

УДК 543.06

МЕТОДИКА ПОСТРОЕНИЯ И КОРРЕКЦИИ ГРАДУИРОВОЧНОЙ ШКАЛЫ ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО ЭКСПРЕСС-АНАЛИЗА НА ФОСФАТ-ИОН

Д. А. КНЯЗЕВ, А. В. ЖЕВНЕРОВ, О. К. ЗАЙЦЕВ, С. А. ШАФАРЕВИЧ, А. М. МАРИНОВ

(Кафедра неорганической химии)

Предложена методика построения и коррекции градуировочных шкал для визуального по Δu количественного экспресс-анализа. Разработка осуществлена и апробирована на примере монохроматической (синей) шкалы для визуального капельно-таблетного определения фосфат-иона. Методика имеет две стадии.

В отличие от визуального таблетно-колориметрического экспресс-анализа на нитрат-ион, где цветная шкала изменяет свой цвет в широком диапазоне (от зеленовато-жёлтого при минимальных концентрациях до цвета спелой вишни при максимальных) [1], шкала для фосфат-иона имеет очень слабую зависимость цвета пробы от концентрации. Минимальные концентрации фосфата обладают слабовыраженными серовато-голубыми окрасками, а максимальные дают густой синий с чёрным отливом цвет. Это сильно снижает дифференцирующую способность визуального тестирования и увеличивает относительную погрешность определений.

Сильно затруднёнными оказались и само построение цветной шкалы для фосфат-иона и последующие операции по приданию ей надлежащей чувствительности и достаточной дифференцирующей способности для визуального тестирования. Это потребовало изменения методики всей работы по созданию шкалы. Поскольку методика создания цветных шкал для визуального таблетно-колориметрического экспресс-анализа в литературе вообще не описана, для простоты изложим сначала более простой ва-

риант, пригодный в случае сильного изменения цвета проб при росте концентраций.

В капельно-таблетном способе экспресс-анализа для проведения тест-реакции используют объём блистерной ячейки. Она же служит для визуальной оценки содержания определяемого компонента. При этом наблюдаемый спектр одновременно обладает чертами и спектра отражения и спектра пропускания. Изменение концентрации определяемого компонента изменяет прозрачность окрашенной капли в ячейке, то есть количественная пропорция между двумя потоками света разной природы по этой причине непостоянна. В результате существенно затрудняется разработка непрозрачной цветной шкалы.

Разработка цветной шкалы в случае нитрат-иона включала следующие стадии, требующие усилий разных по численности и подготовке групп исследователей-испытателей.

1. Методом проб и ошибок небольшая группа, состоящая из 3-4 исследователей с хорошей способностью различать цвета и их оттенки решает вопрос о границах цветной шкалы и о возможных способах коррекции химического состава, применяемого для

тестирования с целью расширения этих границ.

2. Та же группа пытается определить характер функциональной зависимости между визуально различимыми концентрациями. Эта задача включает нахождение величин численного отношения визуально различимых концентрациями («шага») на разных участках шкалы концентраций, а также пытаются выявить зависимость шага от концентрации и математическую аппроксимацию этой зависимости от величин определяемых концентраций.

3. С помощью акварельных и гуашных красок та же группа подбирает для 12-15 концентраций цветовой эквиваленты на плотной бумаге. Различия в индивидуальных оценках цвета и плотности окраски требуют при этом многочисленных и длительных усилий по согласованию оценок, переделок и подгонок оттенков и плотности окрасок.

4. Силами той же группы из равных по ширине бумажных полос, отвечающих возрастающим концентрациям и имеющих монотонно изменяющуюся окраску, образуют дискретную шкалу. Её затем тщательно выравнивают на компьютере и заново градуируют по окраске проб в блистерных ячейках.

5. Полученная шкала испытывается с привлечением большого числа (100 или более) «наивных» наблюдателей с тем, чтобы получить картину распределения оценок усреднённого зрения по всей шкале. Для этого наивным наблюдателям предлагается визуально оценить концентрации путём сравнения окрасок выполненных ими самими тест-определений с градуировочной шкалой. Число выполняемых ими тестов должно давать достоверную статистическую картину распределения погрешностей на каждой из концентраций. Общее число тест-определений должно составлять 1000-2000.

6. По полученным данным строится корреляционная таблица, служащая,

в свою очередь, для изучения закона распределения погрешностей и последующей коррекции шкалы.

Задачей настоящего сообщения является изложение более сложной методики, которая потребовалась в случае создания одноцветной, точнее, почти одноцветной шкалы для визуального тестирования концентраций фосфат-иона.

