

<https://doi.org/10.31891/2219-9365-2024-79-3>

УДК 543.421

ЗАЩЕПКИНА Наталія

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0000-0001-9397-6632>

e-mail: nanic1604@gmail.com

МЕЛЬНИЧЕНКО Дмитро

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

<https://orcid.org/0009-0008-7056-123X>

e-mail: melnik.dimoss@gmail.com

АВТОНОМНА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНА СИСТЕМА ДЛЯ АНАЛІЗУ НІТРАТІВ І НІТРИТІВ У ВОДІ

У статті представлено новий підхід до визначення концентрацій нітратів і нітритів у воді на основі спектрофотометричного аналізу без використання хімічних реагентів. Запропонована методика включає використання фотометричної системи з одним фотодіодом та чотирма світлодіодами на довжинах хвиль 260 нм, 310 нм, 365 нм і 405 нм. Для підвищення точності та зменшення впливу зовнішніх факторів застосовується двокаскадний підсилювач, а фотодіод працює у фотопровідному режимі, підключений до трансимпедансного підсилювача. Додатково, для усунення впливу домішок на результати аналізу використовується вугільний фільтр. Методика базується на законі Бугера-Ламберта-Бера, який описує ослаблення інтенсивності світла при проходженні через поглинаюче середовище. Для підвищення чутливості вимірювань використовується кювета з довжиною оптичного шляху 100 мм.

Проведення подальших тестувань необхідне для визначення точності та селективності системи. У перспективі, розроблена установка має потенціал для автономного моніторингу якості води в умовах обмежених ресурсів. Як напрямок подальших досліджень пропонується вивчення можливості використання фотодіода на довжині хвилі 210 нм для покращення визначення нітратів, що може підвищити чутливість і точність методу.

Ключові слова: спектрофотометрія, нітрати, нітриси, водні зразки, безреагентний аналіз, автономна система, фотометрія, поглинання світла, закон Бугера-Ламберта-Бера, моніторинг якості води, вугільний фільтр, оптичний шлях, точність вимірювань, довжина хвилі, аналітична хімія.

ZASHCHEPKINA Nataliia, MELNYCHENKO Dmytro

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

AUTONOMOUS SPECTROPHOTOMETRIC SYSTEM FOR NITRATE AND NITRITE ANALYSIS IN WATER

This article presents a novel approach to determining the concentrations of nitrates and nitrites in water based on spectrophotometric analysis without the use of chemical reagents. The proposed method involves using a photometric system with a single photodiode and four LEDs at wavelengths of 260 nm, 310 nm, 365 nm, and 405 nm. To enhance accuracy and reduce the influence of external factors, a dual-stage amplifier is used, with the photodiode operating in photoconductive mode and connected to a transimpedance amplifier. Additionally, a carbon filter is employed to eliminate the effects of impurities on the analysis results. The methodology is based on the Beer-Lambert law, which describes the attenuation of light intensity as it passes through an absorbing medium. To improve measurement sensitivity, a cuvette with a 100 mm optical path length is used.

Further testing is necessary to determine the accuracy and selectivity of the system. The developed system has the potential for autonomous water quality monitoring in resource-limited environments. As a future research direction, the possibility of using a photodiode at a wavelength of 210 nm to improve nitrate detection, which could enhance the sensitivity and accuracy of the method, is proposed.

Keywords: Spectrophotometry, Nitrates, Nitrites, Water samples, Reagent-free analysis, Autonomous system, Photometry, Light absorption, Beer-Lambert law, Water quality monitoring, Carbon filter, Optical path, Measurement accuracy, Wavelength, Analytical chemistry.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ У ЗАГАЛЬНОМУ ВИГЛЯДІ ТА ЇЇ ЗВ'ЯЗОК ІЗ ВАЖЛИВИМИ НАУКОВИМИ ЧИ ПРАКТИЧНИМИ ЗАВДАННЯМИ

У сучасному світі проблема забруднення водою нітратами та нітритами викликає значну тривогу через їхні потенційні шкідливі впливи на здоров'я людини та навколишнє середовище. З огляду на це, розробка та удосконалення методик аналізу забруднювачів води стає надзвичайно важливою для забезпечення безпеки питної води та охорони водних ресурсів [1,2].

У статті запропоновано інноваційний підхід до визначення концентрацій нітратів і нітритів у воді, заснований на вдосконаленому спектрофотометричному аналізі без використання хімічних реагентів.

Методика передбачає застосування фотометричної системи, що складається з одного фотодіода та чотирьох світлодіодів на довжинах хвиль 260 нм, 310 нм, 365 нм і 405 нм.

