МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.Н. КАРАЗИНА

КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ МЕТРОЛОГИИ

Зависимость точности визуального тест-определения нитрит-иона на основе пенополиуретана от способа построения цветовой шкалы

ХАРЬКОВ 2009

АННОТАЦИЯ

Курсовая работа содержит 2 раздела, 32 страницы, 4 таблицы, 2 рисунка, 21 библиографическую ссылку.

Цель работы: оценить точность визуального тест-определения нитрит-иона на основе пенополиуретана в зависимости от концентрационного шага построения цветовой шкалы сравнения, а также от условий наблюдения элементов этой шкалы.

В работе уточнены условия хемосорбционного определения нитрит-иона на основе пенополиуретана, проведена надёжная оценка предела определения нитрит-иона; оценена точность такого определения для цветовых шкал с различным шагом и её зависимость от выбора фона, на котором сравнивались элементы этих шкал.

Ключевые слова: нитрит-ион, тест-метод, пенополиуретан, хемосорбция, предел определения, цветометрия, шкала сравнения, шаг шкалы, общее цветовое различие.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Литературный обзор

1.1 Обзор методов качественного и количественного определения нитрит-ионов

1.1.1 Качественное обнаружение нитрит-ионов

1.1.2 Гравиметрические методы определения нитрит-ионов

1.1.3 Титриметрические методы определения нитрит-ионов

1.1.4 Электрохимические методы определения нитрит-ионов

1.1.4.1 Вольтамперометрия

1.1.4.2 Потенциометрическое титрование

1.1.4.3 Кулонометрическое титрование

1.1.5 Спектрофотометрическое определение нитрит-ионов

1.1.5.1 Образование азокрасителей

1.1.5.2 Образование солей диазония

1.1.5.3 Образование нитрозосоединений, окрашенных и флуоресцирующих комплексных соединений

1.1.6 Кинетические методы определения нитрит-ионов

1.2 Тест-методы определения нитрит-ионов

1.2.1 Общая характеристика тест-методов химического анализа

1.2.2 Пенополиуретаны и их свойства

1.2.3 Применение пенополиуретанов как сорбентов для тест-определения нитрит-ионов

1.2.4 Метрологические характеристики тест-методов

1.2.4.1 Погрешность тест-определений

1.2.4.2 Нижняя граница диапазона определяемых содержаний (сн), или предел определения

1.2.4.3 Предел обнаружения

1.3 Применение метода цветометрии (колориметрии) в тест-определениях

1.3.1 Общая характеристика метода

1.3.2 Построение цветовых шкал

2 Экспериментальная часть

2.1 Реактивы и оборудование

2.2 Методики эксперимента

2.2.1 Методика подготовки ППУ для определения NO2

2.2.2 Методика приготовления стандартных шкал для визуального определения нитрит-иона

2.2.3 Методика определения нижней границы диапазона определяемых содержаний (сн) для тестового хемосорбционного определения NO2

2.2.4 Методика построения градуировочного графика для определения NO2- с применением метода спектроскопии диффузного отражения

2.2.5 Методика оценки точности визуального тест-определения NO2- для разных шкал

2.3 Результаты эксперимента

2.3.1 Результаты оценки предела определения для тестового хемосорбционного определения нитрит-иона

2.3.2 Результаты построения градуировочного графика для определения NO2

2.3.3 Результаты оценки точности визуального тест-определения NO2- для разных шкал

2.4 Техника безопасности

Выводы

Список литературы

ВВЕДЕНИЕ

Определение микроколичеств нитрит-ионов в водах, почвах и пищевых продуктах относится к числу важных задач в связи с широким и зачастую неумеренным применением в качестве удобрений нитратов, продуктом неполного восстановления которых являются нитриты.

Для определения нитрит-ионов чаще всего используют различные спектрофотометрические методики, основанные на образовании окрашенных азосоединений. Эти методики имеют хорошие метрологические характеристики, однако для анализа окрашенных и мутных растворов требуется трудоёмкая пробоподготовка. Кроме того, реагенты, используемые для проведения реакций диазотирования и азосочетания, часто нестабильны и канцерогенны.

В последние годы интенсивно развиваются сорбционно-спектроскопические методы анализа, основанные на сочетании сорбционного концентрирования соединений на пенополиуретанах (ППУ) с последующим их определением непосредственно в фазе сорбента с помощью спектроскопии диффузного отражения.

Нитрит-ионы, взаимодействуя с ППУ в солянокислом водном растворе, образуют окрашенные диазотированные пенополиуретаны. Это даёт возможность применять для определения нитрит-ионов спектроскопию диффузного отражения или тест-методы.

Как известно, многие тест-методы базируются на визуальном наблюдении изменений цвета в результате применения хромогенных реагентов; часто проводится сравнение со стандартной шкалой окрасок. Однако возможности человеческого глаза ограничены; кроме того, существенен субъективный фактор человеческого зрения. С этим связаны трудности создания объективных метрологических характеристик визуальных тест-методов. Выход можно искать не только на пути использования сложных аналитических приборов, но и на пути привлечения другой методологии, а именно цветометрии.

Применение цветометрии позволяет создать равноконтрастную стандартную цветовую шкалу, интенсивность окраски элементов которой будет хорошо различима для человеческого глаза. Это, в свою очередь, позволит повысить точность тестовых хемосорбционных определений.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Обзор методов качественного и количественного определения нитрит-ионов

1.1.1 Качественное обнаружение нитрит-ионов [1, с. 33]

Кислоты разлагают все нитриты с образованием газообразного NO2, окрашенного в бурый цвет.

Иодид калия в присутствии H2SO4 окисляется нитритами до свободного J2 (так же действуют и другие окислители: MnO4-, CrO42-, AsO43-).

Уксуснокислый раствор бензидина в присутствии ионов NO2- образует желтоокрашенное соединение. Сульфаниловая кислота и 1-нафтиламин (реактив Грисса-Илосвая) в уксуснокислой среде образуют с нитрит-ионами окрашенный азокраситель. Предложена микрокристаллоскопическая реакция для обнаружения нитрит-ионов: крупинку исследуемого вещества вносят в каплю раствара, содержащего ацетат калия, свинца и меди (ІІ) и подкисленного CH3COOH. Выделяются черные кристаллы K2Pb[Cu(NO2)6]. Этим способом удается открыть до 0,75 мг/мл NO2-. Предельное разбавление 1 : 1500. Присутствие ионов NO3- не мешает реакции. Реакция образования K3[Co(NO2)6]. При смешивании испытуемого раствора с растварами Co(NO3)2, разбавленной уксусной кислоты и KCl в присутствии NO2- появляется желтый кристаллический осадок. Перманганат калия обесцвечивается в кислой среде при нагревании в присутствии нитрит-ионов в результате восстановления марганца до Mn2+.

о-Аминоанилид бензолсульфоновой кислоты (сернокислый раствор) в кислой среде осаждает ионы NO2-.

1.1.2 Гравиметрические методы определения нитрит-ионов

Для количественного определения нитрит-ионов гравиметрические методы имеют меньшее значение по сравнению с другими методами определения. Азотистая кислота образует с 2,4-диамино-6-оксипиримидином труднорастворимое в воде нитросоединение. Но точных гравиметррических методов на основе этой реакции не разработано.

Косвенные гравиметрические методы основаны на весовом определении продуктов реакций, протекающих количественно с нитритами. Такой реакцией может быть взаимодействие бромата серебра с азотистой кислотой; после проведения этой реакции образующийся в результате восстановления бромид серебра может быть взвешен.