Эксперименты показали, что существенные трудности в этом случае возникают на трёх первых стадиях разработки градуировочной шкалы. Их основная причина, несомненно, в первую очередь обусловлена меньшей чувствительностью человеческого глаза к изменению плотности окраски по сравнению с его чувствительностью к изменению цвета и оттенков. Вторая причина состоит в том, что в начале исследования имела место полная неопределённость в отношении зависимости визуально воспринимаемой плотности окраски от концентрации фосфата.

В конечном счете оказалось, что обе эти причины являются проявлениями одной и той же особенности зрительного восприятия, а именно — способности человеческого глаза оценивать интенсивность наблюдаемого источника света в логарифмической шкале.

Из-за этих трудностей две первые стадии удалось выполнить лишь путём увеличения численности исследователей до 8-10, а также за счёт использования больших величин шага на шкале концентраций.

В итоге выполнения этого первого этапа исследования было найдено, что отношение различимых концентраций приблизительно постоянно в интервале от 0,50 до 30 мг/л по оксиду фосфора V, что отвечает практическим целям нашей разработки, так как верхний предел концентраций фосфат-иона в почвах близок к 50 мг/л, то есть к содержанию в тепличных образцах

почв под культурами с высокой потребностью в усвояемом фосфате [2] (подразумевается применение стандартной водной вытяжки [3]).

Но оставался неясным вопрос об оптимальной величине самого шага. Причиной являлись большие расхождения в индивидуальных оценках этой величины и тот объяснённый выше факт, что при отсутствии изменения цвета он может быть только существенно больше, чем шаг в случае визуального экспресс-анализа нитрат-иона, где он составляет величину $1,19$ (корень 4-й степени из 2).

По этим причинам было принято решение провести массовое испытание следующей шкалы концентраций: 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10; 20; 30 мг/л по оксиду фосфора V. При этом объективную оценку свойств градуировочной шкалы могло дать только привлечение большого числа «наивных» наблюдателей, то есть студентов академии. Результаты этого исследования представлены в корреляционной табл. 1.

Табл. 1 с очевидностью свидетельствует, что у использованной на первом этапе градуировочной шкалы нет требуемых свойств. Числа попадания оценок в графы с положительными и

отрицательными номерами шага распределяются асимметрично, хотя увеличение номера шага и в левой и в правой частях эмпирических распределений для каждой концентрации не имеет значимых отклонений от монотонного хода с ростом номера шага. Для 5 концентраций центры тяжести гистограмм распределения оценок смещены вправо, а для 2 — влево от верного значения с номером шага 0. Суммирование данных по всем концентрациям также дало асимметричную гистограмму со смещением центра тяжести вправо (в сторону положительных номеров шага).

Поскольку ширина шага была выбрана большой и каждый шаг означал изменение концентрации почти всегда в два раза, наличие сдвигов разного знака и общий сдвиг вправо привели к выводу, что шкалу необходимо перестроить так, чтобы устранить асимметрию распределения оценок и добиться симметричного их распределения по графам с равными номерами шага слева и справа от верной оценки (шаг «0») для каждой из концентраций. Целесообразно также было попытаться уменьшить ширину шага.

Главными препятствиями на пути к этим целям являлись незнание за-

Т а б л и ц а 1

Результаты экспериментальных исследований распределения погрешностей при визуальном определении концентраций фосфат-иона «наивными» наблюдателями с помощью первой шкалы. В графе «0» число точных определений, отрицательные и положительные номера шагов отвечают сдвигам в сторону меньшей и большей концентрации указанного ряда

Конц., мг/л	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4
0,5	-	-	-	-	26	52	21	3	3
1,0	-	-	-	14	42	34	22	1	-
2,5	-	-	6	24	42	18	10	2	-
5,0	-	-	4	12	38	35	9	1	-
10	-	3	17	40	43	11	1	-	-
20	-	3	11	22	52	20	1	-	-
30	-	-	3	9	47	44	-	-	-

кона распределения погрешностей и неопределённость природы аргумента «х» функции распределения погрешностей $P(x)$. Чтобы принять ту или иную гипотезу о законе распределения погрешностей была построена гистограмма, на оси абсцисс которой откладывали номер шага, а по оси ординат — нормированную по числу измерений сумму чисел отклонений по всем концентрациям табл. 1. Эта гистограмма показана на рис. 1.

