

УДК 581.1

КАПЕЛЬНО-ТАБЛЕТНЫЙ СПОСОБ ЭКСПРЕСС-ТЕСТИРОВАНИЯ ЖИДКИХ СРЕД НА СОДЕРЖАНИЕ НИТРАТОВ

Д. А. КНЯЗЕВ, В. М. ИВАНОВ, С. Г. САМОХВАЛОВ,
Ю. А. ЗОЛОТОВ, В. М. МАРКИНА, В. Д. КНЯЗЕВ

(Кафедра неорганической химии)

Разработаны таблетки для визуального определения нитрат-ионов в диапазоне концентраций 40-2000 мг/л. Состав включает азо- и диазосоставляющие, органическую кислоту, порошкообразный цинк, силикагель и наполнитель. Применительно к водным растворам, огуречному и томатному сокам с привлечением неподготовленных наблюдателей изучено распределение погрешностей визуальных определений. Предложено физико-химическое объяснение наблюдаемой в эксперименте бимолярной связи колориметрического сигнала и концентрации нитрат-иона.

Таблетки и россыпи для ионов. После этого в тот же колориметрического тести- объем прибавляют вторую рования жидких сред на со- таблетку и пробирку снова держание нитратов имеет встряхивают вручную 2 мин. сложившуюся практику при- В течение последующих 15 менения [3-7]. Например, мин происходят реакции, со- фирма LaMotte Com [2] пред- провождаемые появлением лагает комплект из двух раз- красной окраски, которую личных таблеток. При добав- используют для колоримет- лении первой таблетки к ис- рирования на содержание следующей пробе, взятой в нитрат-ионов, объеме 5,0 мл, после встря- Россыпи, т. е. порошко- живания вручную в гермети- образные смеси, являются зированной пробирке в тече- другой товарной формой ре- ние приблизительно 30 с зервирования реагентов в го- происходит восстановление товом для применения виде, нитрат-ионов до нитрит- Порция россыпи фирмы

Lister Leaf Product [5] с массой около 50 мг хранится в разъемной герметичной капсуле. Россыпь высыпает в специальную пробирку, где содержится исследуемая почвенная вытяжка в объеме 5 мл. После этого пробирку герметично закрывают пластиковой крышкой, встряхивают вручную до полного растворения реагентов и выдерживают до полного прохождения цветной реакции. Интенсивность возникающей малиновой окраски сравнивается с прилагаемой цветной шкалой, имеющей лишь 4 градации содержания нитрата: очень низкое, низкое, среднее, высокое. Процедура экспресс-анализа занимает 12-15 мин.

Настоящее сообщение имеет целью продемонстрировать работоспособность капельно-таблетного способа тестирования. Это способ, описанный авторами ранее [2], и отличающийся от известных [3-7], сводится к следующему.

Проба в объеме 2 капли ($0,10 \pm 0,01$ мл), содержащая нитрат-ион в диапазоне концентраций от 40 до 2000 мг/л в пересчете на нитрат-ион, пипеткой наносится на таблетку или порцию россыпи с массой 50 мг, находящуюся в полусферической blisterной ячейке диаметром 7 мм. Без какого-либо внешнего

воздействия таблетка (или россыпь) растворяется и в течение 5-7 мин возникает стабильная окраска, в зависимости от концентрации изменяющаяся от зеленовато-желтой до темно-вишневой. Сравнение окраски со шкалой позволяет оценивать концентрацию.

Условия выполнения капельно-таблетного экспресс-теста сильно отличаются от условий применения таблеток и россыпей в рассмотренных выше способах. В нашем тесте аналитические реакции происходят в капельном объеме при быстром растворении массы таблетки или россыпи за счет перемешивания пузырьками выделяющихся газов (CO_2 и H_2), при высокой концентрации сахарозы и в присутствии значительных объемов силикагеля. Но главное отличие состоит в том, что применение в качестве восстановителя цинка приводит к быстрому снижению выхода окрашенных продуктов по мере роста определяемой концентрации нитратов. Это явление возникает, по-видимому, вследствие восстановления азотистой кислоты атомарным водородом [1] и удаления выделяющегося NO с пузырьками CO и H_2 . Результатом оказывается весьма полезное свойство наблюдаемых спектров отражения: суперпози-

ция ослаблено нарастающей малиновой окраски хромотропа 2В с зеленовато-желтой окраской находящегося в избытке п-нитроанилина дает необычно большую протяженность визуальной шкалы. В интервале концентрации нитрата от 19 до 4000 мг/л окраска постепенно изменяется от охристо-желтого через желто-оранжевые, оранжевые, оранжево-красные, красные тона до цвета переспевшей темной вишни. Опытные операторы способны различать концентрации, относящиеся друг к другу как корень четвертой степени из двух, т. е. как 1,19. Для неопытных, «наивных» наблюдателей диапазон визуально определяемых концентраций сужается до 40-2000 мг/л нитрата, но они заметно хуже распознают концентрации, различающиеся на 19%, их доля безошибочных оценок при этом уменьшается и зависит от определяемой концентрации.