Косвенное определение нитрит-ионов осаждением в виде галогенида серебра основано на реакции:

3HNO2 + AgBrO3 = 3HNO3 +AgBr.

Подкисленная уксусной кислотой проба, содержащая нитриты, обрабатывается горячим раствором бромата серебра и получающийся бромид серебра взвешивается.

Параллельные определения выполняются с воспроизводимостью в пределах + 0,1%. Галогениды реагируют подобным образом. Их содержание должно быть определено отдельно и вычтено. [1, с. 52]

Можно обрабатывать нитритный раствор амидосульфоновой кислотой и образующуюся при этом серную кислоту осаждать в виде сульфата бария или определять взвешиванием возникшую потерю в весе. [2] Для анализа образцов простого состава с содержанием определяемого компонента более 1% относительная ошибка гравиметрического определения составляет примерно 0.1 - 1%, с содержанием определяемого компонента 0,1-1% - порядка 5%, для содержаний ниже 0,1% метод фактически непригоден. [3]

1.1.3 Титриметрические методы определения нитрит-ионов

При определении содержания нитритов методы окислительно-восстановительного титрования могут быть основаны как на окислении нитрита сильнодействующим агентом, так и на восстановлении его до ряда продуктов в зависимости от природы восстановителя. Правда, восстановление нитрита в аналитической практике используется редко.

Окисление гипохлоритом кальция применяется для косвенного определения нитритов. Прямое титрование растворов нитритов затруднено из-за малой скорости реакции. Рекомендуемый метод заключается в окислении нитрит-ионов раствором гипохлорита, прибавлении избытка раствора Na3AsO3 и титровании последнего раствором NaOCl в присутствии бромтимолового синего как индикатора до зеленовато-желтого окрашивания.

Ошибка определения NO2- меньше 0,2%. [1, с. 58]

Окисление броматом калия проводят в среде HCl без добавления бромида. Избыток раствора бромата обрабатывают иодидом калия и титруют раствором тиосульфата до КТТ по крахмалу.

Можно обработать раствор, содержащий нитрит, бромом (в извытке) в присутствии пиридина, который ускоряет реакцию. После выдерживания раствора следует добавить иодид калия и оттитровать образовавшийся иод тиосульфатом. [1, с. 67]

Окисление перманганатом проводится только в кислом растворе. Прямое титрование приводит к неудовлетворительному результату. Поэтому рекомендуется обработка нейтрального или щелочного раствора нитрита избытком перманганата, подкисление полученного раствора и последующее иодометрическое титрование.

Другой косвенный метод определения нитрита титрованием перманганатом включает нагревание раствора (1-5 моль/л по HNO3) с избытком KМnO4 и обратное титрование раствором KNO2.

Для прямого и косвенного оксидиметрического определения нитрита применяют титрование раствором перекиси водорода. Полученные этим методом результаты хорошо согласуются с данными иодометрического определения NO2-.

Количественные результаты могут быть получены обработкой раствора нитритов раствором сульфата церия в кислой среде и последующим обратным титрованием избытка последнего стандартным раствором оксалата натрия.

Нитрит можно количественно оттитровать раствором тетраацетата свинца (IV), который получают растворением Pb3O4 (красный свинец) в ледяной уксусной кислоте при умеренной температуре. Прямое титрование проводится в 1М растворе NaCl по реакции:

NO2- + Pb4+ +H2O = NO3- + Pb2+ +2H+.

Титрование феррицианидом проводится в нейтральном растворе:

NO2- +2Fe(CN)63- +H2O = NO3- +2Fe(CN)64- +2H+.

Полученный по реакции ферроцианид титруется стандартным раствором сульфата церия.

Тиомеркуриметрическое определение - чувствительный метод определения нитритов. Установлено, что реакция между NO2- и HSCH2COOH протекает довольно быстро и количественно с образованием ONSCH2COOH – достаточно прочного соединения в кислых и не слишком щелочных растворах. Это дает возможность определить NO2- титрованием раствором о-оксимеркуриобензоата. При определении 0,45-28 мг/мл NaNO2 полученные результаты хорошо совпадают с данными, найденными перманганатометрическим методом. Определению NO2- этим методом не мешает присутствие многих органических веществ, реагирующих с KМnO4.

Восстановление солями титана (III). При использовании раствора титана (III) в качестве восстановителя необходимо соблюдать особенно тщательно условия его хранения, и тогда можно быстро получить надёжные результаты при титровании нитрит-ионов:

NO2- + 6Ti (III) + 4H2O = NH3 + 6TiO2+ + 5H+.

Нитрит восстанавливается количественно, а избыток хлорида титана определяется обратным титрованием стандартным ратвором Fe(III) c роданидом в качестве внутреннего индикатора.

Восстановление гидразином. Метод заключается в добавлении раствора нитрита к избытку сульфата гидразина в разбавленной H2SO4 и последующем обратном титровании избытка гидразина стандартным раствором иода. Лучшие результаты были получены при потенциометрическом титровании гидразина раствором нитрита натрия.

Восстановление гидроксиламином. Избыток стандартного раствора гидрохлорида гидроксиламина смешивают с анализируемым раствором. При этом происходит восстаноиление нитрита до окиси азота и азота:

2NO2- + 2NH2OH + 2Н+ = 2NO + N2 +4H2O.

Избыток гидроксиламина определяют обратным титрованием стандартным раствором гидроокиси натрия со смешанным индикатором – метиленовым голубым и фениловым красным (в спирте). [4]

Погрешность титриметрических методов определения составляет ~0.5%. Эти методы позволяют определить ионы NO2- с концентрацией в пределах 0.01-0.5 моль/л (0.46-23 г/л). [3]

1.1.4 Электрохимические методы определения нитрит-ионов

1.1.4.1 Вольтамперометрия

Нитрит-ионы можно определять в присутствии нитрат-ионов вольтамперометрически с применением платинового электрода для концентраций NO2- в пределах 10-6-10-3 моль/л при рН 0 – 8. При рН 3,5 - 8 потенциал полуволны не зависит от рН, причем на электродах протекает реакция NO2- = NO2+ e ; при рН 0 - 3 протекает реакция HNO2 = NO2+H++e .

В случае окисления нитрит-иона на вращающемся микродисковом Pt-аноде высота волны пропорциональна концентрации ионов и реакция необратима. Описан модифицированный метод полярографического определения нитрита в присутствии восстановленной формы аскорбината на фоне, содержащем комплекс Cr3+ с глицерином, при рН 6,0-7,0. Определяется концентрация NO2- до 20 ppm.

