит-иону использовали методику, описанную нами ранее [15]. Она включает диазотирование нитрит-ионами концевых толуидиновых групп ППУ и последующее азосочетание полимерного катиона диазония с 3-гидрокси-7,8-бензо-1,2,3,4-тетрагидрохинолином (ГБТГХ), предложенным в работе [17]. Диазотирование ППУ нитрит-ионами осуществляли по следующей методике: к 25 мл водного раствора, содержащего от 0 до 50 мкг нитрит-ионов в 1 М растворе HCl, добавляли по одной таблетке ППУ, прожимали ее стеклянной палочкой до полного удаления пузырьков воздуха и встряхивали на механическом вибросмесителе в течение 30 мин. Таблетки диазотированного ППУ вынимали из раствора, высушивали фильтровальной бумагой и использовали в реакции азосочетания. В сосуды с притертыми пробками вводили по 100 мкг ГБТГХ, добавляли раствор Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> до конечной концентрации 0,2 М и воду до объема 5 мл. В каждый сосуд по-

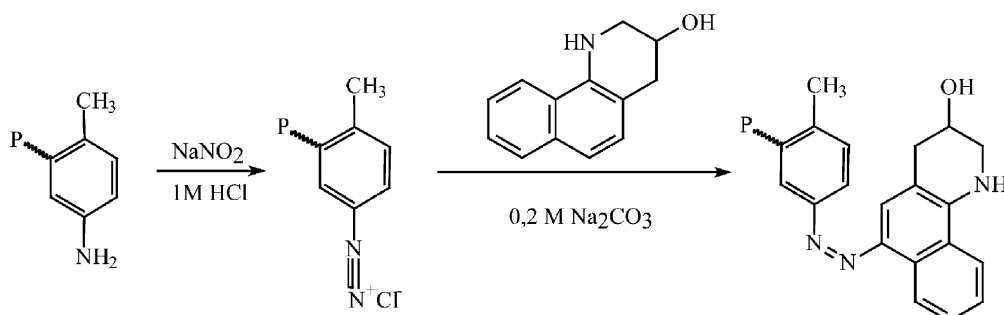
мешали по одной таблетке диазотированного ППУ, удаляли пузырьки воздуха, как описано выше, и встряхивали в течение 30 мин. Таблетки высушивали фильтровальной бумагой. После этого измеряли аналитический сигнал с помощью сканера или цифрового фотоаппарата и осуществляли обработку данных.

**Аппаратура и техника обработки изображений.** Сканирование цветовых шкал осуществляли с использованием сканера “HP Scanjet 4400c” фирмы “Hewlett Packard”, фотографирование с помощью цифрового фотоаппарата “Canon Power Shot A610”. Определение цветиметрических характеристик полученных изображений и преобразования цветовых координат выполняли в графическом редакторе “Adobe Photoshop 7.0” (кроме координат HSB, компьютерный расчет значений которых проводили с использованием программы, написанной в нашей лаборатории). Для этого на изображении окрашенного образца выделяли овальную область, по которой программа должна произвести усреднение значений координат цвета, в строке “меню” выбирали команду “Image–Histogram” и на открывшейся вкладке считывали среднее значение каждой цветиметрической характеристики. Эту процедуру повторяли для каждой таблетки цветовой шкалы. Математическую обработку результатов осуществляли в редакторе “Origin 6.0”. В ходе обработки строили зависимости тех или иных координат цвета от концентрации определяемого компонента и находили аппроксимирующую функцию для каждой серии точек.

### Результаты и их обсуждение

В основе предлагаемого метода лежит реакция диазотирования концевых толуидиновых групп ППУ нитрит-ионами в кислой среде с последующим сочетанием полимерного катиона диазония с ГБТГХ (схема).