Поскольку экспресс-тесты в существенной мере предназначаются для использования непрофессиональными операторами, было проведено пирокое испытание таблетки и россыпей с помощью «наивных» наблюдателей, в качестве которых были привлечены студенты Московской сельскохозяйственной академии им. К. А. Тимирязе-

ва, получившие только краткую устную инструкцию непосредственно перед работой. Студенты получали для испытания глазную пипетку с объемом капли $0,05 \pm 0,005$ мл, несколько таблеток, или равных 50 мг навесок россыпи в блистерных ячейках и колористическую шкалу. Эта шкала построена из 13 полюсок смежных тонов, отвечающих окраске 13 концентраций, причем каждая последующая была вдвое выше предыдущей, а верхняя концентрация составляла 16 г/л по нитрат-аниону. С помощью компьютера и цветного принтера шкала была превращена в непрерывную и разграфлена с коэффициентом $1,19 \approx \sqrt[4]{2}$ перехода от одной концентрации к другой. К моменту проведения массовых испытаний стало известно, что «наивный» наблюдатель слабо различает тона при низких и высоких концентрациях, и поэтому с их помощью был исследован диапазон 40-2000 мг/л. Испытания проведены на 3 объектах — водных растворах KNO_3 , огуречном и томатном соках. Все испытуемые концентрации получены методом разбавления, для чего использовали воду и соки, не содержащие нитратов.

«Наивный» наблюдатель называл ту часть шкалы,

окраска которой была, по его мнению, идентичной полученной им собственноручно для неизвестной ему концентрации. Иными словами, фиксировалось попадание наблюдателем в каждый определенный интервал или в соседние с ним и отвечающие отклонению от действительной кон-

центрации в $(1,1892)^n$ раза. Степень n для простоты называлась «шагом», использовали 6 шагов влево и 6 шагов вправо от истинной концентрации. Одна из полученных таким образом регрессионных таблиц представлена в табл. 1. Видно, что ошибка более чем в 2 раза при визуальной оцен-

Т а б л и ц а 1

Результаты визуального экспресс-теста водного раствора KNO_3
(шаг смежных концентраций 1,19)

Группа концентрации	Концентрация, мг/л NO_3^-	Количество наблюдений												
		шаг концентрации												
		-6	-5	-4	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
I	37,3	0	0	0	0	0	4	4	10	7	15	0	0	0
	44,3	0	0	0	0	0	5	10	9	12	2	2	0	0
	52,6	0	0	0	0	1	3	8	12	6	6	4	0	0
II	62,5	0	0	0	1	1	2	26	5	4	1	0	0	0
	74,4	0	0	1	1	3	5	10	9	4	7	0	0	0
	88,5	0	0	0	1	3	5	13	10	8	0	0	0	0
III	105,2	0	0	1	2	2	6	15	10	4	0	0	0	0
	125	0	0	0	1	1	3	28	4	3	0	0	0	0
	149	0	0	1	2	2	10	14	4	7	0	0	0	0
IV	176	0	0	0	3	4	11	13	6	3	0	0	0	0
	210	0	0	1	3	6	8	12	9	1	0	0	0	0
	250	0	0	0	1	2	5	27	3	2	0	0	0	0
V	298	0	0	0	6	8	12	11	2	1	0	0	0	0
	354	0	0	0	5	5	7	16	4	2	1	0	0	0
	421	0	0	0	5	6	5	14	4	4	2	0	0	0
VI	500	0	1	2	2	1	3	27	2	3	0	0	0	0
	596	0	2	2	2	3	9	15	5	3	1	0	0	0
	708	0	2	0	5	6	8	17	1	1	0	0	0	0
VII	841	0	2	1	2	4	6	16	7	2	1	0	0	0
	1000	0	0	0	2	6	7	21	3	1	0	0	0	0
	1191	0	1	2	4	3	7	14	10	1	0	0	0	0
VIII	1417	0	2	2	2	6	7	15	6	2	0	0	0	0
	1683	0	3	3	5	11	5	13	1	0	0	0	0	0
	2000	0	2	2	3	5	6	22	3	0	0	0	0	0

ке концентраций практически не встречается. Вместе с тем, при низких концентрациях есть тенденция к завышению, а при высоких — к занижению результата наблюдения по сравнению с истинной концентрацией.