Достаточно быстрый (10 мин) и точный (ошибка порядка 1%) косвенный полярографический метод определения нитрита основан на восстановлении 4-нитрозо-2,6-ксиленола, образующегося при реакции NO2- с 2,6-ксиленолом в смеси (5:4:1) H2SO4 с водой и уксусной кислотой. Предельный ток, измеряемый при -0,15в, пропорционален концентрации нитрит-ионов в интервале 0 – 14 мкг/мл. 100-кратный избыток NO3- опрелелению NO2- не мешает. [5]

Определение нитрит-иона основано на измерении тока окисления NO2- при использовании различных окислителей (сулфаминовой кислоты, перманганата калия, хлорамина Т и др.), а также на использовании вращающегося платинового электрода, на применении поляризуемого Рt- микроэлектрода и Ag/AgCl-электрода для чёткого определения точки эквивалентности. Пределы определяемых концентраций нитрит-ионов составляют 10-5-10-2 моль/л. Ошибка определения в интервале 10-2-10-3 моль/л составляет в среднем 1%; при концентрации NO2- 10-4-10-5 моль/л она возрастает до 2-3%. Ионы NO3- не мешают определению. [4]

1.1.4.2 Потенциометрическое титрование [6]

Нитриты можно определять ацидиметрически, используя титрование в неводных растворителях. Достаточно хорошая воспроизводимость результатов была достигнута при титровании нитрита в смеси этиленгликоля и пропанола (или хлороформа). Титрантом являлся раствор 0,1 моль/л хлорной кислоты в той же смеси. КТТ устанавливали визуально (с внутренним индикатором тимоловым голубым) или потенциометрически со стеклянным и каломельным электродами. С теми же электродами нитрит-ионы могут быть определены (и в присутствии нитратов) потенциометрическим титрованием гидроокисью тетрабутиламмония в бензолметаноловой смеси (10:1). Точность определения +0.5%.

Разработаны методы определения нитратов, нитритов и их смесей титрованием в неводных растворах. Эти методы основаны на различном поведении нитрат- и нитрит-ионов при титровании в неводных средах. Определение NO2- основано на прямом потенциометрическом титровании в среде метанола (или смеси метанола с ацетоном) неводными растворами кислот, в частности метаноловым или метилэтилкетоновым раствором HСlO4. Точность определения +10%.

1.1.4.3 Кулонометрическое титрование

Разработаны условия кулонометрического титрования нитрит-ионов с помощью электрогенерированного брома. Рабочий электрод – Pt-пластинка с поверхностью около 8 см2; противоэлектрод – Pt-спираль – отделён от исследуемого раствора перегородкой из пористого стекла.

Микроколичества нитрит-ионов определяют кулонометрически посредством окисления NO2- избытком электролитически генерированного Mn3+ и обратного кулонометрического титрования последнего электролитически генерированным Fe2+. Генерирование проводят на платиновом или угольном электроде. Кислород предварительно удаляют из раствора продуванием инертного газа. При определении 0,3 – 65 мкг/мл NO2- стандартное отклонение равно 0,2 – 1,6%. [1, с. 80]

Нитрит-ион определяется высокочастотным титрованием в среде 30% этанола 0,1М раствором HCl. КТТ измеряется при 130 Мгц и соответствует образованию неионизованной азотистой кислоты. На точность определения 10-50 мг/мл нитрит-иона (около 2%) не влияет присутствие пятикратного избытка нитрата. [4]

1.1.5 Спектрофотометрическое определение нитрит-ионов

Чаще всего для определения нитрит-ионов используют методики, основанные на образовании азокрасителей. Нитрит реагирует с первичными ароматическими аминами в кислом растворе с образованием промежуточной диазониевой соли, которая после обработки соединением, содержащим аминогруппу или гидроксил-ион, образует соответствующий азокраситель, пригодный как для визуального, так и для фотометрического определения.

Кроме того, для фотометрического определения нитритов используется реакции образования солей диазония, нитрозосоединений, комплексных соединений, ионных ассоциатов с красителями. [7]

1.1.5.1 Образование азокрасителей [1, с. 93]

Образование промежуточной соли диазония при взаимодействии нитрита с сульфаниловой кислотой происходит по реакции:



Для сочетания с образовавшейся солью диазония с целью получения азокрасителя используются многие первичные ароматические амины, наиболее часто – 1-нафтиламин:



Образуется 1-(4-аминонафтилазо)-бензол-4-сульфоновая кислота – краситель красного цвета. Реакция весьма специфична и чувствительна, позволяет обнаружить 3 мкг/л NO2-. Условия проведения этих реакций: диазотирование должно проводится в сильнокислых растворах на холоду, сочетание должно быть проведено только после того, как полностью закончится диазотирование и при возможно более низкой кислотности. Это должно быть учтено при подготовке реактивов (сульфаниловой кислоты и 1-нафтиламина). Точное установление рН для реакции сочетания достигается использованием раствора ацетата натрия. Оптическую плотность образовавшегося красителя измеряют при 520 нм в кювете с толщиной слоя 1см.

1.1.5.2 Образование солей диазония [4]

Растворы солей диазония, образующихся в методе с сульфаниловой кислотой, чрезвычайно сильно поглощают в УФ-области, что используется для определения нитрита. Измерения проводятся при 270 нм в 1-сантиметровой кювете. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций 0,2-3,2 мг/мл NO2-.

Соли диазония, образовавшиеся из фенилендиамина и многих его производных, были использованы для определения нитритов. Чувствительность при этом в 3-4 раза больше, чем с солями, образованными из сульфаниловой кислоты. Особенно пригоден хлор-п-фенилендиамин, так как он дает хорошо воспроизводимые результаты и стабилен во времени.

1.1.5.3 Образование нитрозосоединений, окрашенных и флуоресцирующих комплексных соединений [4]

Для фотометрического определения нитритов используется реакция с N,N-диметиланилином, в результате которой образуется нитрозосоединение желтого цвета (п-нитрозо-N,N-диметиланилин):



Метод позволяет определить до 1 ppm NO2-.

Реакция с 2,6-ксиленолом. В растворах с оптимальной кислотностью (серная кислота-вода-уксусная кислота 5:4:1 ) при реакции 2,6-ксиленола с HNO2 образуется 4-нитрозо-2,6-ксиленол, светопоглощение которого при 307нм пропорционально концентрации NO2- в диапазоне 0-10 мкг\мл. Мешают галогениды и их необходимо удалить осаждением раствором Ag2SO4.

Реакция с тиогликолевой кислотой. При взаимодействии нитрита с тиогликолевой кислотой в слабокислой среде образуется нитрозотиогликолевая кислота.

Это нитрозосоединение используется для колориметрического определения NO2- в интервале концентраций 10-100 мг\л. Мешают ионы Fe(II) (при соотношении Fe:NO2- > 50), Co(II), MnO4-, WO42-.

Реакция с бруцином. Разработан быстрый колориметрический метод с использованием бруцина в качестве хромофорного реагента в растворе серной кислоты.

Ионы NO2- дают окрашенные соединения в более разбавленной кислоте, чем ионы NO3- ( 1:5 и 1:1 соответственно).

На этой основе разработан метод фотометрического определения NO2- в щелочных растворах.

