

УДК 543.421/.424

ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ КОНЦЕНТРАЦІЇ НІТРАТІВ У ВОДІ

В. Таранов, А. Курлянцева

*Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
бульвар Академіка Вернадського, 42, 03680 м. Київ-142, Україна
e-mail: a_yu_kurliantseva@mail.ru*

Розроблено спосіб та пристрій для спектрального експрес-визначення концентрації нітратів у воді. Запропонований спосіб полягає в опроміненні аналізованої проби та вимірюванні її оптичної густини в ультрафіолеті за трьох довжин хвиль. У цьому разі опромінення здійснюють трьома променями у діапазоні довжин хвиль 260–350 нм за спектрального співвідношення між трьома променями 1 : 1,17 : 1,30. Модуль з джерелом ультрафіолетового випромінювання описаного приладу виконаний у вигляді трьох паралельно розміщених УФ-світлодіодів з розділеною у часі оптичною системою. Відносна похибка вимірювань не перевищує 10 %.

Ключові слова: ультрафіолетова спектроскопія, УФ-світлодіоди, нітрат-іони.

Проблема забезпечення населення України якісною питною водою з кожним роком стає актуальнішою. Фактично всі поверхневі, а в окремих регіонах і підземні води за рівнем забруднення не відповідають санітарно-гігієнічним вимогам до джерел водопостачання. Для запобігання економічним та соціально-політичним наслідкам цієї проблеми необхідний своєчасний контроль як фізичних, так і хімічних показників якості питної води. Зокрема, особливо доречними є експрес-визначення концентрацій компонентів хімічного складу природної води (наприклад, $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{Br}^-]$, $[\text{F}^-]$ і т.д.) у реальному часі та передавання результатів вимірювань на віддалений пункт збирання інформації.

Виконання такого кількісного експрес-аналізу передбачає використання методів оптичної спектроскопії, де характер спектра поглинання є якісною ознакою конкретної сполуки, а коефіцієнт поглинання за певної довжини хвилі – кількісною характеристикою речовини, що дає змогу визначати її концентрацію в розчині. Вибір методів саме УФ-спектроскопії зумовлений здатністю найпоширеніших (більшість із яких токсичні) домішок природних вод поглинати світло в ультрафіолетовій ділянці спектра [1, 2].

Наша мета – розробити спосіб та пристрій для спектрального експрес-визначення концентрації нітратів у воді, де характерний для ультрафіолетової спектроскопії принцип роботи реалізований на нових елементах (УФ-світлодіодах); апробувати спосіб та пристрій у ході визначення вмісту нітратів у прозорих водних розчинах та у водних розчинах з підвищеною кольоровістю.

Як забруднювачі розглянуто нітрат-іони, оскільки вони є не тільки поширеними, а й достатньо токсичними домішками питної води. Згідно з [3] гранична концентрація іонів NO_3^- у питній воді становить 45 мг/л. Регулярне споживання води з надмірним вмістом нітратів призводить до метгемоглобінемії (кисневе голодування, зумовлене переходом гемоглобіну крові в метгемоглобін, не здатний переносити кисень); негативно впливає на функціонування нервової та серцево-судинної системи; знижує вміст вітамінів у їжі, змінює метаболізм [4, 5].

Фотометричне визначення нітратів у водних зразках проводили за допомогою розробленого в ІКХХВ ім. А. В. Думанського НАН України оптичного кореляційного вимірювача “Сенсор-3” (рис. 1). Запропонований пристрій (рис. 2) має корпус 1 з установленими всередині модулем джерела ультрафіолетового випромінювання 2, кюветою 4 і фотоприймачами 5. Модуль УФ-випромінювання виконаний у вигляді трьох паралельно розміщених один над одним УФ-світлодіодів 3 з розділеною в часі оптичною системою. Велика спектральна яскравість УФ-світлодіодів робить можливими вимірювання як у прозорих водних розчинах, так і у водних розчинах з підвищеною кольоровістю, а просторове розділення УФ-променів дає змогу вимірювати концентрації нітратів з високою точністю.