Використання єдиного фотодіода з двокаскадним підсиленням забезпечує високу точність вимірювань, зменшуючи вплив зовнішніх факторів. Фотодіод працює в фотопровідному режимі, а

трансімпедансний підсилювач перетворює фотострум у напругу, яка потім додатково підсилюється перед передачею на АЦП.(аналогово-цифровий перетворювач)

Закон Бугера-Ламберта-Бера використовується для опису ослаблення інтенсивності світла під час проходження через поглинаюче середовище, а довгий оптичний шлях (100 мм) у кюветі дозволяє значно підвищити чутливість системи до концентрацій нітратів і нітритів. Для додаткового очищення проби від домішок використовується вугільний фільтр.

Запропонована методика має значний потенціал для автономного використання в системах моніторингу якості води, зокрема в умовах обмежених ресурсів. Пропонується як перспективний напрямок подальших досліджень вивчення можливостей використання світлодіода на довжині хвилі 210 нм для підвищення точності визначення нітратів у воді.

АНАЛІЗ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ПУБЛІКАЦІЙ

Спектрофотометрія є одним із найбільш поширених і ефективних методів аналізу хімічного складу водних проб, включаючи визначення концентрацій нітратів і нітритів. Цей метод базується на вимірюванні інтенсивності світла, яке поглинається або відбивається зразком при проходженні через нього пучка світла певної довжини хвилі. Поглинання світла певної довжини хвилі залежить від концентрації специфічних хімічних сполук, що дозволяє здійснювати кількісний аналіз.[4]

Застосування спектрофотометрії для визначення нітратів і нітритів зазвичай передбачає використання хімічних реагентів, які взаємодіють з цими сполуками і утворюють забарвлені комплекси.

Інтенсивність забарвлення пропорційна концентрації нітратів або нітритів у зразку. Одним з найбільш відомих прикладів є реакція нітритів з сульфаніламидами та нафтилетилендіаміном, яка утворює азосполуку, що поглинає світло при довжині хвилі близько 540 нм. Такий підхід забезпечує високу точність і чутливість, але він також має низку обмежень.[5]

Попри високу ефективність, традиційні спектрофотометричні методи аналізу мають певні недоліки. По-перше, використання хімічних реагентів додає додатковий етап підготовки проби, що збільшує час аналізу і вимагає наявності реагентів, які можуть бути дорогими або небезпечними. Це робить метод менш ефективним для автономного використання або застосування в польових умовах, де доступ до хімікатів обмежений.

По-друге, необхідність ретельного калібрування і підготовки проби підвищує ймовірність помилок, що може вплинути на точність аналізу. Наприклад, присутність інших хімічних речовин у воді може вплинути на реакцію з реагентами, що призведе до хибних результатів.

Крім того, традиційні методи часто вимагають складного і дорогого обладнання, що обмежує їх доступність для невеликих або віддалених лабораторій.

У зв'язку з цим виникає потреба у розробці нових підходів, які б забезпечували високу точність і чутливість, але не залежали від використання хімічних реагентів і складного обладнання.

ФОРМУЛЮВАННЯ ЦІЛЕЙ СТАТТІ

Метою даного дослідження є розробка і впровадження методу для визначення нітратів і нітритів у воді на основі вдосконаленого спектрофотометричного аналізу, який не вимагає використання дорогіших реагентів і може працювати автономно.

ВИКЛАД ОСНОВНОГО МАТЕРІАЛУ

Запропонована методика передбачає використання вугільного фільтра для попереднього очищення води від домішок, а також фотометричної системи, що складається з одного приймача, підсилювача, АЦП і чотирьох фотодіодів на довжинах хвиль 260 нм, 310 нм, 365 нм і 405 нм. [3] Завданням є розробка алгоритму, який на основі поглинання світла на зазначених довжинах хвиль дозволить з високою точністю і селективністю визначити наявність і концентрацію нітратів і нітритів у водних пробах.

Запропонований метод має забезпечити високу швидкість, точність і економічність аналізу, що дозволить застосовувати його для моніторингу якості води у віддалених регіонах або в умовах обмеженого доступу до лабораторного обладнання.

Останні дослідження спрямовані на вдосконалення спектрофотометричних методів шляхом використання альтернативних підходів, які зменшують або повністю виключають необхідність використання хімічних реагентів. Одним із перспективних напрямів є застосування фотометричних систем, які використовують кілька довжин хвиль для аналізу поглинання світла у зразку, що дозволяє проводити більш точний і селективний аналіз без необхідності у реагентах.