Реакция с риванолом. Нитрит-ионы образуют интенсивную окраску при реакциях с риванолом (лактатом 2-этокси-6,9-диаминоакридина) в 1,8М НСl. Соответствие с законом Бера наблюдается при 515 нм для диапазона концентраций 0,2-1,2 мкг/мл NO2-. Не мешают ионы NO3-, BO33-. Реакция с тиомочевиной. При реакции азотистой кислоты с тиомочевиной образуется роданистоводородная кислота, которая при взаимодействии с введенным Fe(III) дает окрашенный к комплекс. Метод применяют для определения 2-12 мкг/мл NO2-. Хотя этот метод менее чувствителен, чем классический метод Грисса с сульфаниловой кислотой, но простота методики является его преимуществом. Реакция с 2,3-диаминонафталином. Этот реагент использован для спектрофотометрического и флуориметрического определения нитрит-иона. Определению мешают Sn(II), Se, Al, Bi, Cr(III), Ca, Ni, Fe. Ионы NH4+, NO3- не мешают. Чувствительность спектрофотометрического определения равна 1 мкг\мл, флуориметрического - 0,0065 мкг\мл. В качестве аналитических реагентов для фотометрического определения нитрит-ионов используют некоторые красители, например, бриллиантовый зеленый и кристаллический фиолетовый. Этим методом определяют 5.10-5 моль/л NO2- (2.3 мг/л). Реакцию с сульфидом железа(II) используют для количественного определения нитрита. Чувствительность реакции 2,5 мкг\мл. Методики спектрофотометрического определения нитрит-ионов имеют хорошие метрологические характеристики, однако для анализа окрашенных и мутных растворов требуется трудоёмкая пробоподготовка. Кроме того, реагенты, используемые для проведения реакций диазотирования и азосочетания, часто нестабильны (сульфаниловая кислота) и канцерогенны (1-нафтиламин, N,N-диметиланилин).

1.1.6 Кинетические методы определения нитрит-ионов

Кинетический метод основан на окислении комплексоната марганца(II) до комплексоната марганца(III) посредством H2O2, катализируемом нитритом. Метод позволяет определить 1.10-5 г/л NO2- с ошибкой +10% и 3.10-7 г/л с ошибкой +20%. [1, с. 114]

1.2 Тест-методы

Тест-методы определения нитрит-ионов

1.2.1 Общая характеристика тест-методов химического анализа

На протяжении столетий химический анализ осуществлялся в лабораториях. Это было связано с необходимостью использования специальной химической посуды и оборудования, а также не всегда безвредных химических веществ, что требовало как минимум хорошей вентиляции, длительных и трудоёмких операций по разделению сложных смесей веществ. В значительной мере эти факторы действуют и в настоящее время, а потому миллионы химических анализов проводятся в условиях аналитических лабораторий, причём не только химических, но и физических, и биологических. В последнее время химический анализ перемещается из лабораторий в места, где находится анализируемый объект. Это одна из важных тенденций развития аналитической химии.

Потребности во внелабораторном анализе огромны. Анализ «на месте» имеет много достоинств. Экономятся время и средства на доставку проб в лабораторию и на сам, более дорогой, лабораторный анализ.

Есть группа средств, решающих задачу самого массового контроля вне лаборатории. Речь идёт о тест-методах анализа и соответствующих средствах для него.

Тест-методы - это экспрессные, простые и относительно дешёвые приёмы обнаружения и определения веществ, не требующие существенной подготовки пробы, сложных стационарных приборов, лабораторного оборудования (и вообще условий лаборатории), а главное – квалифицированного персонала.

По принципу действия тест-методы условно можно разделить на: химические, биохимические и биологические.

Основа химических тест-методов – аналитические реакции и реагенты, позволяющие визуально или с помощью портативного прибора наблюдать аналитический эффект. [8]

Чаще всего аналитическим сигналом в тест-методах служит появление или изменение окраски носителя, интенсивность окрашивания сорбента или длина окрашенной зоны индикаторной трубки. В основе возникновения аналитического сигнала лежат такие явления:

- светопоглощение;

- диффузное отражение;

- адсорбция;

- ионный обмен;

- экстракция;

- концентрирование;

- химические и ферментативные реакции.

Все эти явления тесно связаны друг с другом. Известно, что определению следовых количеств веществ, как правило, предшествуют стадии их экстракционного концентрирования или ионообменного разделения. Ионообменные материалы преимущественно используют для разделения веществ, а не для концентрирования, так как прежде чем анализировать поглощённые ионы, их необходимо элюировать, что влечёт за собой разбавление и, следовательно, потерю чувствительности. Лучшего результата можно достичь, измеряя аналитический сигнал определяемого элемента непосредственно на поверхности ионообменника или другого сорбента.

Между светопоглощением твёрдой фазы сорбента и концентрацией сорбированного на его поверхности вещества существует линейная зависимость. На этом явлении основан метод, получивший название твёрдофазной спектрофотометрии.

Для регистрации аналитического сигнала используют такие приёмы:

- визуальное сопоставление окраски раствора или сорбента со стандартной шкалой сравнения;

- «проявление» определяемого иона на сорбенте;

- измерение длины, площади, интенсивности окрашенной или обесцвеченной зон сорбента;

- измерение времени развития окраски. [9]

В настоящее время существует большой ассортимент сорбентов с иммобилизированными на их поверхности аналитичесними реагентами. Они обладают химической и механической устойчивостью, легко модифицируются и регенерируются. Такие сорбенты в наибольшей степени соответствуют требованиям, предъявляемым к визуальным тест-системам.

Тест-методы применяются для полуколичественного определения какого-то компонента – тогда нужна серия образцов сравнения, в которых тот же тест применяют к известным содержаниям этого компонента, или же печатная цветня шкала. С другой стороны, тест-метод можно использовать как предельную пробу, результатом которой является решение типа «есть - нет» относительно присутствия компонента, который определяют в пробе.

Тест-методы различаются по качеству и метрологическим характеристикам, в связи с чем и применяются для решения разных задач. Одна из них – скрининг, то есть оценка компонента с последующим более детальным обследованием, в том числе и в лаборатории.

В качестве сорбентов для тест-методов обычно используют:

- индикаторные бумаги и полосы;

- волокнистые наполненные материалы;

- кремнеземы и ксерогели;

- неорганические носители;

- вспененные полимеры – пенополиуретаны (ППУ). [8]

1.2.2 Пенополиуретаны и их свойства

Пенополиуретаны – пористые сорбенты с мембранной структурой, гидрофобная полимерная матрица которых содержит полимерные группы: уретановую, амидную, сложноэфирную, простую эфирную, мочевинную, концевую толуидиновую, что и позволяет использовать их для эффективной сорбции как неполярных,так и полярных молекул. [10]

ППУ представляет собой пластический материал, в котором часть твердой фазы заменена на газ в виде многочисленных пузырьков – ячеек, формирующих тем самым упорядоченную систему твердых квазисферических мембран. Особенности синтеза ППУ таковы, что в момент завершения реакции остаются изоцианатные (чаще всего толуиленизоцианатные) группы, которые легко гидролизуются под действием воды, в избытке находящейся в реакционной смеси, и превращаются в концевые толуидиновые группы. [11]

Пенополиуретаны являются довольно стабильными и инертными материалами. Они разлагаются при температуре, большей 1800С, растворяются только в концентрированных H2SO4 и HNO3, окисляются щелочным раствором KMnO4. Свойства ППУ на основе простых эфиров не изменяются при контакте с 8 моль/л HCl, 2 моль/л H2SO4 , ледяной CH3COOH, 2 моль/л NaOH, концентрированным водным раствором аммиака, а также органическими растворителями: предельными углеводородами, простыми и сложными эфирами, спиртами, кетонами и др. Пенополиуретаны на основе сложных эфиров менее устойчивы в кислых и щелочных средах, поскольку в большей степени подвержены гидролизу. И те, и другие ППУ растворяются в горячих растворах хлорида мышьяка (III). [12]

