

To the Problem of Tristimulus Colorimetry Method Capabilities in the Acid-Base Equilibria Study of Dyes in Solutions

A.N. Chebotaryov^{*†}, D.V. Snigur[†], K.V. Bevziuk^{†‡}

[†]Odessa I.I. Mechnikov National University, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, Ukraine, 65082, *e-mail: alexch@ukr.net;

[‡]Odessa National Medical University, Valikhovsky Lane., 2, Odessa, Ukraine, 65026

Received: December 13, 2016; Accepted: April 01, 2017

DOI: 10.17721/moca.2017.76-84

The 11 triphenylmethane dyes have been investigated by methods of tristimulus colorimetry and spectrophotometry and it was shown that the method of tristimulus colorimetry allows to fix all the acid-base processes in their solutions. The tristimulus colorimetry method, unlike spectrophotometry, allows to determine the constant of deprotonation of carbonyl groups of triphenylmethane dyes. It has been shown that the imposition of tautomeric equilibrium in the process of ionization dye does not interfere pK of their functional groups by tristimulus colorimetry. A probable scheme of triphenylmethane dyes acid-base equilibria in aqueous solutions has been proposed. The conceptual model has described the change of chromaticity functions in the dissociation of dyes and definitions of relevant terms. The advantages of the tristimulus colorimetry method over classical physico-chemical methods of research have been shown in the study of acid-base equilibria in solutions of dyes. Using the values of chromaticity functions of ion-molecule form of the dye as an analytical signal allows you to get a complete picture of the existing acid-base equilibria in a wide range of acidity.

Keywords: tristimulus colorimetry method, spectrophotometry, acid-base equilibria, triphenylmethane dyes, ionization constants

К вопросу о возможностях цветометрии в исследовании кислотно-основных равновесий красителей в растворах

А.Н. Чеботарёв^{*†}, Д.В. Снигур[†], Е.В. Бевзиук^{†‡}

[†]Одесский Национальный Университет имени И.И.Мечникова, ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082,

*e-mail: alexch@ukr.net;

[‡]Одесский Национальный Медицинский Университет, пер. Валиховский, 2, Одесса, Украина, 65082

Поступила: 13 декабря 2016 г; Принята: 01 апреля 2017 г

DOI: 10.17721/moca.2017.76-84

Методами цветометрии и спектрофотометрии исследованы 11 трифенилметановых красителей. Показано, что метод цветометрии позволяет зафиксировать все кислотно-основные процессы в их растворах. Метод цветометрии, в отличие от спектрофотометрии, позволяет определить константу депротонирования карбонильных групп трифенилметановых красителей. Показано, что наложение таутомерных равновесий на процессы ионизации красителей не мешает определению pK_a их функциональных групп методом цветометрии. Предложена вероятная схема кислотно-основных равновесий трифенилметановых красителей в водных растворах. Представлена содержательная модель, описывающая изменение цветометрических функций при диссоциации красителей. Показаны преимущества цветометрического метода перед классическими физико-химическими методами исследования при изучении кислотно-основных равновесий в растворах красителей. Использование значений цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала позволяет получить целостную картину о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

Ключевые слова: цветометрия, спектрофотометрия, кислотно-основные равновесия, трифенилметановые красители, константы ионизации

Количественное описание цвета основано на использовании цветометрических функций (координат цвета, показателей желтизны и белизны, насыщенности, цветового тона и др.), среди которых наиболее используемыми являются координаты цвета в системах RGB,

XYZ и CIELAB, насыщенность цвета, а также ее производная – удельное цветовое различие (specific color discrimination – SCD) [1–4]. В практике химического анализа подходы цветометрии в первую очередь применяют при разработке тест-методов анализа, изучении процессов

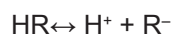
комплексообразования, а также для определения величин констант ионизации (pK_a) функциональных групп органических красителей в растворах [4]. Как правило, для решения последней задачи наиболее часто применяют классические физико-химические методы, такие как спектрофотометрия, кондуктометрия и потенциометрия [5,6], а применение цветометрии, вероятнее всего, сдерживается отсутствием в литературе целостной модели, состоящей из взаимосвязанных понятий, определяющих как ход эксперимента, так и обработку полученных данных. Показано [7-11], что цветометрия позволяет проследить «тонкие» различия кислотно-основных характеристик близких по свойствам функциональных групп, однако данные работы носят несистематический характер и посвящены отдельным представителям тех или иных классов красителей. Следует отметить, что ни в одной из обобщающих работ [1-4] по теории и практике цветометрии не дано четких определений терминам «цветометрия» и «цветометрические функции», хотя для отдельных цветометрических функций это весьма удачно сделано в работах [1,2,12-16].

Таким образом, цель данной работы заключается в представлении содержательной модели, описывающей изменение цветометрических функций красителей в процессе их ионизации (диссоциация, протонирование,

гидроксилирование) и определении соответствующих величин констант (графический вариант), а также проверке применимости цветометрии при исследовании кислотно-основных свойств полифункциональных реагентов на примере трифенилметановых красителей.