Такі підходи передбачають використання специфічних довжин хвиль, які забезпечують максимальну чутливість до нітратів і нітритів, при цьому зменшуючи вплив інших компонентів води.

Наприклад, використання фотодіодів, налаштованих на 310 нм для нітритів і 365 нм для нітратів, може значно підвищити точність аналізу.

Таким чином, вдосконалення методів спектрофотометрії, спрямоване на зменшення залежності від реагентів і підвищення автономності систем, є актуальним і перспективним напрямом досліджень, що дозволяє розширити можливості аналізу якості води у різних умовах.

Запропоновано вдосконалену фотометричну систему, яка використовує кілька довжин хвиль для визначення концентрацій нітратів і нітритів у водних пробах без застосування хімічних реагентів.

Основні компоненти системи включають джерела випромінювання, фотодіод для прийому світлового сигналу, підсилювач, аналогово-цифровий перетворювач та мікроконтролер для обробки даних.

Фотометрична система використовує чотири світлодіоди, кожен з яких налаштований на певну довжину хвилі: 260 нм, 310 нм, 365 нм і 405 нм. Світлодіоди на 310 нм і 365 нм вибрані для специфічного виявлення нітритів та нітратів відповідно, тоді як світлодіоди на 260 нм та 405 нм виконують допоміжні функції, забезпечуючи додаткову інформацію для підвищення селективності і точності вимірювань.

Для забезпечення максимальної точності та зменшення впливу зовнішніх факторів усі чотири світлодіоди використовують один фотодіод, який працює в прямому режимі і підключений до двох каскадної схеми підсилення.

Перший каскад являє собою трансимпедансний підсилювач, який перетворює фотострум фотодіода в напругу. Другий каскад додатково підсилює цю напругу перед подачею сигналу на АЦП. Це дозволяє отримати більш точні вимірювання і мінімізувати можливі похибки, пов'язані з варіаціями в характеристиках окремих фотодіодів (рис.1).

Для зменшення впливу можливих домішок, які можуть спотворити результати спектрофотометричного аналізу, перед початком вимірювань вода проходить через вугільний фільтр. Цей фільтр ефективно видаляє великі частки, залишки хлору, метали та інші потенційно заважаючі домішки, що можуть вплинути на точність вимірювань.

Обробка результатів відбувається на мікроконтролері, який обробляє отримані цифрові сигнали, порівнюючи їх з калібрувальними значеннями, отриманими на етапі попередньої калібровки системи. Калібрування проводилося з використанням стандартних розчинів без нітратів і нітритів, що дозволяє врахувати базову поглинальну здатність води.

Після цього аналізується рівень поглинання на кожній довжині хвилі, що дозволяє визначити концентрації нітратів і нітритів у пробі.

У дослідженні застосовується закон Бугера-Ламберта-Бера, який є фундаментальним у спектрофотометричному аналізі. Цей закон описує ослаблення інтенсивності монохроматичного світла при його проходженні через поглинаюче середовище і формулюється наступним чином:

$$A = \epsilon \times c \times L \times A$$

де: A — оптична густина (абсорбція) середовища; ϵ — молярний коефіцієнт поглинання, який залежить від довжини хвилі світла та природи речовини; c — концентрація поглинаючої речовини у розчині; L — довжина оптичного шляху (товщина шару поглинаючого середовища).

Згідно з цим законом, величина абсорбції прямо пропорційна концентрації поглинаючої речовини та довжині оптичного шляху, через який проходить світло. Тобто, чим більша концентрація нітратів або нітритів у зразку та чим більший оптичний шлях, тим вища буде оптична густина, що реєструється фотодіодом.

Для забезпечення більшої точності та чутливості вимірювань у цьому дослідженні використовується кювета з довжиною оптичного шляху 100 мм.

Використання довшої кювети дозволяє збільшити оптичний шлях, що підвищує чутливість системи до навіть невеликих концентрацій нітратів і нітритів у воді. Це важливо для точного визначення цих сполук у пробах з низькими концентраціями, що може бути критичним для контролю якості води.[6]

Таким чином, застосування закону Бугера-Ламберта-Бера разом із використанням довгої кювети дозволяє досягти високої точності та надійності аналізу, що є ключовим у задачах моніторингу якості води. Запропонований алгоритм аналізу даних включає кілька етапів:

1. **Калібрування світлодіодів:** Забезпечення однакової інтенсивності випромінювання всіх світлодіодів для отримання достовірних результатів.
2. **Зняття базової лінії:** Вимірювання поглинання чистої води для врахування природної поглинальної здатності без нітратів і нітритів.
3. **Аналіз поглинання:** Визначення концентрацій нітратів і нітритів на основі вимірюваного поглинання на кожній з чотирьох довжин хвиль.
4. **Корекція результатів:** Використання допоміжних довжин хвиль (260 нм і 405 нм) для корекції результатів і зменшення впливу можливих перешкод.

