

УДК 631.416.4.001.8

РАЗРАБОТКА ВИЗУАЛЬНОГО БЛИСТЕРНОГО ЭКСПРЕСС-ТЕСТА НА ИОНЫ КАЛИЯ

ДА. КНЯЗЕВ, д. х. н.; В.М. ИВАНОВ, д. х. н.; И.Д. БОРОДИН

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Предложен и исследован визуально-колориметрический способ определения иона калия, позволяющий оценивать его концентрации по степени забеленности растворов микрокристаллами тетрафенилбората калия. В качестве шкалы сравнения предложено использовать набор полиэтиленовых дисков, забеленных оксидом титана. Экспериментально показаны логнормальный характер и работоспособность этой шкалы. После приведения результатов измерений к реальным оптическим плотностям полиэтиленовых эталонов распределение погрешностей оказывается статистически близким к нормальному. Шкала позволяет различать концентрации ионов калия, отношение которых равно $V_2 = 1,41$ на интервале концентраций 2-150 мг/л по иону калия.

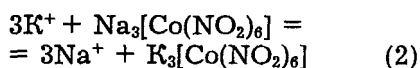
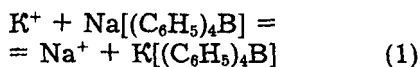
Калий является одним из трёх основных элементов питания растений: N, P, K. Функции иона калия в живых клетках растений и животных весьма разнообразны [9]. Особенно большое значение имеет определение содержания калия при оценке потребности почвы в калийных удобрениях и качества кормов [7]. На практике при количественном определении калия используют пламенную фотометрию и атомную абсорбцию при относительной погрешности методов 5-10% и стоимости каждого определения не ниже 10 долл. Гравиметрические способы и фотометрия с дипикриламином почти полностью утратили значение [8], а известные полуколичественные тест-методы имеют грубую градацию концентраций калия (высокая, средняя, низкая, очень низкая) [2, 10, 11].

Разработка визуального полуколичественного блистерного экспресс-анализа на калий из малых проб, который был бы аналогичен анализу на нитрат- и фосфат-ионы [3-5], требует прежде всего аналитической реак-

ции с достаточно хорошей визуальной дифференциацией и приемлемо широким интервалом определяемых концентраций.

Эта задача значительно затруднена необходимостью достижения надлежащей чувствительности, высокой селективности и разрешающей способности. Известно только три визуальных способа оценки содержания калия, которые можно считать перспективными. Это способы, основанные на выпадении из растворов устойчивых во времени взвесей микрокристаллических осадков, позволяющих по интенсивности светопоглощения полуколичественно оценивать содержание калия. Общим требованиям визуальных полуколичественных определений отвечают соли калия с гексанитрокобальтат- и тетрафенилборат-анионами, а также с дипикриламином. Остальные способы (осаждение в виде KBF_4 , $KClO_4$ и др.) не имеют перспективы, так как растворимость этих солей велика. Но дипикриламин ядовит и является вторичным взрывчатым веществ-

вом [8]. Учитывая невозможность его применения по условиям безопасности, оставалось исследовать только реакции с тетрафенилборатом натрия (1) и с гексанитрокобальтатом натрия (2):



Наши предварительные исследования реакций 1 и 2 в объёмах блистерных ячеек показали целесообразность выбора тетрафенилбората натрия. Прямым доказательством этого являются такие недостатки реакции с гексанитрокобальтатом натрия, как его большая растворимость и невозможность определения низких концентраций калия (гексанитрокобальтат обладает растворимостью около $\sim 4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л против $\sim 10^{-5}$ моль/л у тетрафенилбората [6]). Его осадок обладает более крупными кристаллами и, как мы показали экспериментально, меньшим временем жизни в виде визуально однородной взвеси. Кроме того, способность глаза различать интенсивность желтых окрасок микрокристаллов гексанитрокобальтата калия в объёме растворов в ячейках невысока.

Визуальный анализ с помощью тетрафенилбората затруднен отсутствием окраски у $\text{K}[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}]$ и неизвестной способностью человеческого глаза различать степени забелённости растворов. Мы полагаем, что эта способность заметно ниже, чем возможность глаза дифференцировать различные оттенки цвета при определении нитратов и фосфатов [3-5].