Рис. 1. Зовнішній вигляд оптичного кореляційного вимірювача “Сенсор-3”.

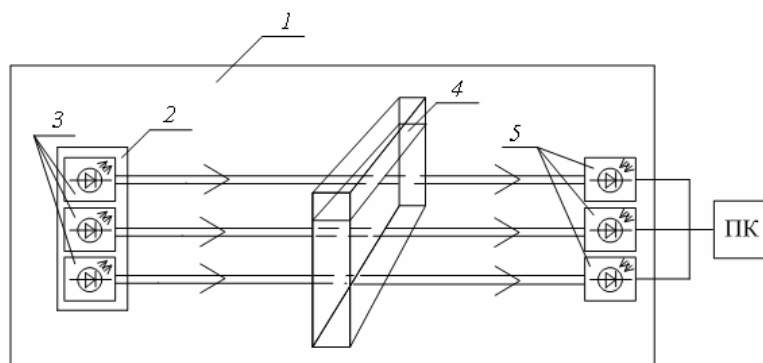


Рис. 2. Принципова схема оптичного кореляційного вимірювача “Сенсор-3”.

Кювету встановлено перпендикулярно до оптичної осі; використовують кювету як непроточну (стандартна спектроскопічна), так і проточну герметичну. Внутрішня порожнина проточної кювети має циліндричну форму та обладнана кварцовими вікнами, розміщеними на одній осі, перпендикулярно до оптичної осі. Як фотоприймачі пристрій містить три фотодіоди, що зумовлено їхніми невеликими габаритами та тривалим часом функціонування.

Опромінення аналізованої проби води та вимірювання її оптичної густини відбувається за допомогою трьох променів з хвилями такої довжини: 265, 310, 345 нм. Спектр УФ-випромінювачів зображено на рис. 3. УФ-промені проходять через дослідний зразок, їх фіксують і обробляють за допомогою відповідного програмного забезпечення [6]. Значення концентрацій домішок у дослідних зразках отримують завдяки кореляційній обробці поглинання променів.

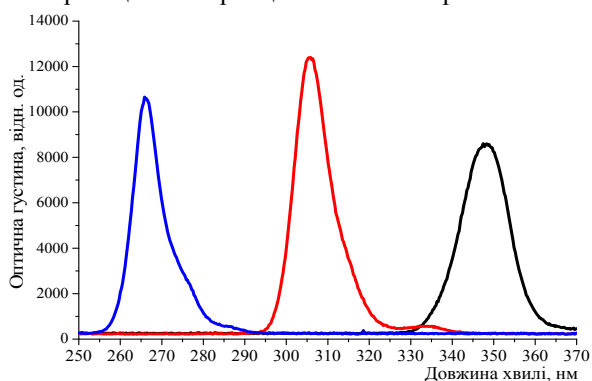


Рис. 3. Спектр УФ-випромінювачів

Серію стандартних розчинів для фотометричного визначення нітратів готували розчиненням наважок попередньо висушеного при 105 °С KNO_3 (х.ч.) у дистильованій воді. Розраховані наважки зважували на прецизійних вагах KERN 440-33N, після чого розчиняли в мірних колбах (ГОСТ 1770-74) місткістю 250 мл. Для отримання дистильованої води використовували аквадистильатор ДЭ-4-2М. Електропровідність дистильованої води – 4,15 мкСм/см. Електропровідність вимірювали кондуктометром KL-1382В, похибка вимірювань якого становить $\pm 2\%$. Концентрація нітрат-іонів у приготованих розчинах становила 5, 10, 15, 20, ..., 100 мг/л.

Для отримання розчинів з підвищеною кольоровістю до модельних розчинів з $[\text{NO}_3^-] = 40, 80$ мг/л додавали відповідну кількість гумінових кислот (табл. 1). Кольоровість природної води визначали фотометрично – за допомогою порівняння досліджуваних водних зразків з розчинами, що імітували колір природної води [7].

