

Корисна модель належить до індикаторних способів аналізу на вміст пікринової кислоти (ПК), яка за певних концентрацій набуває хромогенних властивостей, які сприймаються людським оком та/або фотометричними приладами шляхом концентрування на поліелектролітних мембранах в польових або промислових умовах з метою швидкого індикаторного виявлення пікринової кислоти у штучних або природних водоймах та у ґрунтових водах.

Наявні методи кількісного аналізу на вміст пікринової кислоти у водних розчинах є багатостадійними і включають стадії селективного вилучення, власне пікринової кислоти і подальшого фотометричного визначення її концентрації, або мас-спектроскопічних досліджень. Селективне вилучення пікринової кислоти з водних розчинів передбачає використання, переважно, іонного обміну, сорбції, екстракції [1-4]. Виконання вищенаведених операцій вимагає наявності відповідного обладнання та кваліфікованого персоналу, який вміє працювати з цим обладнанням.

В частині випадків потреба у визначенні точних кількісних показників вмісту пікринової кислоти у воді не виникає, принаймні на первинному етапі досліджень в польових умовах. В польових умовах достатньо оперативно визначити наявність/та або приблизний вміст пікринової кислоти менш точним індикаторним методом, і вже в разі виявлення пікринової кислоти відібрати пробу води за місцем її виявлення в природній локації для подальшого дослідження. А вже у лабораторних умовах за допомогою спектрофотометричних або мас-спектроскопічних приладів точно встановити її вміст у відібраній пробі.

Відомі методики визначення вмісту пікринової кислоти у воді є кількісними і багатостадійними. В таких методиках не використовують виникнення хромогенного сигналу на основі власного жовтого забарвлення пікринової кислоти. Відомі методики передбачають проведення додаткових хімічних реакцій з метою отримання забарвлення (хромогенного сигналу).

Окрім того, в основу операції безпосереднього вимірювання вмісту пікринової кислоти в відомих методиках після належної підготовки проби покладено обов'язкове використання електронного приладу – спектрофотометра. Фотометричне або точне вимірювання вмісту речовини, зокрема пікринової кислоти, за допомогою спектрофотометра здійснюють шляхом порівняння при рекомендованій методикою довжині електромагнітної хвилі у видимому діапазоні щільності забарвлення (оптичної густини) підготовленого зразка зі щільністю забарвлення наперед приготованих розчинів пікринової кислоти з вже відомими вмістами. Це робить відомі методики, по-перше, залежними від джерел електричної енергії для роботи спектрофотометра. По-друге, в польових умовах для вимірювання треба мати необхідні реактиви і спеціальний мірний посуд зі скла для приготування серії стандартних розчинів пікринової кислоти з наперед відомими концентраціями.

Особливість відомих кількісних методик визначення вмісту пікринової кислоти полягає в тому, що вони не спрямовані на якісне виявлення пікринової кислоти, а базуються на тому, що її наявність у об'єкті вже попередньо встановлена. В той же час, індикаторні методики хоч і не в повній мірі, проте виконують і функції якісного аналізу: себто окрім інформації про приблизний вміст пікринової кислоти дають оперативну відповідь на питання, чи присутній у природному об'єкті взагалі той граничний вміст пікринової кислоти, який відповідає чутливості індикаторної методики.

Обтяжливість та залежність від джерел електричного струму фотометричних методів визначення вмісту пікринової кислоти не дає можливості їх оперативного та ефективного використання в польових умовах. Індикаторні методи, в основу яких покладено процес концентрування проби води з метою посилення власного жовтого забарвлення пікринової кислоти безпосередньо у відібраній пробі води аж до виникнення хромогенного сигналу, яке сприймає людське око, не описані.

Найближчий аналог описаний вище в роботі [1]. Дана методика є фотометричною, пов'язаною з попередньою підготовкою проби і використанням спектрофотометричного приладу, який є електроенергозалежним. Решта робіт базується на такому самому способі і є його варіаціями, орієнтованими на об'єкт, в якому визначають вміст пікринової кислоти, та на більшу або меншу точність визначення концентрації пікринової кислоти.