Материалы и методы исследования

Пусть молекула органического красителя представляет собой одноосновную кислоту типа HR, которая в водном растворе диссоциирует согласно схеме:



Процесс ее диссоциации описывается соответствующей константой равновесия:

$$K_a = [H^+][R^-]/[HR]$$

Известно [1-4], что изменения кислотно-основных свойств органического реагента можно зафиксировать, используя координаты цвета равноконтрастной системы CIELAB, которые дают информацию об интегральном распределении светопоглощения исследуемой равновесной химической системы в видимом диапазоне длин волн (380÷780 нм). На рис. 1 представлено изменение величин насыщенности цвета и удельного цветового различия растворов реагента HR при варьировании кислотности среды.

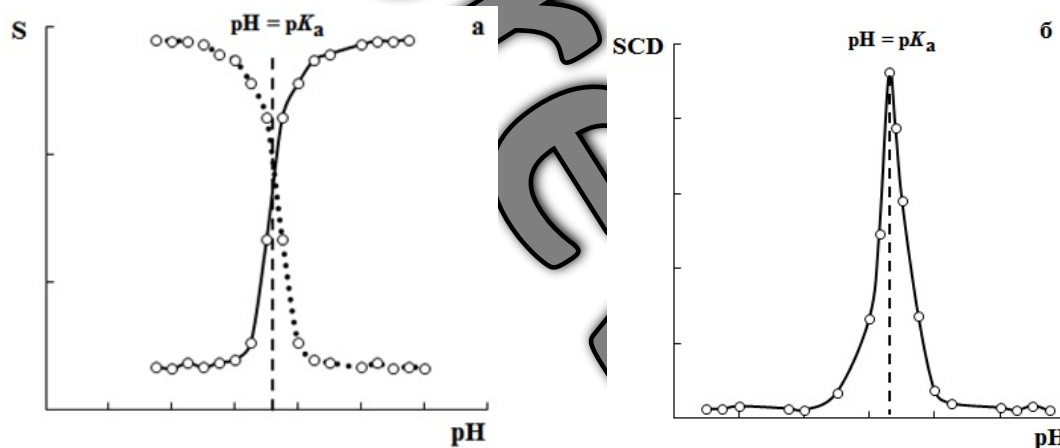


Рис. 1. Гипотетические кривые влияния кислотности среды на величины цветометрических функций растворов красителя HR: а) насыщенность цвета; б) удельное цветовое различие.

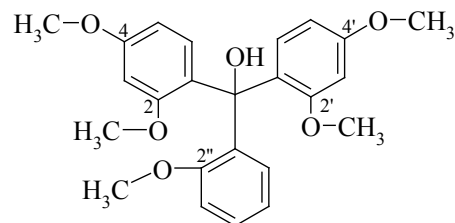
Видно, что кривая изменения величины S реагента подобна кривой титрования (рис. 1а), а соответствующая дифференциальная форма кривой насыщенности цвета в виде функции SCD представлена на рис. 1 б. Очевидно, что по аналогии со спектрофотометрией [5], pH середины «скачка» титрования (рис. 1а) или pH соответствующее максимуму на дифференциальной кривой (рис. 1б) численно равно величине pK_a . Этот подход можно распространить на многоосновные кислоты и полифункциональные

соединения. Существенное влияние на возможность одновременного определения величин pK_a в первую очередь будет оказывать разность силовых показателей функциональных групп красителя и устойчивость соответствующих равновесных форм к окислительной деструкции в широком интервале кислотности. В отличие от классических физико-химических методов, добиться дифференцирования функциональных групп, близких по кислотно-основным характеристикам, и определить соответствующие

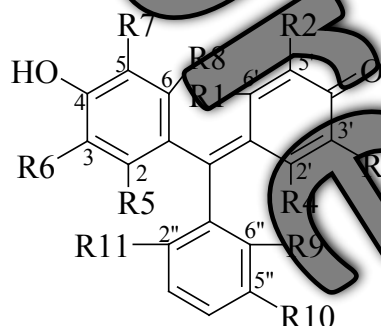
величины pK_a можно, используя преимущества цветометрических функций как аналитического сигнала. Для расчета цветометрических функций используются спектрофотометрические данные всего видимого диапазона, что исключает некорректный выбор аналитической длины волны фотометрирования. В свою очередь, величины молярных коэффициентов цветометрических функций на 1-2 порядка превышают соответствующие величины молярных коэффициентов поглощения [2-4], что позволяет фиксировать «тонкие» различия в спектральных характеристиках равновесных кислотно-основных форм [4]. К тому же, существует возможность предварительного выбора той цветометрической функции, величина которой наиболее значительно изменяется в результате ионизации функциональных групп красителя.

Для наглядного рассмотрения предлагаемой модели необходимо использовать такой краситель, для которого в широком интервале кислотности среды характерна только кислотная диссоциация, не сопряженная с таутомерными равновесиями, а также процессами агрегации, гидролиза, гидроксिलирования и окислительной деструкции. В качестве объекта исследования нами выбран краситель 2,2',2'',4,4'-пентаметокси-трифенилкарбинол

(пентаметоксикрасный индикатор, $pK_a = 1.86$ [17]), гидроксильная группа которого характеризуется кислотностью, сравнимой с низшими монокарбоновыми кислотами вследствие пространственного строения красителя и особенностей его сольватации:



Для проверки пригодности цветометрического метода при исследовании кислотнo-основных свойств полифункциональных соединений использовали трифенилметановые красители (ТФК: феноловый красный (1), бромфеноловый красный (2), бромфеноловый синий (3), крезоловый красный (4), бромкрезоловый пурпурный (5), бромкрезоловый зеленый (6), ксиленоловый синий (7), пирокатехиновый фиолетовый (8), эриохромцианин R (9), хромазуrol S (10)), которые дополнительно очищали перекристаллизацией из метанола до получения постоянных спектральных характеристик.