Таблиця 1

Відповідність вмісту гумінових кислот та кольоровості водного зразка

Гумінові кислоти, мг/л	Кольоровість, град.
3,2	20
4	25
4,8	30
5,6	35
6,4	40

Результати фотометричного визначення нітратів для модельних розчинів наведені у табл. 2, де також є результати визначення концентрації нітратів стандартним фотометричним способом з натрій саліцилатом у середовищі концентрованої сульфатної кислоти [8]. Відповідно до результатів досліджень (див. табл. 2), проведених на модельних розчинах, відносна похибка вимірювань не перевищує 7 %.

Природні зразки води, на відмінну від модельних розчинів, мають не тільки додаткові розчинені хімічні сполуки, а часто і підвищену кольоровість, що ускладнює визначення $[\text{NO}_3^-]$ та потребує відповідної пробопідготовки. Результати фотометричного визначення нітратів для модельних розчинів з підвищеною кольоровістю наведені у табл. 3, де також зафіксовано результати визначення концентрації нітратів з попередньою пробопідготовкою [9]. Відповідно до отриманих даних, відносна похибка вимірювань не перевищує 10 %.

Таблиця 2

Концентрація нітратів для модельних розчинів

Теоретична $[\text{NO}_3^-]$, мг/л	$[\text{NO}_3^-]$, мг/л за запропонованим способом	Відносна похибка визначення, %	$[\text{NO}_3^-]$, мг/л за стандартним способом [8]	Відносна похибка визначення, %
10	10,70	7,00	9,50	5,00
20	21,35	6,75	20,90	4,50
30	31,92	6,40	28,60	4,67
40	42,55	6,38	41,90	4,75
50	52,90	5,80	52,70	5,40
60	63,25	5,42	63,10	5,17
70	66,20	5,43	73,80	5,43
80	85,05	6,31	84,00	5,00
90	95,35	5,95	94,70	5,22
100	106,10	6,10	104,10	4,10

Вміст нітратів визначено для п'яти джерел питної води з підвищеною кольоровістю. У цьому разі виконували серійний відбір змішаних проб колодязної води з водоносного горизонту, який використовують. Отримані результати визначення концентрації нітратів стандартним фотометричним способом з попередньою пробопідготовкою [9] та відсоток вмісту нітратів від ГДК наведені у табл. 4.

Таблиця 3

Визначення концентрації нітратів для модельних розчинів з підвищеною кольоровістю

$[\text{NO}_3^-]$, мг/л	Кольоровість, град.	$[\text{NO}_3^-]$, мг/л за запропонованим способом	Відносна похибка визначення, %	$[\text{NO}_3^-]$, мг/л за стандартним способом [9]	Відносна похибка визначення, %
40	20	37,06	7,35	42,25	5,63
80	20	85,65	7,06	84,16	5,20
40	25	43,00	7,48	42,27	5,67
80	25	74,10	7,38	84,44	5,55
40	30	43,16	7,90	37,56	6,10
80	30	86,18	7,72	84,94	6,17
40	35	43,37	8,43	42,69	6,73
80	35	73,51	8,11	85,66	7,07
40	40	43,80	9,50	36,78	8,05
80	40	87,24	9,05	85,67	7,09

Таблиця 4

Вміст нітратів для джерел питної води з підвищеною кольоровістю

[NO ₃ ⁻], мг/л за запропонованим способом	Кольоровість, град.	% від ГДК	[NO ₃ ⁻], мг/л за стандартним способом [9]
87,45	20	194,33	90,10
67,35	25	149,67	65,80
75,56	30	167,91	78,25
103,76	30	230,58	106,50
97,23	40	216,07	95,75

На підставі аналізу даних табл. 4 визначено можливість використання способу та пристрою для експрес-вимірювань концентрації нітратів як у прозорих водних розчинах, так і у водних розчинах з підвищеною кольоровістю. Крім того, зафіксовано значне перевищення ГДК нітратів для більшості джерел питної води, що потребує установки відповідних систем водопідготовки.

