

УДК 54.084

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА ЦВЕТОМЕТРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ ЗА КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ТЕХНИЧЕСКИХ ЛИГНОСУЛЬФОНАТОВ

М. А. ЗИЛЬБЕРГЛЕЙТ⁺

ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси», ул. Сурганова, 9/1, 220072 г. Минск, Беларусь.

Предложено использовать метод цветометрии в системах HSB, RGB, Lab, CMYK для контроля концентрации растворов технических лигносульфонатов (ЛСТ). Концентрацию ЛСТ изменяли в интервале 40–320 г/л и 0,04–0,8 г/л. В качестве носителя цвета для концентрированных растворов использовали фильтровальную бумагу типа «белая лента», на которую предварительно наносили исследуемый раствор. Разбавленные растворы анализировали путем фотографирования на камеру с матрицей 2 Мпикселя. Цветометрические характеристики получали с использованием графического редактора Photoshop с предварительно размытым изображением. Связь между концентрацией ЛСТ и цветометрическими параметрами определяли посредством установления регрессионной зависимости между ними. Коэффициент корреляции между экспериментальными и расчетными данными составил 0,97–0,99. Явных преимуществ между используемыми цветометрическими системами не обнаружено.

Ключевые слова: цветометрия, лигносульфонат, цветовые системы RGB, HSB, Lab, CMYK, цветовые координаты.

Введение

За последние годы резко возрос интерес к методам цветометрии, прежде всего как методу количественной оценки концентрации веществ. Меньшее число работ посвящено исследованию комплексообразования и кислотно-основному равновесию. Последние обзоры в этой области знаний представлены в [1, 2]. Согласно [1] число работ посвященных этому методу анализа возросло в три раза примерно с 40 работ в 2006 г до 120 в 2012 г.

В большинстве работ приводятся примеры того, что коэффициенты экстинкции, веществ определяемых спектрофотометрически на 1–2, а иногда и три порядка, ниже, чем коэффициенты уравнений, связывающие координаты цвета с содержанием определяемых веществ. Правда, не понятно каким образом сравнивались величины, измеренные в разных единицах. В качестве аппаратной базы используются спектрофотометры, имеющее соответствующее программное обеспечение, например СФ-56 или специализированные спектрофотометры типа фотоэлектроколориметра «Спектротон». В качестве выходных характеристик используют различные цветовые системы – X, Y, Z – цветовая модель, заданная в строгом ма-

тематическом смысле организацией CIE (International Commission on Illumination – Международная комиссия по освещению) в 1931 году; Red, Green, Blue – красный, зеленый, синий – аддитивная цветовая модель для цветовоспроизведения, CMYK – голубой, желтый, пурпурный, черный – субтрактивная цветовая модель для цветовоспроизведения в полиграфии; HSB – тон, насыщенность, яркость, Lab – яркость, цветовая гамма от зеленого до пурпурного, цветовая гамма от голубого до желтого. Кроме них используют понятие цветовое различие, белизна, желтизна и ряд других.

Постановка задачи исследования

Как следует из вышесказанного для получения тех или иных цветометрических характеристик требуется специальная аппаратура.

Цель работы – попытка получить и использовать цветометрические характеристики без применения спектрофотометрического оборудования.

В качестве объекта исследования использовали технический лигносульфонат (ЛСТ). Последний известен тем, что благодаря своей высокомолекулярной структуре он не дает истинных растворов в воде. Поэтому определение концен-

⁺ E-mail: mazi@list.ru.

трации ЛСТ при помощи удельного коэффициента экстинкции дает всегда недостоверные результаты. Так как коэффициент удельной экстинкции для различных ЛСТ колеблется около $18 \text{ л г}^{-1} \text{ см}^{-1}$, то очевидно, что спектрофотометрический метод может быть использован для анализа ЛСТ при концентрациях, по крайней мере, не более $0,2 \text{ г/л}$. Для анализа концентрированных растворов необходимо «угадать» с разбавлением. Единственным корректным методом определения его концентрированных растворов в воде является выпаривание и определение сухого остатка. Этот процесс, несмотря на свою простоту, достаточно длителен.

Материалы и методы проведения исследования

Для анализа использовались растворы технических ЛСТ концентрацией 40, 80, 160, 240, 320 г/л. В качестве носителя цвета применяли фильтровальную бумагу «белая лента». Для сканирования образцов использовали сканер HPLaserJetV 1132 MFP. Разрешение 600 dpi.