Фотометричне визначення вмісту пікринової кислоти в природних об'єктах, наприклад в ґрунтах, водоймах, полягає у відборі проби, підготуванні її до проведення дослідження, безпосереднього вимірювання концентрації пікринової кислоти у пробі. Підготування проби полягає у екстракції пікринової кислоти належним органічним розчинником, ацетоном або іншим, додаванні реагентів, які викликають забарвлення, інтенсивність якого пропорційна концентрації пікринової кислоти. Фінішну процедуру, а саме визначення вмісту пікринової кислоти фотометруванням проводять з використанням спектрофотометричних приладів. Безпосередньо фотометрування обов'язково включає приготування серії калібрувальних розчинів з відомим вмістом пікринової кислоти, кожний в окремому мірному посуді. Без урахування приготування серії калібрувальних розчинів, фотометрування кожного з них та побудови калібрувальної лінії, тривалість лише одного аналізу складає близько 20 хвилин на одну пробу самої пікринової кислоти. При роботі з кожним калібрувальним розчином і з кожною пробю обов'язковим є промивання посуду дистильованою водою. Промивні води містять реактиви, які не можна виливати на ґрунт або в водні об'єкти в природних умовах, на території заповідників такі дії прямо заборонені. Тому в польових умовах

виникає необхідність мати додатково ємність для промивних вод, які утворюються під час проведення фотометричних аналізів.

Трудомісткість, значний час на проведення точного визначення пікринової кислоти у природних умовах, необхідність транспортування електроенергозалежного обладнання, скляного мірного посуду, дистильованої води і додаткових ємностей для промивних вод робить відомі методики визначення пікринової кислоти на етапі аналізів в польових умовах обтяжливими. А варто зазначити, що на стадії проведення аналізів в польових умовах в таких точних методиках потреба є далеко не завжди.

В основу корисної моделі поставлена задача виконати серійного швидкого, селективного та недорогого індикаторного визначення вмісту пікринової кислоти у зразках води в польових умовах.

Поставлена задача вирішується тим, що в способі індикаторного виявлення пікринової кислоти, який полягає у тому, що з природного об'єкта відбирають пробу, готують таку пробу до проведення дослідження, проводять дослідження і визначають концентрацію пікринової кислоти у пробі, згідно з корисною моделлю, після вилучення проби води з природного об'єкта її готують до дослідження шляхом відбирання з неї аліквоти мірним циліндром, вводять відміряну аліквоту в контакт з мембраною на основі поліелектролітного комплексу (ПЕК) полістиренсульфонату (PSS) та полідіалілдиметиламонію хлориду (PDADMAC), молекули пікринової кислоти адсорбуються на поверхні та в тілі такої мембрани, далі мембрану виймають з проби води, визначають вміст сконцентрованої пікринової кислоти візуально, шляхом порівняння забарвлення мембрани із зразками забарвлення.

Порівняння забарвлення мембрани із зразками забарвлення проводять з використанням надрукованих типографським способом зразків або через коди кольорів.

Функція мембрани полягає в тому, що молекули води вільно проходять через мембрану, а молекули пікринової кислоти адсорбуються на поверхні мембрани та в тілі мембрани. Таким чином відбувається концентрування молекул пікринової кислоти безпосередньо, починаючи з поверхні мембрани і далі в її тіло. В даному способі індикації пікринової кислоти у водних розчинах аналітичний сигнал виникає через те, що пікринова кислота природно має власне жовте забарвлення. Відомо, що у дуже розведених водних розчинах таке забарвлення не фіксується людським оком, а при концентраціях нижче $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ власне природне жовте забарвлення пікринової кислоти навіть не фіксується фотометричними приладами [1].