- 1: $R_1=R_2=R_3=R_4=R_5=R_6=R_7=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_9=-SO_3H$
- 2: $R_1=R_2=R_4=R_5=R_7=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_3=R_6=-Br; R_9=-SO_3H$
- 3: $R_1=R_4=R_5=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_2=R_3=R_6=R_7=-Br; R_9=-SO_3H$
- 4: $R_1=R_2=R_4=R_5=R_7=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_3=R_6=-CH_3; R_9=-SO_3H$
- 5: $R_1=R_4=R_5=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_2=R_7=-Br; R_3=R_6=-CH_3; R_9=-SO_3H$
- 6: $R_1=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_2=R_3=R_6=R_7=-Br; R_4=R_5=-CH_3; R_9=-SO_3H$
- 7: $R_2=R_4=R_5=R_7=R_{10}=R_{11}=-H; R_1=R_3=R_6=R_8=-CH_3; R_9=-SO_3H$
- 8: $R_1=R_3=R_4=R_5=R_6=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_2=R_7=-OH;$
- 9: $R_2=R_4=R_5=R_8=R_{10}=R_{11}=-H; R_2=R_7=-CH_3; R_3=R_6=-COOH; R_9=-SO_3H$
- 10: $R_1=R_4=R_5=R_8=-H; R_2=R_7=-CH_3; R_3=R_6=-COOH; R_9=R_{11}=-Cl; R_{10}=-SO_3H$

Кислотно-основные равновесия в водных растворах пентаметоксикрасного индикатора и ТФК изучали цветометрическим методом. Исходные растворы красителей с концентрацией

$1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения точной навески в дистиллированной воде или этаноле. Для определения pK_a красителей в ряд мерных колб вместимостью 50 мл вносили по 1 мл их

растворов с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, в каждом растворе создавали соответствующее значение кислотности среды в диапазоне pH 0.2÷13.0. С учетом разбавления исходного раствора, содержание этанола в фотометрируемом растворе не превышало 10 %, а поскольку такое содержание спирта заметно не влияет на величину pK_a [18], то полученные значения констант диссоциации красителей можно отнести к водным растворам. Для большей дифференциации значений pK_a дискретность изменения pH уменьшали до 0.1 единицы. Ионную силу растворов поддерживали постоянной на уровне 0.1 М введением рассчитанного количества KCl. Эксперимент повторяли трижды ($n=3$). Использовали реактивы квалификации не ниже «ч.д.а.», необходимую кислотность создавали растворами серной кислоты и гидроксида натрия, также с помощью универсального буферного раствора.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «ЛОМО-Спектр», С.-Петербург, РФ) в кварцевых кюветках с толщиной поглощающего слоя 1 см в интервале длин волн 380÷780 нм. Использовали следующие цветометрические функции: L, A, B координаты цвета в равноконтрастной системе CIELAB, где координата L описывает светлоту исследуемого раствора, а координаты A и B – положение цвета в цветовом пространстве в диапазоне от зеленого до пурпурного и от синего до желтого соответственно; насыщенность (S) и удельное цветовое различие (SCD). Необходимые цветометрические функции исследуемых растворов получали исходя из координат цвета, рассчитанных на основе зарегистрированных спектров светопоглощения с помощью базового программного обеспечения спектрофотометра. Величины SCD и S определяли по формулам:

$$SCD = \frac{\Delta S}{\Delta pH}, \quad (1)$$

где $\Delta pH = pH_1 - pH_2$; $\Delta S = |S_1 - S_2|$; S_1 , S_2 – насыщенность цвета исследуемых растворов при pH_1 и pH_2 соответственно.

Насыщенность цвета рассчитывали по формуле:

$$S = \sqrt{(A)^2 + (B)^2}. \quad (2)$$

Для спектрофотометрического определения pK_a полученные электронные спектры поглощения обрабатывали с помощью программы SpectroCalc-H5A, алгоритм расчета pK_a в которой основывается на методах итерации и множественного линейного регрессионного анализа по методу наименьших квадратов [19].

Результаты и их обсуждение

В широком интервале кислотности среды изучены спектры поглощения пентаметоксикрасного индикатора (рис. 2).

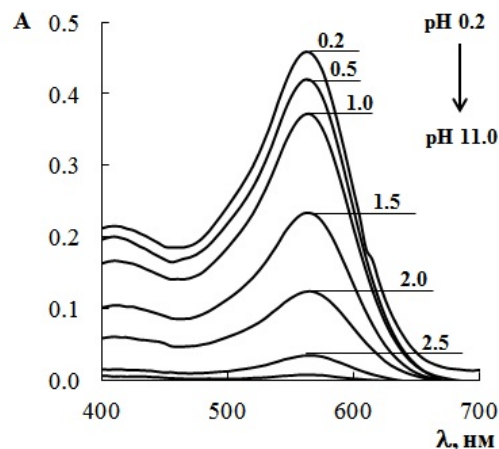


Рис. 2. Электронные спектры поглощения водных растворов пентаметоксикрасного индикатора при различных pH (числа на кривых соответствуют величинам pH среды), $C = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $l = 1$ см.