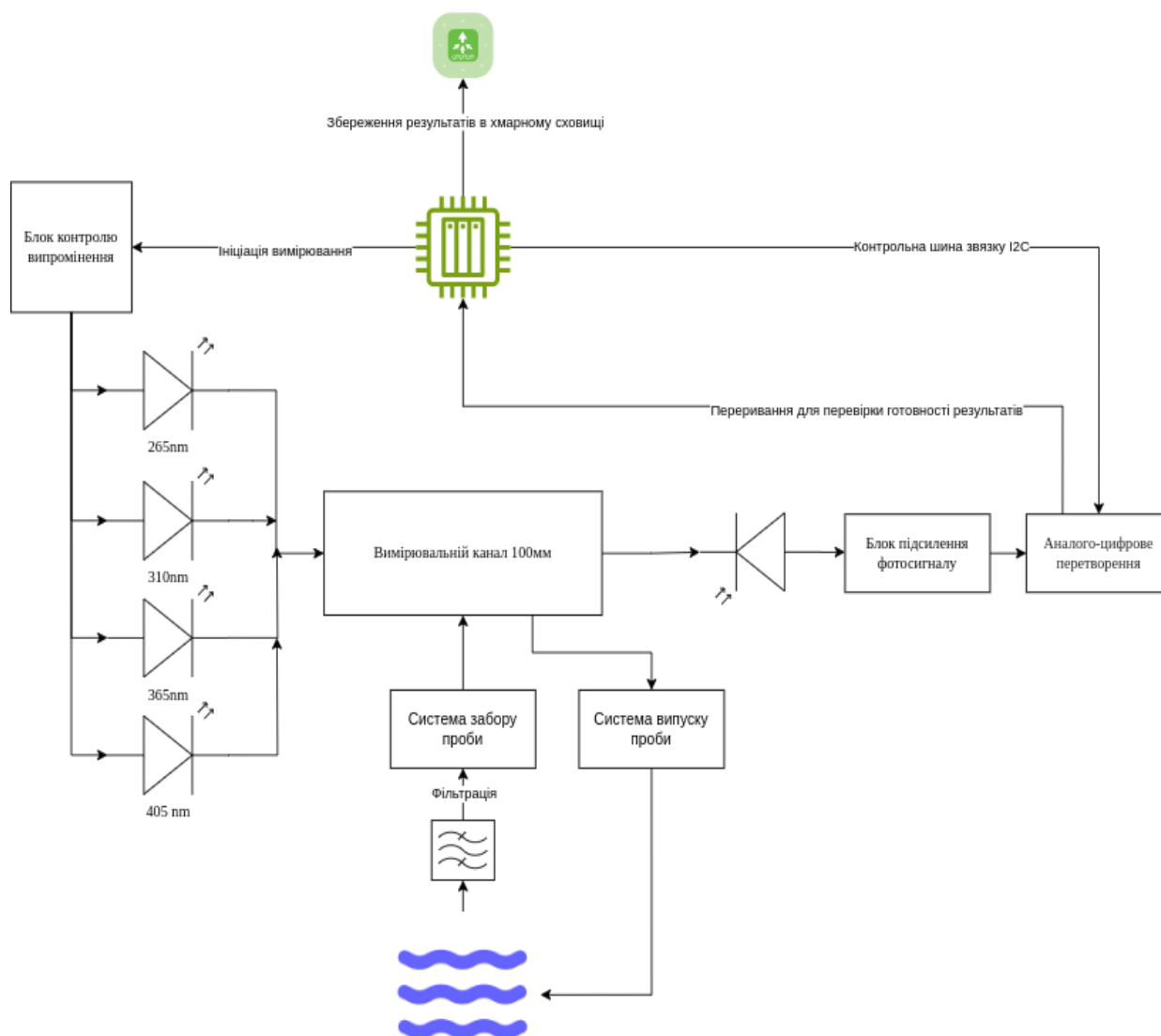


Рис. 1. Блок схема вимірювального приладу

Система розроблена для автономної роботи, що дозволяє проводити аналіз проб води без участі оператора. Це досягається завдяки використанню попередньо налаштованих алгоритмів, які автоматично визначають наявність і концентрацію нітратів та нітритів. Завдяки цьому система може бути використана у віддалених регіонах або в умовах, де відсутні лабораторії та кваліфікований персонал.