0,5 мл раствора ЛСТ различной концентрации наносили пипеткой на середину фильтровальную бумагу размером $11 \times 11 \text{ см}$, примерно в центр. После того как фильтровальная бумага впитает раствор ее высушивали в токе холодного воздуха от тепловентилятора. Время сушки обычно составляло 7–10 мин. Полученный образец сканировали на фоне белой бумаги. Файл в формате JPEG открывали в растровом редакторе Adobe-PhotoshopCC. Полученный скан – пятно лигносульфоната обрабатывали инструментом магнитное лассо и размывали по среднему. Образец изображения представлен на рис. 1 и 2. Затем при помощи вкладки «Палитра цветов» определяли цветовые координаты в системах HSB, RGB, Lab, CMYK. Сканирование проводили с двух сторон образца. В качестве итогового показателя использовали арифметическое среднее.

Предварительно нами было установлено, что при уменьшении концентрации ЛСТ чувствительность метода резко понижалась. Поэтому для разбавленных растворов методика несколько видоизменялась. Известно, что фенолы, в том числе и ЛСТ легко вступают в реакцию нитрозирования [3, 4]. В цитируемых нами работах было показано, что при нитрозировании лигнина резко возрастает его оптическая плотность в видимом диапазоне. Поэтому нами было проведено нитрозирование по 2 методике [4] и получены растворы с концентрацией $0,04\text{--}8,00 \text{ г/л}$. Растворы помещали в пробирки с внутренним диаметром примерно $1,8 \text{ см}$ и фотографировали камерой с матрицей 2М пикселя. Дальнейшие операции совпадают с ранее описанной процедурой за исключением выделения прямоугольника на снимке.

Коэффициент вариации случайной величины вычисляли как отношение среднеквадратичного отклонения к среднему значению в процентах для пяти параллельных определений.

Результаты исследования и их обсуждение

Для модели CMYK были получены следующие значения коэффициентов вариации: для С – 1,0%; М – 0,9%; Y – 3,5%; К – 2,3%.

Для модели RGB: R – 1,4%; G – 1,2%; B – 3,7%.

Для модели HSB: H – 4,6%; S – 4,2%; B – 2,2%.

Для модели Lab: L – 1,5%; a – 6,7%; b – 5,2%.

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

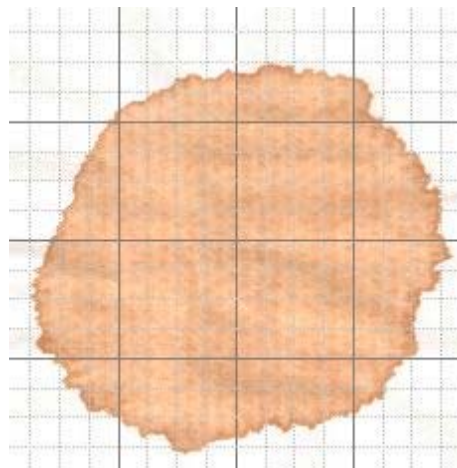


Рисунок 1 – Сканированный образец изображения раствора 240 г/л ЛСТ до размывания

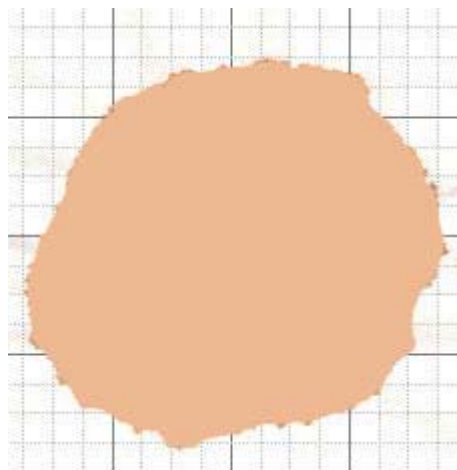


Рисунок 2 – Сканированный образец изображения раствора 240 г/л ЛСТ после размывания

Для концентрированных растворов (40–320 г/л) было установлено, что коэффициенты корреляции для системы CMYK, ошибки определения, ошибка первого рода и уравнения регрессии равны соответственно:

Для концентрированных растворов (40–320 г/л) было установлено, что коэффициенты корреляции для системы CMYK, ошибки определения, ошибка первого рода и уравнения регрессии равны соответственно:

Квадрат коэф. корреляции = 99,9091 percent.

Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 99,7728%.

Станд. отклонение оценки = 5,08088.
Средняя абс. ошибка = 2,01475.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,0014.
Конц. = $17,1764 - 4,75805 \cdot C + 7,22497 \cdot M + 1,39766 \cdot Y$.

Для системы RGB:

Квадрат коэф. корреляции = 99,8968%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 99,742%.
Станд. отклонение оценки = 5,41347.
Средняя абс. ошибка = 2,09758.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,0015.
Конц. = $746,188 - 0,534728 \cdot R - 0,772264 \cdot G - 1,6613 \cdot B$.

Для системы HSB:

Квадрат коэф. корреляции = 99,9001%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 99,7503%.
Станд. отклонение оценки = 5,32647.
Средняя абс. ошибка = 2,73343.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,0015.
Конц. = $685,928 - 2,27468 \cdot H + 3,82431 \cdot S - 5,81345 \cdot B$.