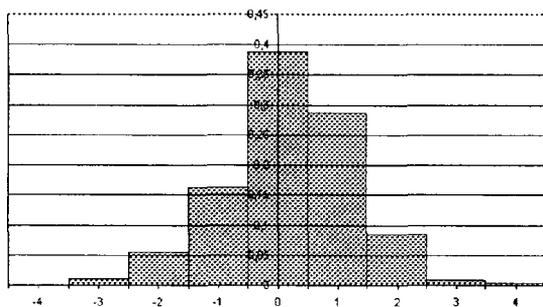


Рис. 1. Гистограмма графического распределения погрешностей при использовании «наивными» наблюдателями первой цветовой шкалы. Ось абсцисс — номер шага, ординат — процент попадания

Нетрудно видеть, что она близка к нормальному распределению и, таким образом, номер шага можно считать в первом приближении пропорциональным логарифму аргумента «х» или, что то же самое, логарифму концентрации фосфат-иона в градуировочных растворах.

В рамках гипотезы о логнормальном распределении мы осуществили коррекцию положения центра тяжести гистограммы. Его положение было найдено как среднее арифметическое средних точек шагов (-1) и (+1): $x(\text{центр}) = 0,5 \times (-0,99 + 1,32) = 0,16$. Поскольку экспериментальная гистограмма близка к логнормальному распределению, был сделан вывод о приемлемости этой гипотезы для дальнейшего изучения функции $4^{(\log C)}$.

На основании полученных результатов было предпринято расширенное изучение функции распределения погрешностей с откорректированной шкалой абсцисс. Это также проводившееся с привлечением наивных наблюдателей- студентов исследование имело следующие отличия от прокомментированной первой стадии.

1. Сглаженная градуировочная цветная шкала получила смещённую вправо разметку концентраций на 0,16 в единицах десятичных логарифмов концентраций ($0,16 \lg C$) с тем, чтобы избежать систематического завышения концентраций наблюдателями.

2. Был установлен вдвое меньший шаг, равный $0,1505 = 0,51g2$, с тем, чтобы попытаться повысить дифференцирующую способность способа и снизить его погрешность. Соответственно было увеличено число окрашенных бумажных полос.

3. Диапазон измеряемых концентраций был расширен в сторону их высоких значений, чтобы попытаться увеличить область возможных применений способа.

Результаты, полученные с помощью более чем 200 студентов двух первых курсов обучения, представлены в корреляционной табл. 2.

Анализ данных этой таблицы показывает, что коррекция, описанная выше, дала положительные результаты; это выражается в работоспособности полученной цветной шкалы.

Прежде всего таблица показывает, что рабочий интервал в первом массовом исследовании был найден почти точно. Его верхнюю границу во втором исследовании удалось поднять лишь в 2 раза, что при логарифмической шкале абсцисс не очень много. Выше концентрации 61,7 мг на 1 л появляется сильно выраженная асимметрия. Заметная асимметрия проявляется и при условной нулевой концентрации. Таким образом, рабочий интервал шкалы ра-

Результаты экспериментальных исследований распределения погрешностей при визуальном определении концентраций фосфат-иона «наивными» наблюдателями по исправленной шкале. Каждая единица шага соответствует изменению концентрации в $1,41 (\sqrt{2})$. Отрицательные шаги свидетельствуют о занижении концентрации, а положительные — о завышении

-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
1	1	4	8	20	50	17	7	3	3	1
1	4	3	4	14	51	17	10	4	6	3
1	2	8	10	15	43	17	9	5	2	-
-	4	4	11	14	48	15	4	9	2	1
1	5	4	10	12	54	14	10	4	6	1
2	-	4	10	14	43	12	4	8	-	2
1	-	8	6	13	51	14	9	6	-	2
1	4	6	8	14	49	13	10	6	1	-
-	3	4	6	12	54	12	6	8	-	2
1	-	4	10	13	42	12	8	5	-	2
1	4	-	5	14	53	12	4	6	-	1
1	3	-	6	12	43	11	9	4	2	-
3	4	3	9	14	42	15	13	4	8	2
1	-	3	7	14	45	12	4	9	4	1
1	-	4	7	12	50	13	6	6	-	2

зумно определить как (0,5; 61,7) и дальнейшее рассмотрение и обработку ограничить только им.

Далее эта шкала вообще не обладает асимметрией в статистическом смысле. Число определений, попавших правее точных концентраций (шаг 0), лишь на 14 больше, чем число попаданий левее точных при общем их числе 1611, что менее 1%.

Наконец, оказалось оправданным применение уменьшенного вдвое шага. Доля точных определений, шаг 0, составила 45%, а в интервалы ± 1 , ± 2 и ± 3 укладываются соответственно 70, 85 и 94% определений.