Анализ полученных спектров поглощения в диапазоне 400-700 нм позволяет заключить, что для исследуемого красителя, в структуре которого есть лишь одна функциональная группа, способная к протолизу, наблюдается полоса поглощения с максимумом при 565 нм, интенсивность которой падает с увеличением pH (рис. 2) вплоть до полного обесцвечивания раствора.

Известно, что для описания цвета достаточно знать две его координаты, например A и B [1,2]. Поэтому для исследования и количественного описания цвета растворов пентаметоксикрасного индикатора построена графическая зависимость изменения координат цвета в пространстве CIELAB при варьировании pH среды (рис. 3).

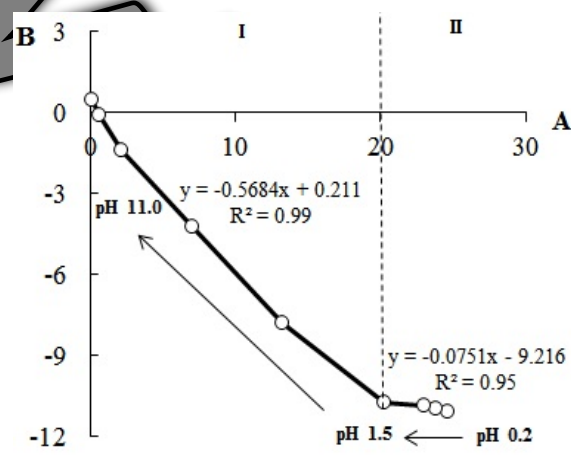


Рис. 3. Изменение цвета растворов пентаметоксикрасного индикатора в зависимости от кислотности среды в рамках модели CIELAB.

Как видно из рис. 3, кривая имеет вид ломаной линии, а соответствующие участки (I и II) стремятся к линейности ($R^2 = 0.99$ и 0.95 соответственно). Таким образом, изменение координат цвета пропорционально изменению концентрации соответствующей равновесной формы красителя. Точка перелома указывает на переход красителя из одной кислотно-основной формы в другую. Более информативными являются зависимости изменения величин S и SCD растворов красителя

от pH среды (рис. 4 а,б).

Как видно из рис. 4а, значение pH середины «скачка» и значение pH, соответствующее максимуму на дифференциальной кривой (рис. 4б), равны 1.81. Таким образом, для пентаметоксикрасного индикатора величина $pK_a = 1.81 \pm 0.10$ ($n=3$; $P=0.95$), определенная цветометрическим методом, хорошо согласуется с литературными данными, что указывает на правильность полученных результатов.

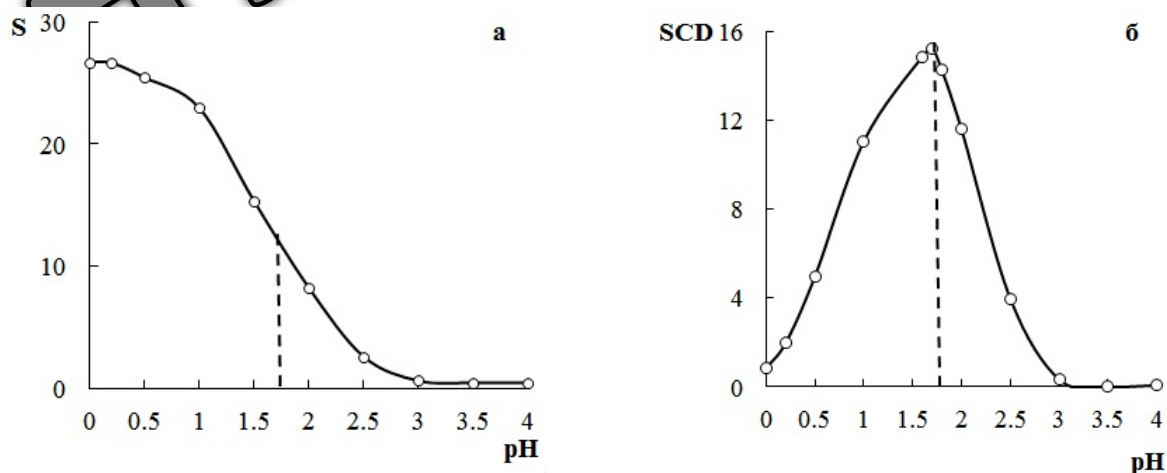


Рис. 4. Влияние кислотности среды на величины цветометрических функций растворов пентаметоксикрасного индикатора: а) насыщенность цвета, б) удельное цветовое различие.

Аналогично исследован ряд ТФК. В качестве примера на рис. 5 приведены спектры поглощения трифенилметановых красителей с наибольшим числом функциональных групп, способных к протолизу.