С х е м а



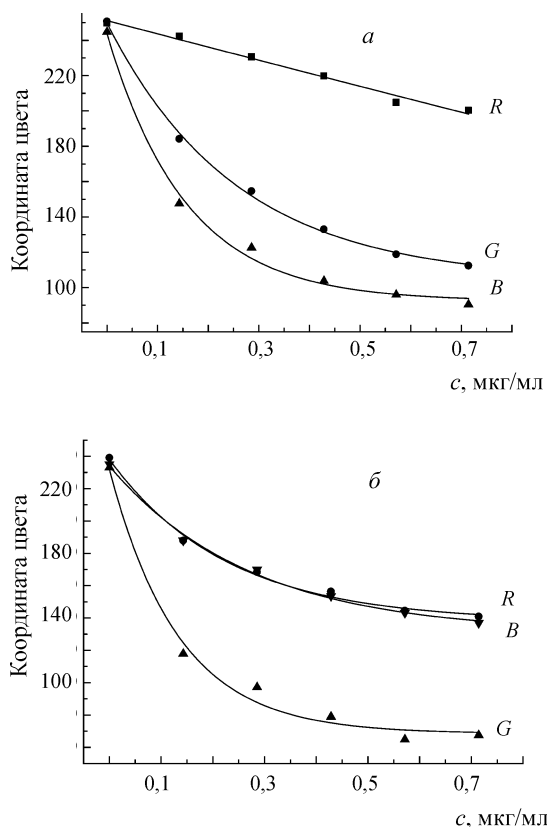


Рис. 1. Зависимости яркости координат цвета полимерного азосоединения от концентрации нитрит-ионов в цветовой системе *RGB* для образцов, не обработанных (*a*) и обработанных 5 М  $\text{HCl}$  (*б*)

Продукт взаимодействия (полимерное азосоединение) способен существовать в двух таутомерных формах: окрашенная в красный цвет азоидная форма (470 нм), образующаяся в щелочной среде, и окрашенная в фиолетовый цвет хиноидная форма (530 нм), образующаяся после обработки полимерного азосоединения 5 М  $\text{HCl}$ . Для выявления влияния спектральных характеристик образцов на их цветометрические характеристики использовали цветовые шкалы обеих форм соединения. Ниже описаны особенности использования различных систем цветковых координат при определении нитрит-ионов с применением цифровых цветометрических технологий.

**Цветовая система *RGB*.** Цветовая система *RGB*, как уже говорилось, образована тремя основными цветами: красный (*R*), зеленый (*G*) и синий (*B*). Зависимость этих трех составляющих от концентрации нитрит-ионов наиболее адекватно описывается убывающей экспонентой первого порядка вида:

$$y = y_0 + A \exp(-c/t). \quad (1)$$

Здесь  $y_0$ ,  $A$ ,  $t$  – параметры регрессионного уравнения, описывающие расположение и форму кривой,  $y$  – координата цвета,  $c$  – концентрация нитрит-ионов, мкг/мл (рис. 1).

Для каждой из изученных цветовых шкал можно выделить как наименее, так и наиболее резко изменяющиеся цветовые каналы (они же, как правило, будут наиболее темными). Последние следует использовать для построения градуировочных зависимостей, поскольку они отвечают наименьшим значениям предела обнаружения. Как и следовало ожидать, для окрашенных в красный цвет образцов цветовых шкал при определении нитрит-ионов без обработки кислотой таким каналом оказался синий (*B*) канал, являющийся дополнительным к цвету образца. Наиболее ярким и наименее резко изменяющимся оказался красный (*R*) канал, соответствующий цвету образца. Для образцов, полученных в присутствии кислоты и имеющих фиолетовую окраску, оптимальный канал – зеленый (*G*), а наиболее яркие – красный (*R*) и синий (*B*).

**Цветовая система *СМУК*.** Цветовая система *СМУК* образована тремя основными цветами – голу-

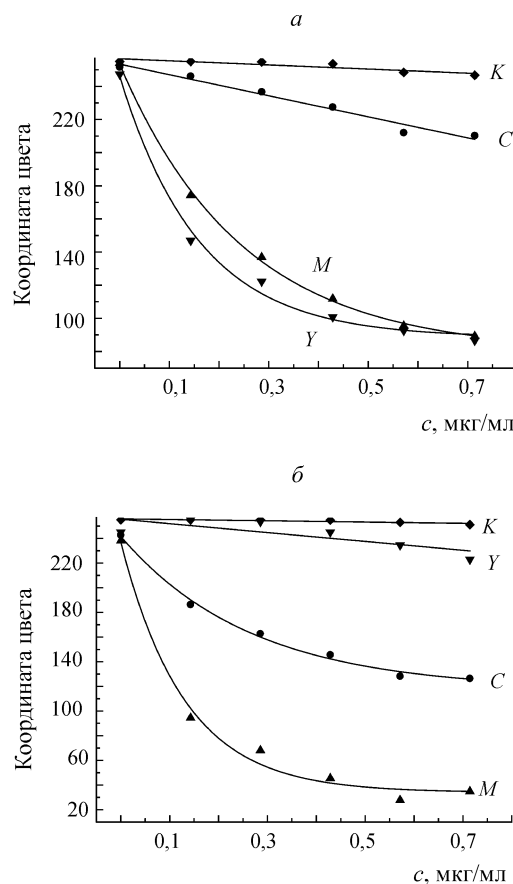


Рис. 2. Зависимости яркости координат цвета полимерного азосоединения от концентрации нитрит-ионов в цветовой системе *СМУК* для образцов, не обработанных (*a*) и обработанных 5 М  $\text{HCl}$  (*б*)