Нейтронно-активационный анализ пенополиуретанов показал, что в исследуемых полимерах основной примесью является олово, причём в пенах на основе сложных эфиров его значительно меньше (порядка 25 мкг/г), чем в ППУ на основе простых эфиров (порядка 1000 мкг/г). Относительно высокое содержание олова является результатом использования в процессе полимеризации в качестве катализатора олово-органических соединений. Помимо этого металла в ППУ обнаружены незначительные количества хлора, брома, йода, натрия, магния и ванадия соответственно порядка 100; 2,5; 3; 45; 0,3 и 0,05 мкг/г. Чистота пенополиуретанов сравнима, а по ряду металлов, главным образом, тяжёлых, выше распространённых в химическом анализе активного угля, хелатных фильтров, хелатных и ионообменных сорбентов. [13]

Концевые толуидиновые группы полиуретановых форм могут подвергаться диазотизации, азосвязыванию и другим реакциям, типичным для мономерных ароматических аминов. Эти реакции могут быть использованы в химическом анализе. [14]

1.2.3 Применение пенополиуретанов как сорбентов для тест-определения нитрит-ионов

Тест-определения на основе ППУ выполняются в трёх вариантах:

- первый основан на образовании окрашенного соединения в анализируемом растворе и последующей сорбции его немодифицированным ППУ;

- во втором варианте определяемый компонент образует окрашенное соединение с реагентом, предварительно введённым в фазу ППУ;

- хемосорбция процессов с участием ППУ. [11]

Хемосорбцией или химической адсорбцией называется такой тип адсорбции, при котором между поверхностью твёрдого тела и адсорбированными молекулами образуются химические связи.

Хемосорбционные процессы с участием ППУ были успешно использованы для тест-определения нитрит-ионов.

Было установлено, что аминогруппа, входящая в состав концевых групп пенополиуретанов, в солянокислой среде легко реагирует с водными растворами NaNO2, образуя окрашенный в жёлтый цвет полимерный катион диазония. Получение окрашенных соединений в матрице пенополиуретанов основано на химической реакции определяемого компонента с концевыми толуидиновыми группами ППУ. Полимерный хлорид диазония устойчив около часа при хранении твёрдых образцов на воздухе.

Взаимодействие концевых толуидиновых групп осуществляется в соответствии со схемой:

,



где: - полимерная цепь ППУ. [15]



1.2.4 Метрологические характеристики тест-методов

Тест-методы относятся к экспресным, доступным, достаточно дешевым методам анализа. Эти методы не требуют дорогостоящего оборудования и квалифицированного персонала. Регулируя рН растворов, вводя дополнительные реагенты, удаётся повысить селективность тестовых определений.

Разрабатывая методики тест-определений, авторы стараются добиться того, чтобы диапазон определяемых содержаний включал ПДК, то есть, чтобы сн (нижняя граница определяемых концентраций) не превышала ПДК. Проводя метрологическую аттестацию методик, необходимо оценивать максимальную погрешность и предел обнаружения определений. [8]

1.2.4.1 Погрешность тест-определений

Погрешность при визуальных оценках, несмотря на субъективный фактор, не больше погрешности инструментального определения с помощью минифотометра. Разумеется, это не относится к явным дальтоникам. [15]

Метод цветометрии дает возможность создать равноконтрастную колориметрическую шкалу, хорошо различаемую глазом человека. Он чувствует изменение окраски при цветовом различии 1.6%, поэтому ряд стандартов готовят в геометрической прогрессии. [16]

Если неизвестная концентрация компонента в пробе сх попадает между n и n+1 членами ряда, а в одном из случаев сх = (сn + сn+1) / 2, где n – номер образца в ряду стандартов, то в этом случае можно оценить максимальную относительную погрешность

Sr = + 100% (сn+1 - сn ) / (сn+1 + сn ) ,

которая в ряду геометрической прогрессии, где сn+1 = 2сn, составит примерно + 33 %, а в ряду геометрической прогрессии, где сn+1 = 3сn, она составит + 50 % (без учёта вклада в погрешность других факторов). Относительная погрешность + 30 % для с > сн и порядка + 100 % для с = сн являются характерными для визуального метода анализа. [17]

1.2.4.2 Нижняя граница диапазона определяемых содержаний (сн), или предел определения

Наименьшее значение определяемого содержания, ограничивающее область значений (диапазон) определяемых содержаний снизу, называется нижней границей или нижним пределом определяемых содержаний и обозначается сн. В практике анализа чистых веществ за нижнюю границу принимают то минимальное содержание, которое можно определить данным методом с относительным стандартным отклонением 0,33. Нижний предел вычисляется как утроенное стандартное отклонение результата определения при концентрации, близкой к предельной. [17]

1.2.4.3 Предел обнаружения

Важнейшей характеристикой любой методики в тест-методах анализа является зависимость вероятности положительного результата («искомый компонент») от его концентрации в пробе и связанный с ней предел обнаружения. Предел обнаружения по Кайзеру, принятый ИЮПАК для характеристики визуальных методов, неприемлем. При постепенном снижении концентрации неизбежно достигается область «ненадёжных» реакций. Протяжённость этой области и распределение вероятностей в ней характеризуют метрологические возможности метода.

Под пределом обнаружения понимают наименьшее содержание, при котором по данной методике можно обнаружить определяемый компонент с заданной вероятностью. За предел обнаружения принимают значение 3S или 6S, где S – стандартное отклонение колебаний контрольного («холостого») опыта. [18]

1.3 Применение метода цветометрии (колориметрии) в тест-определениях

1.3.1 Общая характеристика метода

Цветометрия - это наука о способах измерения цвета и его количественного выражения. Метод цветометрии, который заключается в расчёте цветовых характеристик анализируемого объекта на основе имеющихся спектральных параметров, позволяет как различить спектрально близкие вещества, так и получить дополнительные сведения о них.

Математическое описание цвета в цветометрии базируется на том, что любой цвет можно представить в виде смеси (суммы) определённых количеств трёх линейно независимых цветов. Как основные цвета, выбраны красный, зелёный и синий, т.е. три монохроматических излучения с длинами волн (λ) 700, 546.1 и 435.8 нм соответственно (табл.1).

Таблица 1. Границы основных цветов спектра [19]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| λ, нм | Спектральный цвет | Дополнительный цвет |
| 400-435 | фиолетовый | зеленовато- жёлтый |
| 435-480 | синий | жёлтый |
| 480-490 | зеленовато-синий | оранжевый |
| 490-500 | сине-зелёный | красный |
| 500-560 | зелёный | пурпурный |
| 560-580 | желтовато- зелёный | фиолетовый |
| 580-595 | жёлтый | синий |
| 595-605 | оранжевый | зеленовато-синий |
| 605-730 | красный | сине-зелёный |
| 730-760 | пурпурный | зелёный |

Удобной мерой количественной оценки цветового различия является общее цветовое расхождение (ΔΕ), значение которого для окрашенного твердофазного сорбента (напр., ППУ) может быть рассчитано по измеренным при разных длинах волн значениям диффузного отражения. Значение ΔΕ показывает, насколько остро человеческий глаз будет воспринимать отличие интенсивности данного цвета по сравнению с интенсивностью белого цвета. [16]

1.3.2 Построение цветовых шкал

Проблеме оптимизации построения цветовой шкалы сравнения для визуального колориметрического анализа уделяется постоянное внимание. Такую шкалу можно готовить так, чтобы концентрация определяемого элемента в последовательно расположенных пробах увеличивалась либо в соответствии с арифметической, либо в соответствии с геометрической прогрессией.