Как видно из рис. 5а, в спектрах поглощения растворов пирокатехинового фиолетового можно

выделить две основные полосы поглощения в кислой среде с максимумом при 430 нм и в щелочной ($pH > 8$) – при 605 нм, а также изобестическую точку при 490 нм указывающую на существование динамического равновесия между ионно-молекулярными формами красителя.

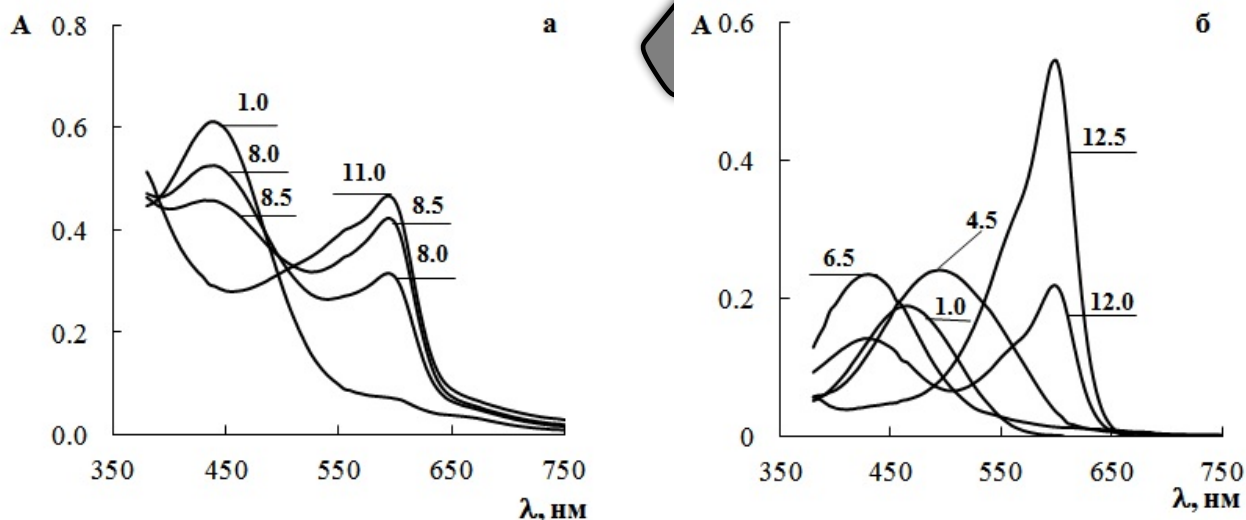


Рис. 5. Электронные спектры поглощения: а) пирокатехиновый фиолетовый (8); б) хромазурол S (10); $C_{ТФК} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³; $l = 1$ см; числа на кривых соответствуют значениям pH среды.

Следует отметить, что на основании наблюдаемых эффектов спектрофотометрически можно определить pK_a только одной из способных к ионизации функциональных групп пирокатехинового фиолетового, что не соотносится с их числом. В случае хромазуrolа S (рис. 5б) в кислой среде (pH 1) в спектре красителя присутствует одна полоса поглощения с максимумом поглощения при 455 нм. Повышение pH до 4.5 сопровождается батохромным сдвигом полосы поглощения на 35 нм и гиперхромным эффектом. В нейтральной среде (pH 8.5) наблюдается гипсохромный сдвиг на 70 нм, а в щелочной среде (pH 12.0-12.5) – батохромный сдвиг на 175 нм. Следует отметить, что полосы поглощения заметно перекрываются, а выраженные изобестические точки отсутствуют, что зачастую является препятствием для

достоверного определения величин pK_a спектрофотометрическим методом. Несколько упростить обработку таких спектров и рассчитать соответствующие величины pK_a позволяет привлечение хемометрических алгоритмов, реализованных в ряде программных пакетов для обработки экспериментальных данных, таких как SpectroCalc-H₅A. Однако больший интерес представляет оценка возможностей метода цветометрии для решения подобных задач, поскольку математический аппарат расчета цветометрических функций весьма прост и не требует значительных затрат времени в сравнении с применением хемометрических методов. На рис.6 приведены зависимости изменения величин SCD от pH среды для пирокатехинового фиолетового и хромазуrolа S.