Ионы калия, взаимодействуя с тетрафенилборатом натрия, мгновенно связываются в слабо растворимый молочно-белый микрокристаллический осадок, который остается равномерно распределённым в объёме пробы довольно долго. По степени забелённости пробы в блистерной ячейке, рас-

сматриваемой на тёмном фоне, можно судить о концентрации ионов калия в испытуемой жидкости. Чем выше концентрация, тем более забелённой выглядит жидкая проба в блистерной ячейке. Степени забелённости пробы в результате реакции можно сравнить с тем, что мы видим при многократном последовательном разбавлении обычного молока приблизительно в полтора раза: каждое разбавление уменьшает в полтора раза содержание капелек жира и забелённость пробы.

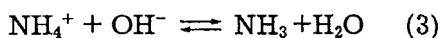
Остановив наш выбор на реакции 1, мы должны были обеспечить достаточную чистоту тетрафенилбората натрия как реагента. Реактив фирмы «Лабтех», которым мы располагали, в водных растворах давал неизвестные нерастворимые примеси. Очистку концентрированных растворов тетрафенилбората натрия производили центрифугированием раствора в течение 1 ч при скорости 8000 об/мин и расстоянии от середины пробирок до центра 14 см. Полученные таким образом растворы каких-либо осадков не имели.

Первоочередной задачей явилось выявление интервала pH, в пределах которого происходит реакция осаждения тетрафенилбората. Оказалось, что тетрафенилборат натрия устойчив только в щелочной среде, что вызывает необходимость включения в рабочий раствор подщелачивающего реагента. После предварительных испытаний выбор был сделан в пользу полнозамещённого карбоната натрия. Его преимуществами явились следующие свойства: при его использовании обеспечивается необходимая стабильность тетрафенилбората в рабочем растворе, он не гигроскопичен и, наконец, он за счёт своего гидролиза обеспечивает такой уровень концентрации гидроксил-аниона, который предотвращает выпадение тетрафенилбората аммония.

Дело в том, что недостатком тетрафенилбората натрия как реагента на

калий является его неполная селективность. Аналогично калию этим реактивом осаждаются присутствующий в почвенных водах ион NH_4^+ , отсутствующие в природных и сельскохозяйственных водных средах Rb^+ , Cs^+ , Hg^+ , Ag^+ , а также некоторые другие ещё более редкие ионы [1]. Ион аммония, чей кристаллохимический радиус практически равен радиусу иона калия, даёт очень схожую с уже описанной картину белой устойчивой взвеси микрокристаллов. Но обычные для почвенных растворов концентрации ионов аммония лежат близко к 10^{-4} г-ион/л, а нижний предел уверенной оценки содержания калия нашим способом, как будет показано далее, лежит на порядок ниже.

Присутствие Na_2CO_3 обеспечивает достаточно высокое значение pH в блистерной ячейке (—10,3), что создаёт условия для превращения NH_4^+ -ионов по реакции (3):



При этом равновесие значительно смещено в правую сторону, т.е. концентрации иона NH_4^+ оказываются пренебрежимо малыми.

Надо было выяснить, как изменяется с течением времени картина в блистерной ячейке после прикапывания в неё испытуемого раствора. От этого зависит время, по истечении которого следует сравнивать испытуемую ячейку со шкалой. Проведённые наблюдения показали, что внешний вид взвеси микрокристаллов $\text{K}[\text{V}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$, образующийся сразу после введения в ячейку испытуемой пробы, не изменяется в течение 15 мин. По истечении этого времени из проб с высокими концентрациями калия осадок начинает постепенно оседать, что ухудшает дифференциацию. При низких концентрациях калия стабильность сохраняется в течение более длительного времени (до нескольких часов). Таким образом, визуальное сопоставление испытуемой

пробы со шкалой сравнения следует осуществлять сразу после перенесения пробы в ячейку, не выходя за предел в 15 мин.