Коэффициент геометрической прогрессии чаще всего выбирается экспериментально и, как правило, минимальный коэффициент равен 2. На примере такого ряда (0);1;2;4;8;16;32;64 и т.д. видно, что если исследуемая проба имеет промежуточную между двумя соседними точками окраску (концентрацию) на шкале, то абсолютная погрешность результатов колориметрирования составляет (0,5);0,5;1,0;2,0;4,0;8,0;16,0 и т.д. единиц концентрации (Е.К.) Это соответствует относительной (по отношению к середине интервала) погрешности 33% (). Таким же образом можно рассчитать, что для шкалы с шагом «1.5» относительная погрешность составляет 20%, а для шкалы с шагом «3» - 50%.



Также для построения шкалы сравнения предлагалось применять рад Фибоначчи, в котором каждый последующий член равен сумме двух предыдущих: (0);1;2;3;5;8;13;21;34;55 и т.д. Можно видеть, что для начального участка этого ряда ((0);1…3) выполняется арифметическая прогрессия (где qарифм=1), но, начиная с 4-го члена (5…), прогрессия асимптотически приближается к геометрической с q=1,618. Использование этого ряда приводит к уменьшению абсолютной и относительной погрешностей анализа. Так для ряда Фибоначчи составляет (0,5);0,5;1,0;1,5;2,5;4,0;6,5;10,5 и т.д., а составляет (1);0,33;0,20;0,25;0,23;0,24;0,24 и т.д. Таким образом, относительная погрешность для этой шкалы равна 24%, т.е. ненамного больше, чем для шкалы с шагом «1.5».



Геометрическая прогрессия для колориметрической шкалы предпочтительнее арифметической. На самом же деле, в области малых концентраций правильнее было бы строить шкалу в арифметической прогрессии с малым ее шагом, т.к. геометрическая прогрессия делает интервалы между соседними начальными точками слишком большими. Напротив, для дальних членов шкалы разумнее было бы использовать геометрическую прогрессию, т.к. арифметическая в этом случае была бы незаметна. Именно таким условиям удовлетворяет предложенный авторами в качестве шкалы сравнения ряд Фибоначчи [21], и в данной цели его применение оправдано.

В.М. Иванов с сотр. [20] для построения твёрдофазных цветовых шкал ввёл критерий общего цветового различия ΔЕ = 10, оцениваемый инструментально. В других работах [21] обсуждается статистический подход для коррекции градуировочной шкалы, поскольку, как утверждают авторы, только совокупность достаточно большого числа реальных наблюдателей может дать адекватную оценку шага шкалы. Видно, что до сих пор нет единого критерия для оценки минимального шага цветовой шкалы. Кроме уточнения шага шкалы, в визуальной колориметрии важен правильный выбор условий наблюдения элементов шкалы.

Важно, чтобы наблюдение, по возможности, велось в рассеянном дневном свете или при искусственном освещении, имеющем цветовую температуру 6000 К. Важно также, чтобы каждый элемент колориметрической шкалы имел размер, занимающий поле с угловым размером 4 < α < 10 градусов [16].

На практике в визуальной колориметрии цвету фона, на котором сравниваются окрашенные пробы, не придают особого значения. Общепринятым является рассматривание окраски на белом фоне. Такой ахроматический фон универсален по отношению ко всем цветам, т.к. он практически полностью отражает световой поток. Авторы книги по цветометрии [16] утверждают, что глаз имеет способность адаптироваться к какому-нибудь произвольному цвету, при этом восприятие дополнительного цвета становится острее.

На практике трудно найти фон, соответствующий дополнительному цвету пробы [16]. Для этой цели можно использовать цветовой атлас или подбор цвета с помощью компьютера, используя цветовые координаты.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Реактивы и оборудование

В данной части работы были использованы следующие реактивы и оборудование:

- хлороводородная кислота, х.ч.;

- нитрит натрия, о.с.ч.;

- ацетон, ч.д.а.;

- мерная колба на 200 мл;

- мерная колба на 100 мл;

- мерные колбы на 25 мл;

- конические колбы на 100 мл;

- пипетка на 5 мл;

- пипетка на 10 мл;

- стеклянная палочка;

- металлический пробойник;

- механический вибросмеситель;

- спектроколориметр «Спектротон»;

- пенополиуретан, марка «2230».

Все растворы готовили на дистиллированной воде.

2.2 Методики эксперимента

2.2.1 Методика подготовки ППУ для определения NO2- [11, 15]

Используя металлический пробойник, приготовить из листа или полос ППУ таблетки высотой 5-10 мм, диаметром 16 мм, массой 0.03-0.06 г.

Для очистки от примесей приготовленные таблетки поместить в коническую колбу вместимостью 100 мл с пришлифованной пробкой и добавить 50-70 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 0.1 моль/л. Удалить из всех таблеток воздух, прижимая их с помощью стеклянной палочки к стенкам колбы. Колбу закрыть пробкой и встряхивать её на механическом вибросмесителе в течение 15 минут.

Таблетки промыть несколько раз дистиллированной водой до рН 5-6, затем ацетоном, высушить между листами фильтровальной бумаги и довести до воздушно-сухого состояния.

Повторить обработку таблеток раствором кислоты с молярной концентрацией 5 моль/л, встряхивая их в растворе кислоты в течение 30 минут. Промыть водой до рН 5-6, затем ацетоном и довести до воздушно-сухого состояния.

Таблетки хранить в закрытом, защищённом от света месте.

2.2.2 Методика приготовления стандартных шкал для визуального определения нитрит-иона

Приготовить 100 мл исходного раствора нитрита натрия с молярной концентрацией 0.01 моль/л (460 мг/л). Для этого взвесить на аналитических весах ~ 0.069 г соли, навеску количественно перенести в мерную колбу вместимостью 100 мл и довести до метки дистиллированной водой. Затем перенести пипеткой 2 мл этого раствора в мерную колбу на 200 мл и довести до метки дистиллированной водой. Полученный раствор с концентрацией NO2- 4.6 мг/л использовать как исходный.

Для приготовления стандартных шкал последовательно разбавлять исходный раствор в мерных колбах на 25 мл, добавляя в каждую колбу определённый объём исходного раствора, по 10 мл раствора хлороводородной кислоты с молярной концентрацией 3 моль/л и доводя до метки дистиллированной водой. Таким образом создаётся оптимальная для реакции диазотирования ППУ концентрация HCl (1.2 моль/л). Схема приготовления рабочих растворов NaNO2 для стандартных шкал, которые использовались в данной работе, приведена в табл. 2.1. Для каждой шкалы готовили также «холостой» раствор, не содержащий NO2-.