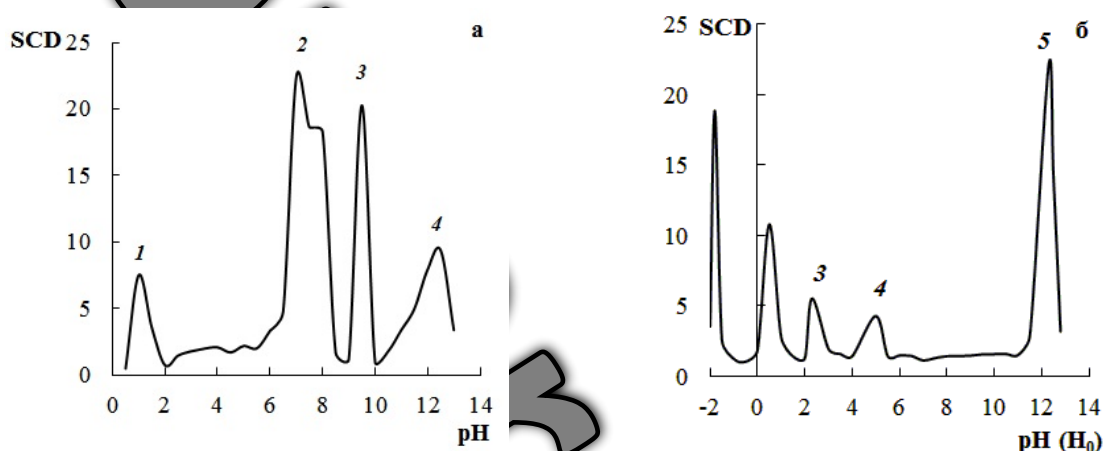


Рис. 6. Влияние pH среды на изменение величины удельного различия цвета растворов: а) пирокатехиновый фиолетовый (8); б) хромазуrol S (10); $C_{\text{ТФК}} = 2 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³.

Как видно из рис. 6а, в случае пирокатехинового фиолетового на представленной кривой наблюдается четыре пика, что указывает на существование пяти кислотно-основных форм красителей, находящихся в динамическом равновесии в зависимости от кислотности среды. Асимметрия и уширение пика в интервале pH 6÷8 (рис.6а) может косвенно указывать на существование в растворе пирокатехинового фиолетового таутомерных равновесий, которые накладываются на процессы ионизации. В случае хромазуrolа S на кривой (рис.6б) наблюдается

пять пиков, свидетельствующих о существовании в растворе хромазуrolа S шести равновесных ионно-молекулярных форм. Необходимо отметить, что метод цветометрии позволяет зафиксировать даже такие «тонкие» различия в поглощательной способности красителя, как депротонирование сульфо-группы хромазуrolа S, у которого отсутствует возможность образования псевдолактонного цикла. Нахождением абсциссы каждого максимума получены соответствующие значения pH, численно равные величинам pK_a функциональных групп ТФК в растворе (Таблица 1).

Таблица 1. Значения показателей констант ионизации трифенилметановых красителей в водных растворах (n=3; P=0.95).

Краситель	Группа	Цветометрия	Спектрофотометрия	Литературные данные [17, 20]
Феноловый красный	=OH ⁺	1.21±0.11	1.13±0.22	1.3
	4-OH	8.44±0.12	8.54±0.23	7.6-7.9
Бромфеноловый красный	=OH ⁺	0.520±0.121	-	-
	4-OH	6.53±0.11	6.62±0.11	6.5

Бромфеноловый синий	=ОН ⁺	0.320±0.132	-	-
	4-ОН	4.04±0.14	4.11±0.12	3.6-4.0
Крезоловый красный	=ОН ⁺	1.52±0.22	1.34±0.13	1.4
	4-ОН	8.13±0.11	8.23±0.22	8.2-8.3
Бромкрезоловый пурпурный	=ОН ⁺	0.440±0.123	-	-
	4-ОН	6.53±0.21	6.71±0.24	6.1-6.3
Бромкрезоловый зеленый	=ОН ⁺	0.330±0.131	-	-
	4-ОН	4.64±0.11	4.74±0.12	4.6
Ксиленоловый синий	=ОН ⁺	1.51±0.11	1.43±0.13	-
	4-ОН	9.52±0.21	9.31±0.12	9.5
Пирокатехиновый фиолетовый	=ОН ⁺	1.04±0.21	-	<1.0
	4-ОН	7.52±0.13	7.92±0.12	6.9-8.0
	5-ОН	9.61±0.14	10.1±0.1	7.8-10.2
	5'-ОН	12.5±0.2	12.4±0.2	10.8-12.8
	=ОН ⁺	0.920±0.131	-	<1.0
Эриохромцианин R	3'-COOH	2.43±0.21	2.41±0.13	1.4-2.3
	3-COOH	5.64±0.12	5.73±0.22	5.4-5.7
	4-ОН	12.3±0.2	13.0±0.1	11.8-12.1
	-SO ₃ H	-1.83±0.12	-	-2
	=ОН ⁺	0.520±0.212	-	-1.6-0.4
Хромазурол S	3'-COOH	2.33±0.13	2.32±0.22	2.2-2.4
	3-COOH	5.12±0.11	5.03±0.11	4.7-5.0
	4-ОН	12.3±0.2	12.4±0.1	11.4-12.4

Как видно из таблицы, величины pK_a , полученные методами цветотрии и спектрофотометрии, близки между собой, что указывает на их правильность. Наблюдаемые различия величин pK_a для не бромированных и соответствующих бромированных производных ТФК можно объяснить тем, что введение электроотрицательных атомов брома в орто-положение к гидроксильным группам в структуре ТФК приводит к смещению электронной плотности и увеличению подвижности протонов и, как следствие, к усилению кислотных свойств бромпроизводных ТФК. Следует отметить, что спектрофотометрически не удалось определить значения $pK_{a=OH^+}$ бромированных ТФК и полифункциональных ТФК (пирокатехиновый фиолетовый, эриохромцианин R, хромазурол S). Вероятно, это можно объяснить результатом совместного действия ряда факторов: наложение таутомерных равновесий, усиление кислотности функциональных групп, сосуществование нескольких ионно-молекулярных форм красителей в узких интервалах pH и др. Анализ полученных экспериментальных данных и их интерпретация

с учетом известных сведений о состоянии ТФК позволяет предложить следующую вероятную схему кислотно-основных равновесий в водных растворах ТФК (Схема 1).