«Работоспособность» таблеток и россыпей в необычно широком диапазоне определяемых концентраций нитрата побудила исследовать спектры пропускания получающихся в блистерных ячейках растворов хромотропа 2В. К таблеткам в блистерных ячейках в объеме 2 капель до-

бавлялись испытуемые растворы нитратов и по истечении 3, 5, 10, 30 мин растворы переносили в мерные пробирки, доводили до объема 5,0 мл и колориметрировали при $\lambda = 510$ нм (табл. 2). Оптическая плотность с момента приливания 2 капель пробы сначала увеличивалась, затем начинала медленно уменьшаться. В интервале времени 5-8 мин она оставалась мало изменяющейся и поэтому наблюдения следует осуществлять именно в этом интервале времени, через 6-7 мин после начала теста.

Т а б л и ц а 2

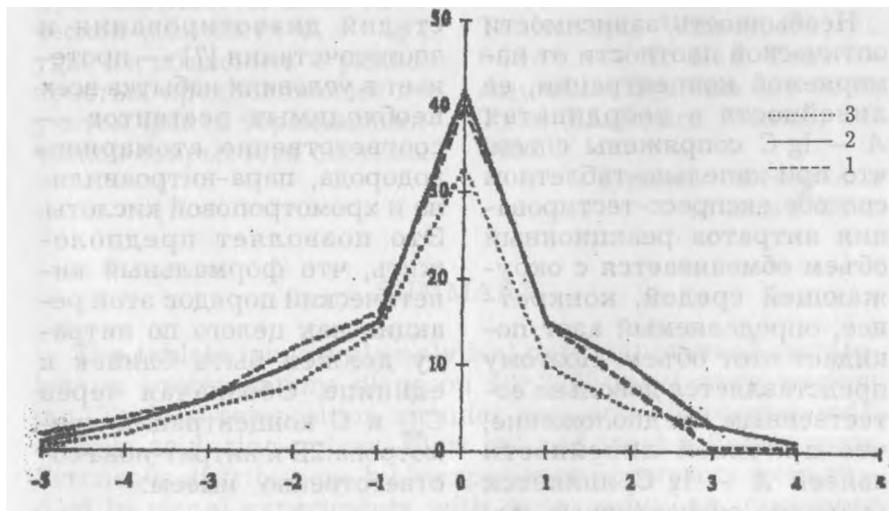
Корреляция оптической плотности с логарифмом концентрации NO_3^-

Концентрация NO_3^- , мг/л (С)	$\lg C$	Время, мин				
		3	5	10	15	30
		оптическая плотность, 510 нм, $l = 1$ см				
3,9	0,5963	0,151	0,152	0,143	0,130	0,117
7,8	0,8921	0,162	0,161	0,154	0,140	0,126
15,6	1,1493	0,162	0,164	0,159	0,147	0,128
31,25	1,4949	0,173	0,176	0,168	0,169	0,140
62,5	1,7959	0,183	0,184	0,176	0,168	0,149
125	2,0969	0,192	0,190	0,185	0,176	0,158
250	2,3979	0,198	0,200	0,192	0,195	0,164
500	2,6990	0,200	0,206	0,203	0,194	0,177
1000	3,0000	0,211	0,215	0,210	0,202	0,192
2000	3,3100	0,226	0,226	0,220	0,217	0,211
4000	3,6021	0,232	0,229	0,224	0,218	0,214
8000	3,9031	0,239	0,236	0,234	0,227	0,223
12000	4,1318	0,237	0,238	0,232	0,228	0,226
16000	4,2410	0,253	0,240	0,234	0,234	0,232
Коэффициент корреляции с $\lg C$		0,984	0,994	0,996	0,990	0,994

Характерной особенностью полученных зависимостей оптической плотности от концентрации является хорошо выраженная их близость к линейности в координатах $\lg \{I/I_0\} = A - \lg C$. Полагая эти зависимости просто линейными, мы получили коэффициенты корреляции очень близкими к единице. Это позволило провести статистическую обработку данных, полученных «наивными» наблюдателями с использованием величины $\lg C$ в качестве аргумента функций распределения. Результаты показаны на рисунке. Функции распределения немного несимметричны, частота неверных результатов несколь-

ко сдвинута в сторону меньших концентраций. Но в целом эти функции очень близки к нормальным. Притом они наглядно показывают, что вероятность визуальной погрешности с превышением или занижением концентрации более чем вдвое в целом очень невелика. Правда, эта вероятность несколько возрастает при наименьших и наибольших концентрациях, где визуальные оценки становятся менее уверенными из-за большой тональной близости окрасок.