Отже, розроблено спосіб та пристрій для спектрального експрес-визначення концентрації нітратів у воді, де характерний для ультрафіолетової спектроскопії принцип роботи реалізовано на УФ-світлодіодах. У цьому випадку опромінення аналізованої проби виконують трьома променями у діапазоні довжин хвиль 260–350 нм за спектрального співвідношення між трьома променями 1 : 1,17 : 1,30. Відносна похибка вимірювань концентрації нітратів у прозорих водних розчинах та у водних розчинах з підвищеною кольоровістю не перевищує 10 %, що підтверджує доцільність застосування описаних способу та пристрою.

1. *Бойко В. В., Гуменюк Я. О., Кудря В. Ю.* Застосування спектральних методів у харчовій промисловості та фармакології для оцінки якості та склад продуктів і лікарських виробів // *Наук. вісн. Нац. ун-ту біоресурсів і природокористування України.* 2011. Вип. 166. Ч. 3. С. 189–195.
2. *Каплуненко Д. Д., Лобанов В. Б., Тищенко П. Я.* и др. Измерение содержания нитратов в северо-западной части Японского моря с использованием компактного спектрометра // *Подводные исследования и робототехника.* 2012. № 1 (13). С. 68–73.
3. Державні санітарні норми та правила “Тігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною” (ДСанПіН 2.2.4-171-10). Наказ Міністерства охорони здоров’я України № 400 від 12.05.2010.
4. *Джугаева И. О., Еремينا М. В.* Нитраты в воде как проблема безопасности жизнедеятельности // *Успехи совр. естествознания.* 2014. № 6. С. 88.
5. *Рождественская Т. А., Пузанов А. В., Горбачев И. В.* Нитраты и нитриты в поверхностных и подземных водах Алтая // *Мир науки, культуры, образования.* 2008. № 2 (9). С. 19–22.
6. *Калиниченко И. Е., Демуцкая Л. Н.* Определение нитратов в питьевой воде методом трехволновой фотометрии в ультрафиолете // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59. № 3. С. 240–244.
7. ГОСТ 3351-74. Вода питьевая. Методы определения вкуса, запаха, цветности и мутности. Введ. 1975-07-01. М.: Изд-во стандартов, 2003.

8. Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Методы исследования качества воды водоемов. М.: Медицина, 1990.
9. Пат. 101854 UA, МПК G01N 21/25 (2006.01), G01N 21/33 (2006.01) Спосіб фотометричного визначення нітратів у джерелах водопостачання / Демуцька Л. М., Калініченко І. О.; заявн. Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського НАН України; опубл. 13.05.2013. Бюл. № 9.

RAPID PHOTOMETRIC MEASUREMENT OF NITRATE CONCENTRATION IN WATER

V. Taranov, A. Kurliantseva

*A.V. Dumansky Institute of Colloid and Water Chemistry,
National Academy of Sciences of Ukraine*

*42 Acad. Vernadskoho Blvd., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: a_yu_kurliantseva@mail.ru*

Rapid determination of the components chemical composition concentration in water (e.g. $[\text{NO}_3^-]$, $[\text{Br}^-]$, $[\text{F}^-]$) in real time and transfer the measurement results to a remote information collection center are fairly relevant today. Realization a rapid quantitative analysis involves the use of optical spectroscopy methods.

Method and device for spectral determination of nitrate concentration in water was developed. The proposed method was realized with irradiation of test sample and measuring its optical density in the ultraviolet at three wavelengths. The irradiation was performed with simultaneously of three irradiation rays in the wavelength range (260 ÷ 350) nm and the spectral ratio between three beams (1:1.17:1.30). Module of the ultraviolet radiation source is made in the form of three parallel placed UV LEDs with time-shared optical system. Simultaneous measurements at three wavelengths are provided to improve speed while maintaining accuracy. The concentrations of the impurities in the experimental samples are obtained by correlation processing of absorption rays.

Testing of the method and device was made with the determination of nitrate concentration in the transparent and color aqueous solutions. The greatest mean relative error of measurements was smaller than 10 %.

Key words: ultraviolet spectroscopy, UV-LEDs, nitrate ions.

Стаття надійшла до редколегії 24.05.2015
Прийнята до друку 12.01.2016