В кислой среде трифенилметановые красители могут существовать в молекулярной лактонной форме I и в виде таутомера II, который депротонируется ($pK_{a=OH^+}$) с образованием преимущественно анионной формы III. Возможность протонирования карбонильного кислорода в молекулах сульфоптаleineвых красителей была отмечена ранее в работах [21, 22]. Следует ожидать, что для ТФК стабильность кето-формы III выше, чем соответствующей енольной формы IV. При дальнейшем повышении pH происходит диссоциация ($pK_{a=OH^+}$ гидроксильной группы и образование анионной формы V, для которой можно также предположить таутомер VI. При наличии других ионогенных функциональных групп схема кислотно-основных равновесий в растворах соответствующих трифенилметановых красителей несколько усложняется.

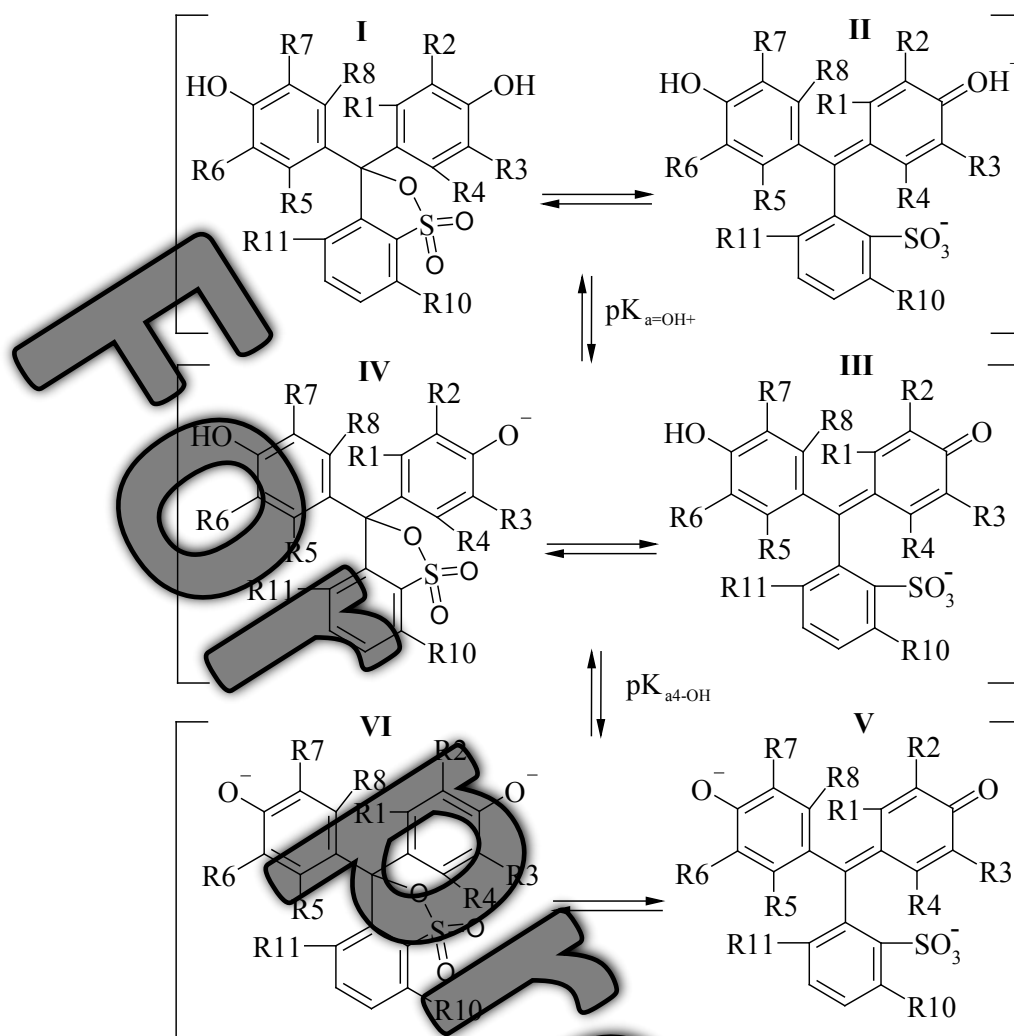


Схема 1. Кислотно-основные и таутомерные равновесия в растворах трифенилметановых красителей.

Следует отметить, что предложенная содержательная модель наглядно объясняет последовательность выполнения эксперимента и его обработки для определения величин констант ионизации красителей трифенилметанового (в настоящей работе) и оксиксантенового [23] рядов азокрасителей [2], производных бензопирилия [24, 25]. Замена функций насыщенности другой цветометрической функцией, например показателем желтизны или полными цветовыми различиями, приводит к получению аналогичных результатов, что показано нами в работах [25, 26].

В результате работы представлена модель, наглядно описывающая изменение цвето-метрических функций при ионизации красителей, а также последовательность эксперимента и его обработки для определения соответствующих величин констант равновесия. Методами цветометрии и спектрофотометрии исследованы 11 трифенилметановых красителей и показано, что метод цветометрии позволяет зафиксировать все возможные процессы кислотно-основного характера в их растворах.