Ця методологія забезпечує високу точність, швидкість і надійність аналізу, дозволяючи проводити моніторинг якості води з мінімальними витратами і максимальною ефективністю.

ВИСНОВКИ З ДАНОГО ДОСЛІДЖЕННЯ І ПЕРСПЕКТИВИ ПОДАЛЬШИХ РОЗВІДОК У ДАНОМУ НАПРЯМІ

Розроблена установка має потенціал для широкого використання у системах моніторингу якості води, особливо в умовах, де доступ до лабораторного обладнання обмежений.

Завдяки можливості автономної роботи та використанню недорогих компонентів, ця система може бути впроваджена для регулярного моніторингу нітратів і нітритів у колодязній, річковій та іншій воді.

Особливо актуальним є застосування системи в сільських та віддалених районах, де можливості для швидкого аналізу якості води обмежені. На даному етапі розробки запропонованої установки отримано проміжні результати, однак попередні теоретичні розрахунки та модельні експерименти свідчать про потенціал запропонованого підходу для використання у спектрофотометричному аналізі нітратів і нітритів у воді.

Для повної оцінки ефективності розробленої системи необхідно провести подальші тестування, спрямовані на визначення її точності та селективності при аналізі реальних водних зразків. Це включає експериментальне порівняння отриманих результатів із традиційними методами аналізу, а також перевірку

стійкості системи до можливих перешкод, таких як присутність інших хімічних речовин у воді. Крім того, важливо провести калібрування системи на різних концентраціях нітратів і нітритів для створення надійної бази даних для подальших вимірювань.

Як перспективний напрямок подальших досліджень пропонується вивчення можливості використання фотодіода на довжині хвилі 210 нм для визначення нітратів у воді.

Перший абсорбційний пік нітратів знаходиться саме на цій довжині хвилі, що може забезпечити вищу чутливість до їх концентрації.

Дослідження цього питання дозволить оцінити можливості розширення спектрального діапазону аналізу та потенційно підвищити точність і надійність вимірювань.

Проведення таких досліджень сприятиме подальшому вдосконаленню запропонованої системи та розширенню її функціональних можливостей.

Ці кроки дозволять остаточно оцінити ефективність запропонованої методології та визначити оптимальні умови її застосування для моніторингу якості води.

Література

1. EPA. National primary drinking water regulations [Електронний ресурс]. – 2023. – Режим доступу: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations>
2. World Health Organization. Nitrate and nitrite in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality [Електронний ресурс]. – 2011. – Режим доступу: <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/nitrate-nitrite-background-document.pdf>
3. Защепкіна, Н., Мельниченко, Д. Розробка прототипу інформаційно-вимірювальної системи для експрес-вимірювання нітратів в рідинах // Вісник Хмельницького національного університету. – 2023. – Вип. 168. – DOI: <https://doi.org/10.31891/2219-9365-2023-75-6>
4. Hollas, J. M. Modern Spectroscopy [Електронний ресурс]. – 4th ed. – Chichester: John Wiley & Sons, 2004. – Розділ 2: "Introduction to Spectrophotometry".
5. Cogan, D. The application of spectrophotometry in the detection of nitrates and nitrites in environmental samples [Електронний ресурс]. – 2013. – Режим доступу: https://doras.dcu.ie/19530/1/cest13_0400_DCogan.pdf
6. Harris, D. C. Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. – New York: W. H. Freeman and Company, 2015. – P. 379-383.

References

1. EPA. National primary drinking water regulations [Electronic resource]. – 2023. – Access mode: <https://www.epa.gov/ground-water-and-drinking-water/national-primary-drinking-water-regulations> World Health Organization. Nitrate and nitrite in drinking-water: Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality [Electronic resource]. – 2011. – Access mode: <https://www.who.int/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/nitrate-nitrite-background-document.pdf>
2. Zashchepkina, N., Melnychenko, D. Development of a prototype information-measuring system for express measurement of nitrates in liquids // Bulletin of the Khmelnytskyi National University. – 2023. – Issue 168. – DOI: <https://doi.org/10.31891/2219-9365-2023-75-6>
3. Hollas, J. M. Modern Spectroscopy [Electronic resource]. – 4th ed. – Chichester: John Wiley & Sons, 2004. – Chapter 2: "Introduction to Spectrophotometry".
4. Cogan, D. The application of spectrophotometry in the detection of nitrates and nitrites in environmental samples [Electronic resource]. – 2013. – Access mode: https://doras.dcu.ie/19530/1/cest13_0400_DCogan.pdf
5. Harris, D.C. Quantitative Chemical Analysis. 9th ed. - New York: W. H. Freeman and Company, 2015. - P. 379-383