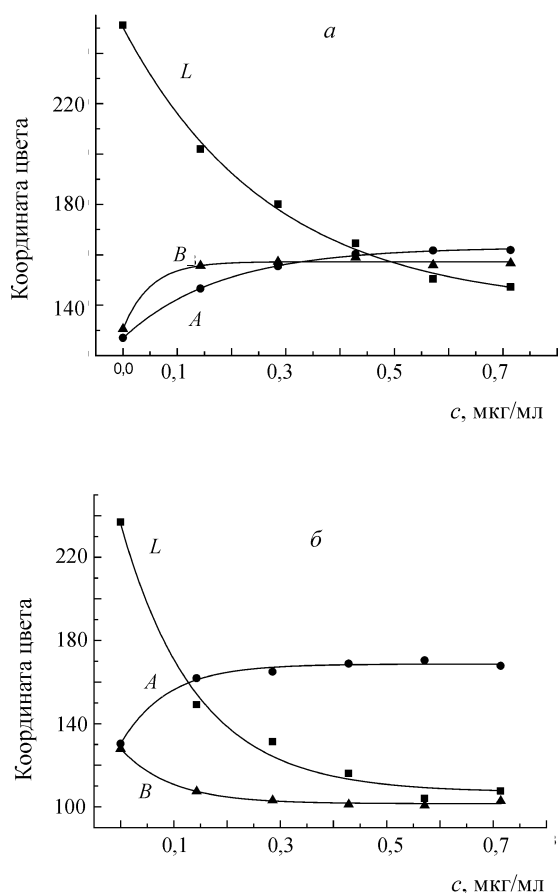


Рис. 3. Зависимости координат цвета полимерного азосоединения от концентрации нитрит-ионов в цветовой системе *LAB* для образцов, не обработанных (*a*) и обработанных 5 М  $\text{HCl}$  (*б*)

бым (*C*), пурпурным (*M*) и желтым (*Y*). Поскольку система *СМУК* была разработана для печатающих устройств, с целью улучшения цветопередачи в набор цветных характеристик была дополнительно введена черная компонента *K*. В настоящей работе мы изучили возможность использования в анализе всех четырех цветометрических характеристик.

Аналогично цветовой системе *RGB*, в системе *СМУК* значения всех цветных координат, за исключением *K*, уменьшаются с увеличением концентрации определяемого компонента. Их зависимость от концентрации также носит экспоненциальный характер и описывается уравнением (1) (рис. 2).

Для окрашенных в красный цвет образцов, полученных в отсутствие кислоты, наименее ярким оказался канал *Y*, а наиболее ярким – канал *C*. Для фиолетовых образцов, полученных в присутствии кислоты, наименее яркий – канал *M*, а наиболее яркий – канал *Y*. Таким образом, в этой цветовой системе

оптимальным является канал, наиболее близкий к цвету образца. Это становится понятным, если учесть, что система *СМУК* является субтрактивной, т.е. цвет в ней получается путем вычитания компонентов из белого (в отличие от аддитивной системы *RGB*, где цвет представляется в виде суммы трех основных).

Поскольку при увеличении концентрации определяемого компонента координата *K* остается практически неизменной, можно говорить о непригодности ее использования для определения. Характеристики *C*, *M* и *Y* пригодны для использования в роли аналитического сигнала, так как их изменение монотонно в широком диапазоне концентраций нитрит-иона.

**Цветовая система *LAB*.** В отличие от систем *RGB* и *СМУК*, в системе *LAB* убывающей экспонентой может быть описана зависимость от концентрации только для координаты *L*. Цветовые координаты *A* и *B* быстро выходят на насыщение с ростом концентрации окрашенного соединения в фазе пенополиуретана, что не позволило использовать их как количественные характеристики в изученном нами диапазоне концентраций (рис. 3). Обращает на себя внимание тот факт, что значения координаты *B* резко изменяется с изменением спектральных характеристик образцов шкал после обработки их кислотой. Ее значение уменьшается приблизительно на 60 ед. Это позволяет сделать предположение о возможном использовании координат *A* и *B* в роли параметров, характеризующих цветность образца. Координата *L* может быть использована для количественного определения, поскольку ее изменение монотонно в широком интервале концентраций нитрит-ионов (рис. 3).