Однако вместе с общим положительным итогом исследования исправленной шкалы были выявлены её специфические свойства. Против ожиданий оказалось, что распределение погрешностей не соответствует простому лог-нормальному закону. Как видно из табл. 2- и рис. 2, удовлетворительно описать экспериментальную кривую распределения погрешностей удалось лишь в

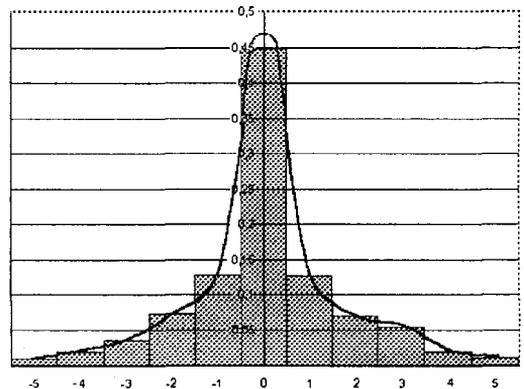


Рис. 2. Кривая распределения погрешностей. Гистограмма — экспериментальные результаты. Аппроксимирующая кривая построена по уравнению (1)

предположении полимодального лог-нормального распределения (рис. 3).

Эта полимодальная функция имеет следующий общий вид:

$$\Psi\{x\} = 0,45\Psi\{3x/\sigma\} + 1,8\Psi\{0,7x/\sigma\} + 0,1\Psi\{0,8(1,8-x)/\sigma\} + 0,1\Psi\{2,7(3+x)/\sigma\}, \quad (1)$$

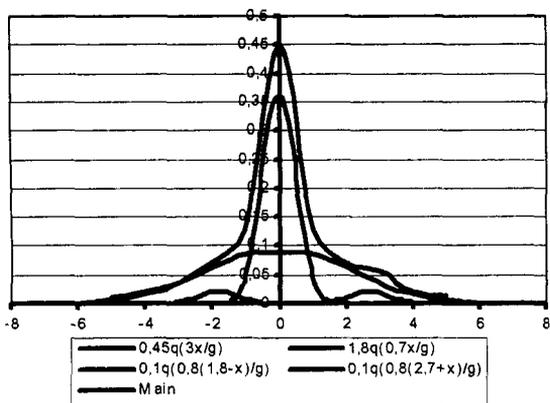


Рис. 3. Разложение суммарной аппроксимирующей кривой на слагаемые правой части уравнения (1)

где $x = \lg C$, $\sigma = 0,5 \lg 2 = 0,1505$, а функции Ψ — суть стандартные функции нормального распределения погрешностей

$$\Psi(t) = 2 / (2\pi) \text{Exp}(-t/2) dt. \quad (2)$$

Первое слагаемое правой части уравнения (1) вносит основной вклад вблизи нуля, то есть при малых значениях аргумента x , а второе — при больших. Первое слагаемое обуславливает приподнятость функции распределения вблизи нуля. Оно и является причиной того, что экспериментальная кривая лучше соответствует задаче точного визуального определения концентраций, чем это следует из простого логнормального закона. Третье и четвертое слагаемые свидетельствуют о наличии существ-

венного рассеяния визуальных тест-определений на левом и правом краях основного массива тестов. Вероятно, присутствие этих слагаемых является свидетельством недостаточной ответственности части наблюдателей, но вряд ли они говорят об отсутствии у них способности различать оттенки. Аналогично первое слагаемое, по-видимому, указывает на присутствие среди наблюдателей ответственных людей с высокой способностью различать оттенки синих и голубых тонов.

Выраженные предположения о причинах полимодального характера рассеяния неточных определений нельзя считать сколько-нибудь доказательными. Это скорее постановка вопросов. Их решение требует дополнительных исследований, сопряженных с необходимостью, предварительного обследования зрения наблюдателей и с выявлением желающих участвовать в этой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Геллебранд В. Ф., Лендель Г. Э. и др.** Практическое руководство по неорганическому анализу. ГНТИХЛ, 1967. — 2. **Князев Д. А., Иванов В. М. и др.** Капельно-таблетный способ экспресс-титрования нитратов. Аналитические характеристики. — Изв. ТСХА, вып. 2, 2003. — 3. Химическая энциклопедия. Изд-во «Большая Российская энциклопедия», 1998, т. 5, с. 305-306.

**Статья поступила
17 февраля 2003 г.**

SUMMARY

Methods for constructing and correcting graduative scales for visual half-quantitative express-analysis are proposed. The methods were worked out and approved on the example of monochromatic (blue) scale for visual drop-tablet definition of phosphate-ion. The methods have two stages.