Таблица 2.1. Схема приготовления рабочих растворов NaNO2

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Шкала с шагом « 1,5 » | | Шкала с шагом « 2 » | | Шкала с шагом « 3 » | | Шкала с шагом «ряд Фибоначчи» | |
| V0(NO2-), мл | с(NO2-), мг/л | V0(NO2-), мл | с(NO2-), мг/л | V0(NO2-), мл | с(NO2-), мг/л | V0(NO2-), мл | с(NO2-), мг/л |
| 1 | 0.55 | 0.1 | 0.55 | 0.1 | 0.55 | 0.1 | 0.55 | 0.1 |
| 2 | 0.8 | 0.15 | 1.1 | 0.2 | 1.65 | 0.3 | 1.1 | 0.2 |
| 3 | 1.2 | 0.23 | 2.2 | 0.4 | 4.9 | 0.9 | 1.65 | 0.3 |
| 4 | 1.85 | 0.34 | 4.35 | 0.8 | 14.7 | 2.7 | 2.7 | 0.5 |
| 5 | 2.75 | 0.51 | 8.7 | 1.6 |  |  | 4.35 | 0.8 |
| 6 | 4.1 | 0.76 |  |  |  |  | 7.05 | 1.3 |
| 7 | 6.2 | 1.14 |  |  |  |  | 11.4 | 2.1 |
| 8 | 9.3 | 1.71 |  |  |  |  |  |  |

Растворы из мерных колб вылить в конические колбы вместимостью 100 мл с пришлифованными пробками, внести по одной таблетке ППУ, удалить воздух из таблеток с помощью стеклянной палочки. Колбы закрыть пробками и встряхивать на механическом вибросмесителе в течение 25 минут. Растворы вылить из колб, придерживая таблетку стеклянной палочкой. Вынуть таблетки из колб и промокнуть между листами фильтровальной бумаги. После такой обработки таблетки приобретают лимонно-жёлтую окраску, интенсивность которой возрастает с увеличением концентрации нитрит-ионов. [11]

Разместить воздушно-сухие таблетки на листе белой бумаги в порядке возрастания концентрации NO2- для каждой из шкал.

2.2.3 Методика определения нижней границы диапазона определяемых содержаний (сн) для тестового хемосорбционного определения NO2-

В качестве ориентировочного значения нижней границы диапазона определяемых содержаний принять концентрацию нитрита, ограничивающую «сверху» область «ненадёжной» реакции, т.е. концентрацию, которую обнаружили наблюдатели с вероятностью 100%. Для NO2- эта концентрация составляет примерно 0.1 мг/л [15].

Приготовить часть стандартной шкалы с шагом «2» для визуальной индикации нитрита в области нижней границы диапазона орпеделяемых концентраций. Она должна содержать одну таблетку для «холостого» раствора и три таблетки для растворов с заданными концентрациями нитрита, причём каждая последующая концентрация должна быть больше предыдущей в два раза.

Приготовить модельные растворы с концентрациями, близкими к ориентировочно установленной сн, причём заданная концентрация должна соответствовать промежуточному значению минимального диапазона шкалы.

Контрольной группе из 15-20 наблюдателей предложить определить концентрацию модельного раствора, используя тест-систему, т.е. сопоставляя окраску ППУ с приготовленной стандартной шкалой. Наблюдатель может выбрать один из трёх вариантов ответа: исследуемый раствор имеет концентрацию, соответствующую либо верхнему, либо нижнему, либо среднему значению выбранного диапазона.

Необходимо провести ряд параллельных измерений, чтобы суммарное число результатов определения было около 50.

Провести аналогичные измерения, расположив таблетки ППУ на листе бумаги голубого цвета.

Рассчитать дисперсию и стандартное отклонение по формуле

,



где: Sc - стандартное отклонение;

ci – концентрация, определённая наблюдателем;

сзад - концентрация модельного раствора;

n - число определений.

Принять за величину предела определения утроенное значение полученного стандартного отклонения [17], т.е.:

сн = 3 Sс.

Сравнить результаты, полученные для белого и голубого фона.

2.2.4 Методика построения градуировочного графика для определения NO2- с применением метода спектроскопии диффузного отражения

Измерить на спектроколориметре СФ-2000 диффузное отражение всех приготовленных таблеток ППУ при разных длинах волн. Пересчитать полученные значения диффузного отражения (R) в функцию Гуревича – Кубелки – Мунка (F) по формуле: F = (1-R)2/(2R). Построить график зависимости F(λmax) от концентрации нитрит-ионов (в мг/л) в том растворе, в котором встряхивалась соответствующая таблетка (λmax – длина волны, отвечающая максимальному значению F). Линеаризовать полученный график.

2.2.5 Методика оценки точности визуального тест-определения NO2- для разных шкал

Приготовить четыре стандартных шкалы с разным шагом ных четыре шкалы для блюдателей воре, что позволяет применять для их определения спектроскопию крок шкали, загальне колідля визуального тест-определения нитрит-иона, расположив окрашенные таблетки ППУ на белом фоне в порядке возрастания концентрации нитрит-ионов для каждой шкалы. Большому числу независимых наблюдателей (около 50) задать вопрос: «Видите ли Вы различие в интенсивности жёлтой окраски соседних точек каждой из шкал?» Различие необходимо оценивать для всех точек попарно. По результатам наблюдений сделать выводы о вероятности определения нитрит-иона в каждом из концентрационных интервалов каждой из шкал. Эту вероятность можно оценить как отношение числа наблюдателей, ответивших «Да», к общему числу наблюдателей.

Провести аналогичные измерения, расположив таблетки ППУ на голубом фоне. Сравнить полученные результаты.

С помощью компьютерной программы СФ-2000 пересчитать полученные для всех таблеток ППУ значения диффузного отражения в значения общего цветового различия (ΔΕ). Графически отобразить зависимость ΔΕ от концентрации нитрит-ионов (в мг/л) для всех исследуемых шкал.

Сравнить результаты, полученные с помощью статистического подхода и с помощью компьютерно-инструментальной обработки данных.

2.3 Результаты эксперимента

2.3.1 Результаты оценки предела определения для тестового хемосорбционного определения нитрит-иона

Была приготовлена часть стандартной шкалы для определения нитрит-иона и модельные растворы, концентрации которых определили по методике 2.2.3. В табл. 2.2 указаны возможные варианты ответов наблюдателей и рассчитанные по результатам 51-го определения значения стандартного отклонения (Sc) и предела определения (сн).

Таблица 2.2 Результаты наблюдений и расчёта предела определения NO2-

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | белый фон | | | | | | голубой фон | | | | | |
| сзад = 0,14 | | | сзад = 0,19 | | | сзад = 0,14 | | | сзад = 0,19 | | |
| варианты ответов наблюдателей | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.1 | 0.15 | 0.2 | 0.1 | 0.15 | 0.2 |
| число определений | 16 | 35 | 0 | 0 | 12 | 39 | 2 | 49 | 0 | 0 | 3 | 48 |
| Sc | 0.024 | | | 0.021 | | | 0.013 | | | 0.014 | | |
| сн | 0.072 | | | 0.064 | | | 0.038 | | | 0.042 | | |
| сн (ср.) | 0.068 | | | | | | 0.040 | | | | | |

Как видно из таблицы, предел определения нитрит-иона на голубом фоне едва ли не в 2 раза ниже, чем на белом. Это говорит о том, что различие в окраске таблеток ППУ на фоне, который отвечает дополнительному (к цвету таблеток) цвету, стало заметнее для человеческого глаза, т.е. за счёт адаптации глаза к голубому цвету восприятие жёлтого цвета пробы действительно становится острее.

2.3.2 Результаты построения градуировочного графика для определения NO2-

Как следует из измеренных значений диффузного отражения пенополиуретановых таблеток, λmax = 444.6385 нм. Для этой длины волны и был построен, а затем линеаризован график зависимости функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации нитрит-иона. Результаты построения градуировочного графика отображены на рис. 1.



Рис. 1 Градуировочный график зависимости функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации нитрит-иона

Видно, что функция Гуревича – Кубелки – Мунка диазотированных пенополиуретанов линейно связана с концентрацией нитрит-ионов в водном растворе (в диапазоне концентраций 0.1 – 2.7 мг/мл), что позволяет применять для их определения спектроскопию диффузного отражения.