**Цветовая система *HSB*.** Эта цветовая система основана на трех характеристиках – цветовой тон (*H*), насыщенность (*S*) и яркость (*B*). При анализе цветных шкал с использованием системы *HSB* (рис. 4) было установлено, что зависимость координаты *B* от концентрации нитрит-ионов можно описать убывающей экспонентой первого порядка (уравнение 1). Координата *H* с ростом концентрации окрашенного соединения в фазе ППУ быстро выходит на насыщение, что становится понятным, если принять во внимание то, что она характеризует цветовой тон образца, а он не должен зависеть от интенсивности окраски. Координата *H*, таким образом, непригодна для использования в изученном нами диапазоне концентраций, однако может оказаться

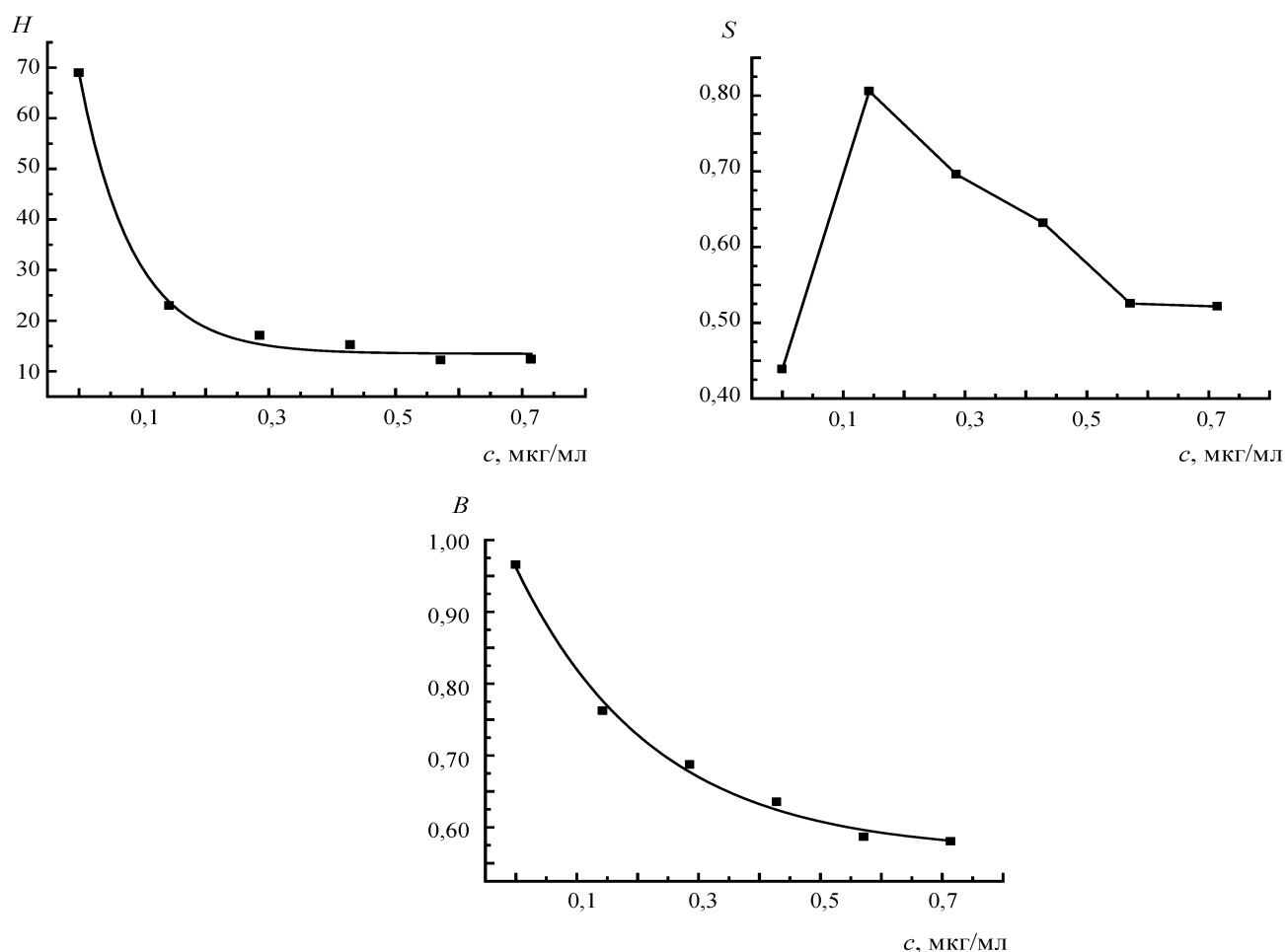


Рис. 4. Зависимости координат цвета образцов полимерных азосоединений от концентрации нитрит-ионов в цветовой системе *HSB* (на примере образцов, не обработанных 5 М  $\text{HCl}$ )

чувствительным параметром в более узком диапазоне (до 0,1 мкг/мл), поскольку там происходит резкое изменение спектральных характеристик образцов (возникает полоса поглощения полимерного азосоединения), следовательно, цветовой тон должен резко измениться. Величина координаты  $S$  в зависимости от концентрации изменяется немонотонно и не может быть описана какой-либо приемлемой функцией, что, на наш взгляд, исключает возможность ее использования для определения.

**Сравнение аналитических возможностей различных систем цветowych координат.** Для сравнения аналитических возможностей различных систем цветowych координат были рассчитаны пределы обнаружения нитрит-ионов по всем выявленным количественным характеристикам (путем компьютерного анализа изображений, полученных с помощью сканера и фотоаппарата).