Для системы Lab:

Квадрат коэф. корреляции = 99,8875%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 99,7187%.
Станд. отклонение оценки = 5,65329.
Средняя абс. ошибка = 2,3581.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,0017.
Конц. = $712,295 - 7,44648 \cdot L - 1,31327 \cdot a + 4,99543 \cdot b$.

Для разбавленных растворов (0,04–0,80 г/л) установлено, что коэффициенты корреляции для системы СМΥΚ, ошибки определения, ошибка первого рода и уравнения регрессии равны:
Квадрат коэф. корреляции = 99,9577%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 99,7883%.
Станд. отклонение оценки = 0,0135238.
Средняя абс. ошибка = 0,0038789.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,034.
Конц. = $-0,869266 + 0,0188311 \cdot C - 0,022827 \cdot M - 0,000145327 \cdot Y + 0,0594421 \cdot K$.

Для системы RGB:

Квадрат коэф. корреляции = 99,4644%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 98,661%.
Станд. отклонение оценки = 0,0340132.
Средняя абс. ошибка = 0,0165531.

Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,008.
Конц. = $1,74374 - 0,00775148 \cdot R - 0,00683281 \cdot G + 0,000377663 \cdot B$.

Для системы HSB:

Квадрат коэф. корреляции = 98,6636%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 96,659%.
Станд. отклонение оценки = 0,0537271.
Средняя абс. ошибка = 0,0273339.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,020.
Конц. = $2,69985 - 0,00101498 \cdot H + 0,00223853 \cdot S - 0,0557926 \cdot B$.

Для системы Lab:

Квадрат коэф. корреляции = 98,4556%.
Квадрат коэф. корреляции (исправ. с учетом степеней свободы) = 96,139%.
Станд. отклонение оценки = 0,0577575.
Средняя абс. ошибка = 0,0242277.
Р-значение (вероятность выполнения нулевой гипотезы) = 0,0231.
Конц. = $0,116968 + 0,00206038 \cdot L + 0,0249621 \cdot a - 0,00503069 \cdot b$.

Как видно, высокие значения коэффициента корреляции между опытными и вычисленными данными для низких значений вероятности выполнения нулевой гипотезы (менее 0,05) свидетельствуют в пользу того, что с вероятностью 95% данные зависимости адекватно описывают эксперимент.

Выводы

Таким образом, применение цветометрических характеристик технических ЛСТ в интервале концентраций 40–320 и 0,04–0,80 г/л позволяет с достаточной точностью определить их концентрацию при использовании систем HSB, RGB, Lab, СМΥΚ. Так как квадрат коэффициента корреляции для различных систем находится на уровне 99,7–99,9%, то особых преимуществ между этими цветометрическими системами нами не обнаружено. Не претендуя на высокую точность, данная методика может быть использована в лабораторных практикумах для аналитической химии, так как не требует использования специального и достаточно дорогостоящего оборудования.

Литература

1. Чеботарев, А.Н. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор) / А.Н. Чеботарев, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк, И.С. Ефимова // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9, № 1. – С. 4–11.
2. Иванов, В.М., Химическая цветометрия. Возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 411–428.

-
- | | |
|---|---|
| 3. Хабаров, Ю.Г. Методы определения лигнинов / Ю.Г. Хабаров // Известия ВУЗов. Лесной журнал. – 2004. – № 3. – С. 86–102. | 4. Способ получения щелочерастворимого хелата железа: пат. 2165936 Рос. Федерация, № 98122083/04; заявл. 12.04.1998; опубл. 27.04.2001. Бюл. № 12. – 126 с. |
|---|---|
-

Zilbergleit M. A.

The colorimetric method for control of concentration of technical lignosulfonate.

In this article is offered a colorimetry method in systems HSB, RGB, Lab, CMYK for control of concentration of solutions of technical lignosulfonate (LST). Concentration of technical LST changed in the range of 40–320 g/l and 0,04–0,8 g/l. As the carrier of color for the concentrated solutions filter paper like «The White Ribbon» on which the studied solution was applied previously is used. The diluted solutions were analyzed by photography on the camera by volume 2Mpixel. Receiving colorimetry characteristics was carried out with use of the graphic Photoshop editor with previously washed away image. Communication between concentration of LST and colorimetry parameters was defined by means of establishment of regression dependence between them. The correlation coefficient between experimental and settlement data made 0,97–0,99. Particular advantages between the used systems it isn't revealed.

Keywords: colorimetry, lignosulfonate, color systems RGB, HSB, Lab, CMYK, color variables.

Поступила в редакцию 15.06.2015.

© М. А. Зильберглейт, 2015.