Далее задачей предварительного исследования являлся выбор блистера и условий, которые в наибольшей степени способствуют высокой дифференциации определяемых концентраций иона калия. С этой целью были проведены испытания большого числа блистеров с ячейками различных размеров, окраски, прозрачности и формы. Было найдено, что непрозрачные и цветные блистеры не подходят для определения. Что касается их формы, то наиболее подходящими для определения оказались круглые ячейки с плоским дном, т.е. такие, в которых толщина слоя испытуемой жидкости одинакова во всех точках. По результатам данных исследований, мы пришли к заключению, что наиболее подходящими для определения являются блистеры с объёмом 0,20 мл, диаметром 9 мм и глубиной 2,5 мм.

Как очевидно из поставленной задачи, для получения воспроизводимых результатов объём капель исследуемой пробы должен быть всегда строго определённым. Однако практически невозможно найти хотя бы несколько пипеток, обладающих одним и тем же объёмом капель. Поэтому вместо пипеток было решено использовать инсулиновый шприц на 0,5 мл с ценой деления 0,01 мл.

Было важно найти условия наилучшего различения концентраций иона калия, т.е. определить наименьшее численное отношение концентраций, уверенно различимых при простом визуальном сравнении пробы с эталонными ячейками, имеющими забеленность, свойственную заданным концентрациям. С этой целью были исследованы серии растворов с различными отношениями концентраций («шагами»). Для этого сначала была испытана серия растворов хлорида калия с

концентрациями, каждая из которых отличалась от соседних концентраций точно в 2 раза. При данном шаге все концентрации исследуемого диапазона различались очень отчетливо, поэтому было принято решение сократить шаг до 1,41 (корень квадратный из 2). Визуальная дифференциация при этом стала несколько затруднённой при беглом сравнении проб и эталонов, но при внимательном сличении оставалась вполне достаточной для полуколичественного визуального определения.

К числу других влияющих факторов относятся условия освещения проб и шкалы, цветовой фон их наблюдения, возможность использовать подкрашивание пробы, наличие дифференцирующих рисунков на дне blisterной ячейки. Не вдаваясь в детали, отметим, что угол наблюдения, взаимное расположение источника света, пробы, шкалы и глаз наблюдателя, а также интенсивность освещения оказались второстепенными факторами. Глаза обладают большой адаптивной способностью и нивелируют действие перечисленных условий, и это означает, что лучшие условия визуальной оценки концентраций совпадают с условиями чтения текстов, набранных некрупными шрифтами.

Весьма важным оказался подбор фона, на котором дифференцирующая способность глаза была бы максимальной. В качестве фона были испробованы разнообразные подложки различных цветов и из различных материалов, обеспечивающих блеск, матовость, визуальную контрастность в целом. Было показано, что с наибольшей полнотой различия концентраций проявляются на фоне матовой бумаги глубокого чёрного цвета.

Были апробированы также подсветки и другие приемы. Например, предполагалось, что рассматривая сквозь blisterную ячейку с испытуемой пробой некоторые рисунки (например,

буквы разных шрифтов, сетки с переменными толщинами полос и расстояний между ними, фигуры в виде утолщающейся спирали и т.п.), можно увеличить дифференциацию концентраций. Предпринимались попытки подкрасить испытуемые пробы красителями различного цвета и тона, которые не привели к существенным результатам.

Важной задачей было выявление концентрационных границ обсуждаемого способа оценки концентраций калия. В зоне низких концентраций различия переставали быть заметными на уровне концентраций ниже 2 мг/л калия (практически прозрачный раствор), а в зоне высоких концентраций — выше 250 мг/л калия отсутствует прозрачность, высокая плотность взвеси исключает дифференциацию концентраций.

Далее было показано, что высушенный на дне blisterной ячейки рабочий раствор реагента способен сохранять свою функцию без изменения визуально-аналитических свойств длительное время. Через 4 мес хранения в эксикаторе с CaCl_2 при комнатной температуре картина, наблюдаемая непосредственно в ходе реакции, не изменилась.