Пределы обнаружения рассчитывали по формуле  $c_{\text{мин}} = 3s_{\text{контр}}/(A/t)$ , где  $s_{\text{контр}}$  – стандартное отклонение величины исследуемой координаты цвета для контрольного опыта,  $A$  и  $t$  – соответствующие параметры экспоненциального регрессионного уравнения. Из представленных в таблице данных видно, что, во-первых, чувствительность определения нитрит-ионов с применением сканера и цифрового фотоаппарата сравнимы. Во-вторых, наименьшие пределы обнаружения (1–2 нг/мл) достигаются в системе *СМУК* при использовании координаты  $Y$  (в случае образцов, не обработанных кислотой) и  $M$  (с обработкой кислотой); пределы обнаружения 2–3 нг/мл достигаются в системе *RGB* по координате  $B$  (без обработки образцов кислотой) и  $G$  (с обработкой образцов кислотой). Как и следовало ожидать, оптимальными в двух указанных системах координат цвета оказались цветowe каналы, отвечающие до-

полнительным цветам. Координата  $L$  в цветовой системе  $LAB$  может быть использована для определения нитрит-ионов по указанной методике с пределами обнаружения 3 нг/мл, в то время как координата  $B$  в системе  $HSB$  позволяет добиться пределов обнаружения лишь порядка 6 нг/мл. Полученные данные говорят также о корреляции чувствительности определения по координатам, соответствующим дополнительным цветам, в системах  $RGB$  и  $CMYK$ , т.е. чем меньше предел обнаружения по некоторой координате в системе  $RGB$ , тем меньше он и по координате, отвечающей дополнительному цвету, в системе  $CMYK$ , и наоборот.

Таким образом, исследования показали возможность использования цифровых цветометрических

технологий с применением систем цветовых координат  $RGB$ ,  $CMYK$ ,  $LAB$  и  $HSB$  для определения нитрит-ионов с помощью пенополиуретана. Выявлены и сравнены между собой координаты цвета. Использование офисного сканера и цифрового фотоаппарата в роли регистрирующих устройств обладает рядом преимуществ перед традиционными способами измерения аналитического сигнала окрашенных твердых образцов. Эти устройства являются компактными, простыми в использовании и дешевыми, что в сочетании с высокой чувствительностью и совместимостью с компьютером позволяет проводить определение нитрит-ионов с пределами обнаружения на уровне нескольких наногرامмов в миллилитре.