При контакті пікринової кислоти з мембраною на основі ПЕК PSS-PDADMAC відбувається концентрування пікринової кислоти на мембрані за рахунок адсорбції та виникає аналітичний сигнал у вигляді жовтого забарвлення мембрани. Під час концентрування пікринової кислоти її власне жовте забарвлення стає видимим, себто таким, яке вловлює людське око. Далі вміст сконцентрованої пікринової кислоти визначають візуально, шляхом порівняння забарвлення на поверхні мембрани із зразками забарвлення, надрукованого типографським способом або через коди кольорів.

Спосіб індикаторного виявлення пікринової кислоти у водних системах в діапазоні концентрацій від 10^{-4} до 10^{-5} моль/дм³ виконують таким чином. З природного об'єкта відбирають пробу води. З відібраної проби води мірним циліндром або мірною піпеткою відбирають рекомендовану аліквоту, наприклад, 5 см³. В аліквоту поміщають зразок мембрани площею 2 см² та витримують протягом 15 хв. За зміною забарвлення кольору мембрани визначають концентрацію ПК в досліджуваному розчині відповідно до кодів кольорів, наведених в таблиці з кодами кольорів для візуального індикаторного визначення вмісту пікринової кислоти.

Таблиця

Концентрація пікринової кислоти, моль/дм ³	Код забарвлення (HEX-коди)
0 (Контроль)	b8b9b3
$1 \cdot 10^{-5}$	c2c5aa
$2 \cdot 10^{-5}$	b4b991
$3 \cdot 10^{-5}$	bbc28f
$5 \cdot 10^{-5}$	b0b67a
$1 \cdot 10^{-4}$	a4a762

У випадку, коли концентрація ПК в досліджуваному розчині не відповідає заданому діапазону, а становить менше значення, рекомендується використовувати більшу аліквоту та час досягнення рівноваги адсорбції, наприклад, збільшити аліквоту в 2 рази і час контактування з мембраною в 2-4 рази. Для розрахунку концентрації пікринової кислоти використовують формулу:

$$C = C_0 \cdot \frac{5}{V},$$

де C – концентрація пікринової кислоти, яка визначається, моль/дм³;

C_0 – концентрація згідно калібрувальної палітри представленої у вигляді таблиця кодів кольорів для візуального індикаторного визначення вмісту пікринової кислоти, моль/дм³;

V – відібрана аліквота, дм³.

У випадку дуже низьких концентрацій, що дорівнюють менше $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³, аліквоту концентрують на мембрані PSS-PDADMAC з використанням ультрафільтраційної комірки та враховують ступінь концентрування.

Якщо проби води є прозорими, аналізи на вміст пікринової кислоти проводять без додаткової підготовки.

Якщо у пробі води присутні механічні домішки, в тому числі завислі речовини, які роблять зразок води каламутним і, тим самим, заважають визначенню пікринової кислоти, себто якщо вода у водному об'єкті візуально виглядає каламутною, одразу після вилучення проби води з водного об'єкту цю пробу необхідно профільтрувати за допомогою паперового фільтра для видалення завислих речовин.

Джерела інформації:

1. Thorne, Philip G., Thomas F. Jenkins. Development of a Field Method for Quantifying Ammonium Picrate and Picric Acid in Soil and Water/Thorne, P.G. Jenkins T.F. - Hanover, NH: Cold Regions Research and Engineering Laboratory, 1995. – 29 p.

2. Kumar, P. D. G., Kalleshappa, C. M., &Aravinda, H. B. (2015). Adsorption of Picric Acid onto Granular Activated Carbon from Aqueous Solution: Parametric, Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. International Journal of Latest Engineering and Management Research, 3(8), 45–58.

3. Method and device for the continuous colorimetric determination of cyanide-picrate complex: Patent EP 0 269 834 A2. Publ. Aug. 3, 1988. 8 p.

4. Zhao, Y., Li, Y., Chen, Y., & others. (2013). A detection method for picric acid in water by membrane separation enrichment and spectrophotometry (CN102305830B). Chinese Patent.