Наиболее сложным оказалось создание шкалы. Первоначально мы пытались создать бумажную шкалу, аналогичную той, которая используется для определения содержания фосфатов. Для этого собирали вместе такие глянцевые фрагменты, которые давали плавный переход белого цвета в чёрный. Однако добиться точного соответствия виду проб в blisterных ячейках не удалось. Неудачной была и попытка сделать цифровую фотографию соответствующей серии ячеек с нарастающими концентрациями калия. После довольно многочисленных и безуспешных попыток создать бумажную градуировочную шкалу стало ясно, что необходимо построить бо-

лее сложную, «естественную» шкалу, учитывающую не только цветность - забелённость, но также и другие факторы, воспринимаемые человеческим глазом, а именно: прозрачность пробы и возрастание забелённости с глубиной. Иначе говоря, шкала должна имитировать вид эталонных проб в ячейках.

В этой связи внимание было сосредоточено на материалах, имеющих вид разбавленного в разной степени молока. Были предприняты попытки создания шкалы на стекле, окрашенном белой краской, разбавленной в различное число раз; попытки создать твердые таблетки разной забелённости путём примешивания различных белых порошкообразных веществ в вязкие растворы плексигласа в органических растворителях. Однако добиться легко варьируемых по степени забелённости воспроизводимых таблеток-эталонов не удавалось.

В конечном итоге была построена шкала, каждый элемент которой представлял собою дисковидную таблетку с размерами полости ячейки, сделанную из образцов полиэтилена с различной забелённостью микрокристаллическим оксидом титана. Эти образцы полиэтилена были получены путём прессования более толстого полиэтилена в формах различной толщины. Полученные таким способом таблетки с эталонной забелённостью размещаются в ячейках стандартной медицинской блистерной «обоймы» на 10 таблеток. Сверху каждая ячейка герметично заклеивается тонкой пленкой совершенно прозрачного пластика. Размещение таких эталонных по забелённости таблеток в порядке возрастания имитируемой концентрации создаёт стабильную по свойствам шкалу с неограниченным сроком годности.

Разработка шкалы

Методом проб и ошибок определяли границы шкалы и возможные способы коррекции химического состава,

применяемого для тестирования с целью расширения этих границ. Затем определяли характер функциональной зависимости между визуальными различиями концентрациями, включая нахождение величин шага на разных участках шкалы, установление зависимости или независимости шага от концентрации и поиск математической аппроксимации этой зависимости от величин концентраций.

На следующем этапе было необходимо проверить работоспособность полученной шкалы с привлечением большого числа «наивных» операторов — студентов РГАУ - МСХА имени К.А. Тимирязева. Для этого им предлагалось визуально оценить концентрации путём сравнения выполненных ими самими тест-определений с градуировочной шкалой. При этом число выполняемых тестов должно давать достоверную статистическую картину распределения погрешностей на каждой из концентраций. Общее число тест-определений на первом этапе составило 509 измерений. Результаты данной работы показаны в таблице.

На рис. 1. в долях от 1 представлена вероятность попаданий визуальных определений в различные интервалы шириной $\Delta \lg C = \lg \sqrt{2} = 0,15$, полученная прямым сложением статистических результатов по 9 концентрациям, за исключением первой и последней. Шкала абсцисс представлена номерами интервалов шириной 0,15 и одновременно показывает распределения погрешностей при визуальном определении содержания ионов калия «наивными» операторами на каждом шаге-интервале. В столбце «0» число точных определений, отрицательные и положительные номера столбцов отвечают сдвигам в сторону меньших и больших концентраций.

Очевидно и статистически достоверно, что полиэтиленовые диски имели оптические плотности, заметно превышающие таковые для соответствую-

Результаты экспериментальных исследований распределения погрешностей при визуальном определении содержания ионов калия «наивными» операторами.