Сравнение пределов обнаружения нитрит-ионов в различных системах цветовых координат для азоидной и хиноидной форм полимерного азосоединения ( $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Цветовая система	Координата	$C_{\text{мин}}$ , мкг/мл			
		сканер		фотоаппарат	
		азоидная форма	хиноидная форма	азоидная форма	хиноидная форма
RGB	$R$	0,04	0,005	0,07	0,005
	$G$	0,005	0,002	0,008	0,002
	$B$	0,003	0,006	0,002	0,009
CMYK	$C$	0,04	0,005	0,09	0,005
	$M$	0,002	0,001	0,004	0,001
	$Y$	0,002	0,06	0,001	0,04
LAB	$L$	0,006	0,003	0,009	0,003
HSB	$B$	0,007	0,006	0,01	0,008

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-03-00289).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.М., Кузнецова О.В. // Успехи химии. 2001. **70**. № 5. С. 411.
2. Джадд Д., Вышецки Г. Цвет в науке и технике. М., 1978.
3. Кириллов Е.А. Цветоведение. Л., 1978.
4. Шишкин Ю.Л., Дмитриенко С.Г., Медведева О.М., Бадакова С.А., Пяткова Л.Н. // ЖАХ. 2004. **59**. № 2. С. 119.
5. Аняри В.В., Дмитриенко С.Г. // ЖАХ. 2008. **63**. № 6. С. 581.
6. Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Байдичева О.В. // Зав. лаборат. 2008. **74**. № 5. С. 9.
7. Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Байдичева О.В., Рудаков О.Б. // Масложировая промышленность. 2007. № 2. С. 14.
8. Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В., Барсукова Л.Г. // Безопасность жизнедеятельности. 2009. № 1. С. 23.

9. Байдичева О.В., Рудаков О.Б., Хрипушин В.В. // Пиво и напитки. 2008. № 6. С. 44.
10. Kompany-Zareh M., Mansourian M., Ravaee F. // Anal. Chim. Acta. 2002. **471**. P. 97.
11. Maleki N., Safavi A., Sedaghatpour F. // Talanta. 2004. **64**. P. 830.
12. Lyra W.S., dos Santos V.B., Dionizio A.G.G., Martins V.L., Almeida L.F., Gaiao E.N., Dias Diniz P.H.G., Silva E.C., Araujo M.C.U. // Talanta. 2009. **77**. P. 1584.
13. Gaiao E.N., Martins V.L., Lyra W.S., Almeida L.F., Silva E.C., Araujo M.C.U. // Anal. Chim. Acta. 2006. **570**. P. 283.
14. Chuan-Xiao Y., Xiang-Ying S., Bin L., Hui-Ting L. // Chin. J. Anal. Chem. 2007. **35**. N 6. P. 850.
15. Аpyari V.V., Dmitrienko S.G., Ostrovskaya V.M., Анаев Е.К., Zolotov Y.A. // Anal. Bioanal. Chem. 2004. **391**. P. 1978.
16. Байдичева О.В., Хрипушин В.В., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. // Пищевая промышленность. 2008. № 5. С. 20.
17. Островская В.М., Цыганков А.В., Нефедов С.Е., Прокопенко О.А., Решетняк Е.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 2006. № 6. С. 1.

Поступила в редакцию 20.01.10

## ANALYTICAL POSSIBILITIES OF DIGITAL COLORIMETRY. DETERMINATION OF NITRITE USING POLYURETHANE FOAM

V.V. Аpyari, S.G. Dmitrienko, Yu.A. Zolotov

(Division of Analytical Chemistry)

**By the example of determination of nitrite as polymeric azodye, the possibility of using office scanner, digital camera and computer data processing in different colorimetric coordinates systems (RGB, CMYK, LAB and HSV) has been studied. The polymeric azodye was obtained by azocoupling reaction between diazotized polyurethane foam (PUF) with 3-hydroxy-7,8-benzo-1,2,3,4-tetrahydroquinoline. The analytically important colorimetric coordinates in these systems have been revealed and compared, the coordinates resulting in maximum sensitivity of nitrite determination have been chosen. It has been shown that calibration curves of the colorimetric coordinates versus concentration of nitrite in aqueous solution can be described by first order exponent. Detection limits of the determination of nitrite using scanner and digital camera are comparable. The least detection limits of nitrite (1 – 3 ng mL<sup>-1</sup>) are achieved in RGB and CMYK colorimetric systems.**

**Key words:** colorimetry, digital colorimetry, scanner, digital camera, nitrite, polyurethane foam.

**Сведения об авторах:** Аpyari Владимир Владимирович – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (aryari@mail.ru); Дмитрияенко Станислава Григорьевна – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (dmitrienko@analyt.chem.msu.ru); Золотов Юрий Александрович – зав. кафедрой аналитической химии химического факультета МГУ, академик (zolotov@analyt.chem.msu.ru).