Полагая эмпирические функции распределения близкими к нормальным, мы с помощью стандартных математических процедур по-



Кривые распределения результатов визуального тестирования «наивными» наблюдателями водного раствора KNO_3 (1), огуречного (2) и томатного соков (3).

**Сводная таблица результатов испытаний капельно-таблетного
способа экспресс-тестирования нитратов «наивными»
наблюдателями**

Объект тестирования	Интервал концен- траций, мг NO ₃ ⁻ /мг	Число изме- рений	Число наблю- дений	Стандартная относительная погрешность, %
Водные растворы KNO ₃	37–2000	2369	96	30,6
Огуречный сок	44–2000	650	47	31,6
Томатный сок	44–2000	465	66	32,2

лучили оценки стандартных погрешностей для водных растворов, огуречного и томатного сока. Они оказались близкими к ±30%, что хорошо согласуется с приведенными кривыми распределения погрешностей. Результаты статистической обработки представлены в табл. 3.

Необычность зависимости оптической плотности от измеряемой концентрации, ее линейность в координатах $A — \lg C$ сопряжены с тем, что при капельно-таблетном способе экспресс-тестирования нитратов реакционный объем обменивается с окружающей средой, конкретнее, определяемый азот покидает этот объем. Поэтому представляется довольно естественным предположение, что причиной линейности связей $A — \lg C$ является различие эффективных порядков двух параллельно протекающих в блистерной ячейке консективных реак-

ций. Первая из них — восстановление нитрат-иона до нитрита с избытком атомарного водорода и цинка — может давать малорастворимые газообразные N₂ и N₂O, содержащие по два атома азота [2]. Вторая реакция — образование из нитрита хромотропа 2Б, состоящая из стадий диазотирования и азотосочетания [7] — протекает в условиях избытка всех необходимых реагентов — соответственно атомарного водорода, пара-нитроанилина и хромотроповой кислоты. Это позволяет предположить, что формальный кинетический порядок этой реакции как целого по нитрату должен быть близок к единице. Обозначая через $C_{\text{азо}}$ и C концентрации хромотропа 2Б и нитрат-иона соответственно, имеем:

$$\frac{dC_{\text{азо}}}{d\tau} = K_{\text{азо}} \cdot C.$$

Для стадии же восстановления нитрит-иона до N_2 и N_2O естественно предположить, что ее формальный кинетический порядок близок к двум. Для этой реакции как целого можно принять уравнение

$$\frac{dC}{dt} = K \cdot C^2$$

Объединяя эти уравнения, получаем

$$dC_{азо} = \frac{K_{азо}}{K} \cdot \frac{dC}{C}$$

Интегрирование дает

$$C_{азо} \approx \ln C$$

Таким образом, наблюдаемую линейность связи оптической плотности с $A - \lg C$ удастся объяснить в рамках простых предположений и с учетом факта термодинамической открытости системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Князев Д. А., Иванов В. М. и др. Способ капельно-таблетного колориметрического экспресс-анализа. — Изв. ТСХА, вып. 1, 2002, с. 164-173. — 2. Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 1996, 158, № 306.4. — 3. LaMotte Company/LaMotte Company web site, <http://www.lamotte/test/updates.hum>. — 4. Palintest Water Tests/Palintest Web Site, http://www.palintest.com/dpd_test.htm. — 5. Soil Tester - Lister Leaf Products Inc., Techcourt, Woodstock, IL 60098. — 6. Soil Tester - Lister Leaf Products Inc., Techcourt, Woodstock, IL 60098. — 7. Sea Test — Aquarium Systems Inc. 8141, Tyler Boulevard Mentor, OH 44060.

*Статья поступила
15 мая 2002 г.*

SUMMARY

The tablets for visual analytical determination of nitrate ions in concentrations diapason 40-2000 mg/l were worked out. Tablets' composition includes azo- and diazocompounds, organic acid, zinc-pulver, silica gel and inert inflating mass. Erroneous distributions by inexperienced operators were studied in visual experiments with water solutions, cucumber and tomato yices. Physicochemical explanation for bilogarithmical connection between colorimetric signal and nitrates concentration observed in experiments was offered.