Таким образом, можно заключить, что по аналогии со спектроскопическими методами анализа, основанными на изучении взаимодействия электромагнитного излучения с веществом, цветометрия – это метод анализа основанный на определении цветовых характеристик объекта согласно зарегистрированным спектральным параметрам в видимой области спектра. В отличие от спектроскопических методов анализа, в которых аналитическим сигналом служат амплитудные характеристики, такие как коэффициент пропускания (отражения), интенсивность люминесценции и др., цветометрия оперирует интегральными характеристиками параметров оптического излучения исследуемого объекта – цветометрическими функциями. В целом, использование значений цветометрических функций ионно-молекулярных форм красителей в качестве аналитического сигнала позволяет получить целостную картину о существующих кислотно-основных равновесиях в широком интервале кислотности среды.

Список литературы

1. Prasad K., Raheem S., Vijayalekshmi P., Sastri C. Basic aspects and application of tristimulus colorimetry. *Talanta*. 1996, 43, 1187-1206.
2. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects. *Russ. Chem. Rev.* 2001, 70(5), 357-373.
3. Ivanov V.M., Monogarova O.V., Oskolok K.V. Capabilities and prospects of the development of a chromaticity method in analytical chemistry. *J. Analyt. Chem.* 2015, 70(10), 1165-1178.
4. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Бевзюк Е.В., Ефимова И.С. Анализ тенденций развития метода химической цветометрии (Обзор). *Методы и объекты хим. анализа*. 2014, 9(1), 4-11.
5. Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. Под ред. Алимарина И. П. Учеб. пособие для ун-тов. М: Высшая школа, 1976. С. 280.
6. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М: Химия, 1964. С. 178.
7. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of quercetin in aqueous solutions by color measurements. *J. Analyt. Chem.* 2015, 70(1), 55-59.
8. Ivanov V.M., Tsepkov M.G., Figurovskaya V.N. Optical, tsvetometric, and acid-base characteristics of methyl orange. *Moscow University Chemistry Bulletin* 2010, 51(6), 370-373.
9. Ivanov V.M., Adamova E.M., Figurovskaya V.N. Acid-base, spectrophotometric, and colorimetric properties of 1,2-dihydroxyanthraquinone-3-sulfoacid (Alizarin Red S). *J. Analyt. Chem.* 2010, 65(5), 473-481.
10. Chebotarev A.N., Snigur D.V. Study of the acid-base properties of morin by tristimulus colorimetry. *Russ. J. Gen. Chem.* 2016, 86(4), 627-634.
11. Shokrollahi A., Zare E. Determination of acidity constants of bromophenol blue and phenol red indicators by solution scanometric method and comparison with spectrophotometric results. *J. Mol. Liq.* 2016, 219, 1165-1171.
12. Домасев М.В., Гнатюк С.П. Цвет, управление цветом, цветовые расчеты и измерения. С.-Петербург: Питер, 2009. С. 224.
13. Кривошеев М.И., Кустарев А.К. Цветовые измерения. М.: Энергоиздат, 1990. С. 240.
14. Ивенс Р.М. Введение в теорию цвета. М.: Мир, 1964. С. 442.
15. Кириллов Е.А. Цветоведение. М.: Легпромбытиздат, 1987. С. 128.
16. Зернов В.А. Цветоведение. М.: Книга, 1972. С. 239.
17. Sabnis R.W. Handbook of acid-base indicators. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 416.
18. Лайтинен Г.А. Химический анализ. М.: Химия, 1966. С. 656.
19. Совин О.Р., Пацай И.О. Програма "SpectroCalc-H₅A для розрахунку констант кислотності на основі спектрофотометричних даних. *Методы и объекты хим. анализа*. 2012, 7(2), 74-80.
20. Hulanicki A., Glab S., Ackerman G. Compleximetric indicators: characteristics and applications. *Pure Appl. Chem.* 1983, 55(7), 1137-1230.
21. Koltthoff I.M. The color changes of sulfonphthaleins, benzeins, and phthaleins. *J. Phys. Chem.* 1931, 35, 1433-1447.
22. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. Харьков: Изд. ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. С. 326.
23. Иванов В.М., Мамедова А.М. Цветометрические и кислотно-основные характеристики пирогаллолового красного и бромпирогаллолового красного. *Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия*. 2002, 43(3), 167-171.
24. Чеботарёв О.М., Ефимова И.С., Борисюк Н.А., Снигур Д.В. Метод кольорометрії в дослідженні кислотно-основних характеристик барвників рослинного походження. *Методы и объекты хим. анализа* 2011, 6(4), 207-213.
25. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Гузенко Е.М., Ефимова И.С., Щербакова Т.М. Метод химической цветометрии в исследовании протолитических свойств цианидина. *Вісн. Од. Ун-ту. Сер.: Хімія*. 2012, 16(4), 28-33.
26. Чеботарёв А.Н., Снигур Д.В., Ефимова И.С., Бевзюк Е.В. Исследование протолитических равновесий в растворах красителей с использованием функции полного цветового различия. *Укр. хим. журн.* 2013, 79(1), 18-21.