Имитируемая концентрация $C_{им.}$ моль/л	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	Кoeffициент пересчёта	Эффективная концентрация $C_{эф.}$ моль/л
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,000049	—	—	52	15	1	1	—	—	Ниже нет различий концентраций
0,000098	—	6	27	7	5	—	—	1,088	0,000107
0,000138	—	6	10	9	5	—	—	1,135	0,000157
0,000195	1	9	32	23	1	—	1	1,076	0,000210
0,00028	2	8	17	13	—	—	—	1,0087	0,000282
0,00039	2	4	10	11	3	1	—	1,143	0,000446
0,00055	—	6	23	20	10	4	—	1,287	0,000708
0,00078	—	9	11	13	6	3	—	1,228	0,000958
0,00110	—	1	5	12	9	—	—	1,449	0,000159
0,00156	2	5	16	18	27	—	—	1,377	0,000187
0,00220	—	1	26	—	—	—	—	—	Выше нет различий концентраций

Примечание. В графе «0» число точных определений, отрицательные и положительные номера шагов отвечают сдвигам в сторону меньших и больших концентраций указанного ряда при протяженности каждого шага-интервала 0,15- lg√2.

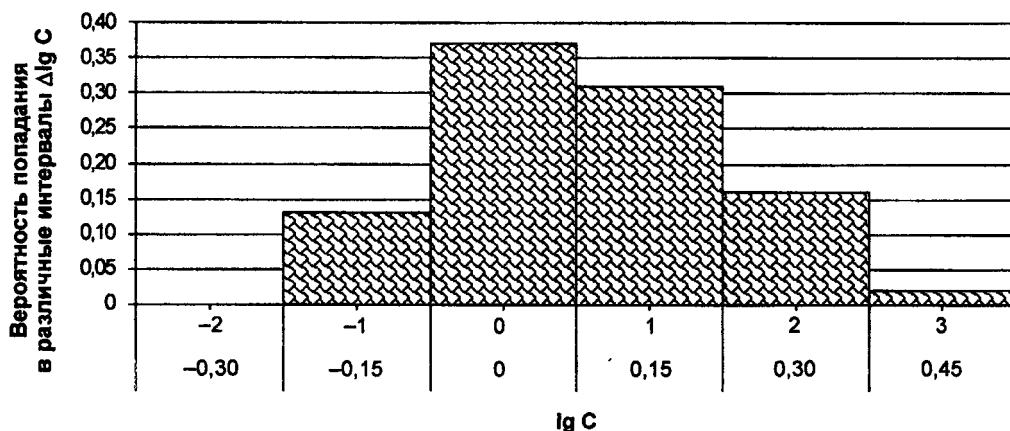


Рис. 1. Гистограмма распределения погрешностей при визуальном определении содержания калия до внесения поправок на неточность образцов сравнения

ющих растворов, что и привело к асимметрии диаграммы. Иными словами, шкала сравнения нуждалась в коррекции. А именно, требовалось исправление номинальных концентраций в сторону их увеличения.

Коррекция была осуществлена путем нахождения «центров масс» для каждой концентрации по формуле

$$l_{центра} = \frac{\sum l_i N_i}{\sum N_i}, \quad (4)$$

где $l_j = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3$; N_i — количества попаданий в соответствующий столбец-интервал.

В столбце 9 табл. 1 показаны коэффициенты, умножением на которые достигается превращение номинальных концентраций в среднестатистические по наблюдениям «наивных» операторов. Логарифмы этих коэффициентов дают сдвиг вправо на абсцис-

се рис. 1. Для нормирования общей гистограммы требовалось учесть эти сдвиги. Соответствующая обработка статистик по каждой концентрации и последующее сложение результатов для концентраций от 2-й до 10-й (1-я и 11-я были исключены ввиду их крайних положений) дали исправленную гистограмму погрешностей (рис. 2) с учётом поправочных коэффициентов.