2.3.3 Результаты оценки точности визуального тест-определения NO2- для разных шкал

По результатам 50 наблюдений, согласно методике 2.2.5, были получены следующие результаты

Табл. 2.3 Результаты наблюдения окраски ППУ для разных шкал

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Шкала с шагом  «1.5» | | Шкала с шагом  «2» | | Шкала с шагом  «3» | | Шкала с шагом «ряд Фибоначчи» | | Цвет фона |
| вероятность определения, % | интервалс (NO2-), мг/л | вероятность определения, % | интервалс (NO2-), мг/л | вероятность определения, % | интервалс (NO2-), мг/л | вероятность определения, % | интервал с (NO2-), мг/л |
| 100 | 0-0.1 | 100 | 0-0.1 | 100 | 0-0.1 | 100 | 0-0.1 | белый |
| 100 | 0.1-0.15 | 100 | 0.1-0.2 | 100 | 0.1-0.3 | 100 | 0.1-0.2 | белый |
| 100 | 0.15-0.23 | 100 | 0.2-0.4 | 100 | 0.3-0.9 | 100 | 0.2-0.3 | белый |
| 100 | 0.23-0.34 | 100 | 0.4-0.8 | 62 | 0.9-2.7 | 100 | 0.3-0.5 | белый |
| 92 | 0.34-0.51 | 100 | 0.8-1.6 | - | - | 100 | 0.5-0.8 | белый |
| 36 | 0.51-0.76 | - | - | - | - | 92 | 0.8-1.3 | белый |
| 42 | 0.76-1.14 | - | - | - | - | 14 | 1.3-2.1 | белый |
| 70 | 1.14-1.71 | - | - | - | - | - | - | белый |
| 100 | 0-0.1 | 100 | 0-0.1 | 100 | 0-0.1 | 100 | 0-0.1 | голубой |
| 100 | 0.1-0.15 | 100 | 0.1-0.2 | 100 | 0.1-0.3 | 100 | 0.1-0.2 | голубой |
| 100 | 0.15-0.23 | 100 | 0.2-0.4 | 100 | 0.3-0.9 | 100 | 0.2-0.3 | голубой |
| 100 | 0.23-0.34 | 100 | 0.4-0.8 | 86 | 0.9-2.7 | 100 | 0.3-0.5 | голубой |
| 98 | 0.34-0.51 | 100 | 0.8-1.6 | - | - | 100 | 0.5-0.8 | голубой |
| 44 | 0.51-0.76 | - | - | - | - | 100 | 0.8-1.3 | голубой |
| 48 | 0.76-1.14 | - | - | - | - | 66 | 1.3-2.1 | голубой |
| 74 | 1.14-1.71 | - | - | - | - | - | - | голубой |

Как видно из этой таблицы, все исследуемые шкалы вполне работоспособны, за исключением шкалы с шагом «1.5», которая не подходит для определения нитрит-ионов с концентрациями выше 0.5 мг/л. Использование голубого фона во всех случаях обостряет зрительное восприятие, тем самым увеличивая вероятность определения нитрит-ионов.

Результаты компьютерной обработки данных о диффузном отражении таблеток ППУ представлены на рис. 2.



Рис. 2 Зависимость общего цветового различия таблеток ППУ от концентрации нитрит-ионов для разных шкал

Как видно из результатов цветометрического исследования, хорошо различимые точки на шкале с шагом «2» характеризуются общим цветовым различием ΔΕ = 4÷6; на шкале с шагом «3» - ΔΕ = 8÷12; на шкале с шагом «1.5» - ΔΕ ~ 4; на шкале Фибоначчи - ΔΕ ~ 5. Таким образом, мы видим, что нельзя безоговорочно применять критерий ΔΕ = 10 в качестве универсального. На самом деле шкала становится неработоспособной (глаз не видит различия между соседними её точками) только когда значение ΔΕ падает до 2. Значения же ΔΕ ~ 4÷6 вполне пригодны в качестве нормального цветового различия.

2.4 Техника безопасности

При работе в химической лаборатории необходимо соблюдать правила техники безопасности, чтобы не допускать несчастных случаев вследствие тепловых и химических ожогов, отравлений ядовитыми веществами, поражения электрическим током, механических ранений, порезов.

При попадании кислоты на кожу или в глаза необходимо смыть её большим количеством воды.

При работе с вредными веществами эксперимент проводят под тягой с опущенными стёклами.

Используемые в работе электроприборы должны быть заземлены.

Все операции по проведению анализа выполняют в соответствии с основными правилами техники безопасности в химической лаборатории.

ВЫВОДЫ

Для тестового хемосорбционного определения нитрит-иона на основе пенополиуретана:

- уточнены условия определения;

- проведена оценка предела определения;

- построен градуировочный график для определения нитрит-ионов с применением спектроскопии диффузного отражения;

- проведена оценка точности определения для стандартных цветовых шкал с различным шагом;

- изучена зависимость точности определения от выбора фона, на котором сравниваются элементы цветовых шкал.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.Ф. Волынец, М.Л. Волынец. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977. – 308 с.
2. А.П. Крешков. Теоретические основы количественного анализа и количественный анализ. М.: Химия, 1970. – 254 с.
3. Д. Скуг, Д. Уэст. Основы аналитической химии, т.1. М.: Мир, 1979. – 480 с.
4. И.М. Кольтгоф, Е.Б. Сэндэл. Количественный анализ. М.: Химия, 1975. – 823 с.
5. В.Н. Алексеев. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. – 501 с.
6. А.П. Крешков. Основы аналитической химии. М.: Химия, 1977. – 483 с.
7. У.Дж. Уильямс. Определение анионов. М.: Химия, 1982. – 620 с.
8. Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. Химические тест-методы анализа. М.: УРСС, 2002. – 304 с.
9. О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан. Успехи химии. 1977, т.66, №7, с. 702 - 710.
10. Braun T., Navratil I., Farad A.B. Polyurethane foam sorbents in separation science. – Boca Raton: СRC Press, 1985. – 220 p.
11. С.Г. Дмитриенко. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и её аналитическое применение. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук. М., 2001.
12. Д.Ж. Саундерс, К.К. Фриш. Химия пенополиуретанов. М.: Химия, 1968. – 470 с.
13. В.М. Островская. Журнал аналитической химии. 1999, т.54, №11, с. 1126-1133.
14. S.G. Dmitrienko, O.A. Sviridova, L.N. Pyatkova, V.A. Zhukova, Yu.A.Zolotov. Analitica Chimica Acta. 405 (2000), р. 231 – 237.
15. О.А. Свиридова. Пенополиуретаны – новый тип полимерных хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения и тест-методов анализа. Автореферат на соискание учёной степени кандидата химических наук. М., 2002.
16. Д.Джадд, Г. Вышецки. Цвет в науке и технике. М.: Мир, 1978. – 592 с.
17. А.А. Бугаевский, М.С. Кравченко. Журнал аналитической химии. 1983. Вып. 1, с. 17-21.
18. S.G. Dmitrienko, O.A. Kozeva, V.K. Runov, Yu.A. Zolotov // Mendeleev Commun. 1991. №2. р.752.
19. Химическая энциклопедия. Т.5, под ред. Н.Ф. Зефирова. М.: БРЭ, 1998.- 750 с.
20. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 411-428.
21. Экспериандова Л.П., Химченко С.В. Ряд Фибоначчи в тест-анализе и граница зрительного восприятия // МОХА. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 113-116.