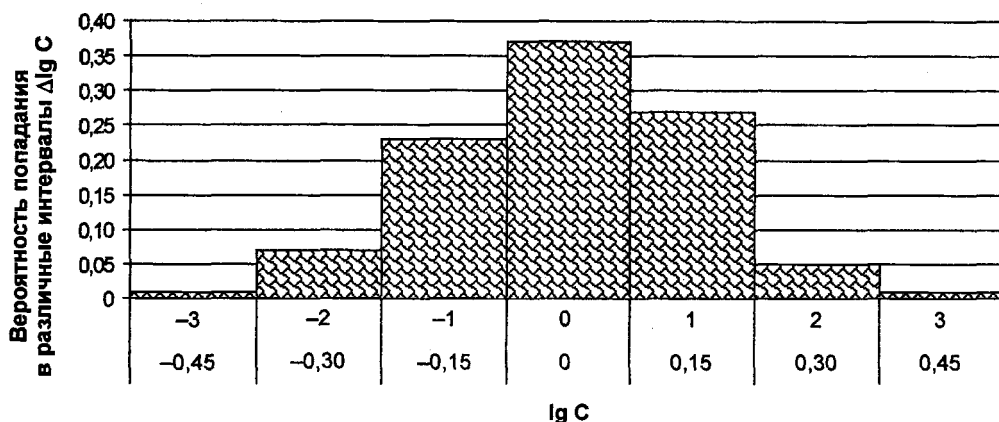


Рис. 2. Гистограмма распределения погрешностей при визуальном определении содержания калия после внесения поправок на неточность образцов сравнения

Сравнение этой гистограммы с гистограммой рис. 1 показывает, что введение поправочных коэффициентов делает наблюдаемое распределение неотличимым от нормального. При этом следует фиксировать внимание на логарифмическом характере оси абсцисс.

Центральная часть гистограммы дает вероятность попадания в интервал $\pm 1\sigma$, равную 0,62, и вероятность попадания в интервал $\pm 2\sigma$, равную 0,93. Это вполне сопоставимо с соответствующими вероятностями 0,68 и 0,95 для нормального распределения.

Конечным результатом стала шкала с шагом 1,41 и интервалом определяемых концентраций по калию 2-150 мг/л.

Выводы

1. Предложен и исследован визуально-колориметрический способ, позволяющий определять концентрации иона калия по степени забеленности растворов микрокристаллами тетрафенилбората калия.

2. В качестве шкалы сравнения предложено использовать набор полиэтиленовых дисков, забеленных оксидом титана.

3. Экспериментально показаны лог-нормальный характер и работоспособность этой шкалы. Шкала позволяет различать концентрации иона калия, отношение которых равно $\sqrt{2} = 1,41$ на интервале концентраций по иону калия 2-150 мг/л.

4. После приведения результатов измерений к реальным оптическим плотностям полиэтиленовых эталонов распределение погрешностей оказывается статистически неотличимым от нормального распределения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агрохимические методы исследования почв. М.: Наука, 1975. — 2. *Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.* Химические тест-методы анализа. М.: УРСС, 2002. — 3. *Князев Д.А., Иванов В.М., Золотов Ю.А. и др.* Состав для экспресс-тестирования нитрат-ионов методом капельно-визуального колориметрического анализа, 2003. Патент РФ № 2200953. — 4. *Князев Д.А., Иванов В.М., Золотов Ю.Ф.* // Журнал аналитической химии, 2002. Т.57. № 1. С. 85-92. — 5. *Князев Д.А., Иванов В.М., Жевнеров А.В.* Определение фосфат-ионов в воде и сельскохозяйственных объектах с использованием тест-россыпей реагентов // Изв. ТСХА, 2006. Вып. 276. С. 141-146. — 6. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. — 7. *Муравин Э.А., Обуховская Л.В., Ромодина Л.В.* Практикум по агрохимии. М.: Колос, 2005. — 8. Химическая энциклопедия. М., 1990. — 9. *Ягодин Б.А., Жуков Ю.П., Кобзаренко В.И.* Агрохимия, М.: Мир, 2003. — 10. Rapitest® Soil Tester. Luster Leaf Products, Inc. 2220, Techcourt, Woodstock, IL. 60098. — 11. Soil Tester. Lister Lief Product Inc., 2220, Techcourt, Woodstock, IL, 60098.

Рецензент — проф. С.Л. Белопухов

SUMMARY

Visual-colorimetric method to detect potassium ions which allows to assess its concentration by the degree of whitening solutions with microcrystals of potassium tetraphenylborate has been studied and offered. A set of polyethylene disks, whitened with titanium oxide, was offered to use as a comparative scale. Lognormal character and efficiency of such scale were experimentally shown. After measurements distribution of errors proves to be statistically close to norm. The scale allows to detect and measure potassium ions concentration, the ratio being $V_2 = 1,41$ at concentration interval 2-50 mg/liter by K ion.