

Корисна модель належить до індикаторних способів виявлення у поверхневих природних та штучних водоймах, підземних водах, ґрунтових водах та стічних водах вмісту нітритної кислоти (HNO_2), її солей (нітритів) та/або інших сполук, які містять залишок нітритної кислоти і здатні до гідролізу з утворенням нітритного іону (NO_2^-) у водних розчинах.

Нітритні сполуки (нітритвмісні сполуки, нітрити) є наслідком біогенних процесів, антропогенної та техногенної діяльності людини і пов'язані з виробництвом нітратних добрив, а в разі ведення бойових дій - з використанням вибухових речовин на основі сполук нітрогену. В більшості випадків нітрити є результатом самоплинної конверсії природним шляхом нітратних сполук і є вторинними щодо нітратів. Отже, нітритвмісні сполуки можуть вказувати на наявність у воді надлишку нітратних мінеральних добрив, скиди стічних вод аграрних виробництв, скиди каналізованих стічних вод, наявність у воді або у ґрунті невикористаних вибухових речовин, вказувати на місця ведення бойових дій з використанням вибухових речовин і боєприпасів [1-3]. Своєчасне і оперативне виявлення нітритвмісних сполук у довкіллі дозволяє локалізувати місця їх фіксації. В подальшому на виявлених локаціях можна достатньо точно встановити як джерела нітритів, так і джерела первинних сполук і виробів, які призвели до утворення нітритів з подальшою орієнтацією на усунення або знешкодження джерел забруднення.

Вміст нітратів у природних водах і у питній воді є нормованим через їх токсичність [3-5].

Для оперативного виявлення нітритвмісних сполук в польових умовах, а в разі потреби, і в умовах виробництв зручно використовувати індикаторні методи, які вказують на наявність нітритвмісних сполук у концентраціях, вищих за гранично допустимі. Саме індикаторні методи є достатньо простими і швидкими у виконанні, особливо в природних умовах, незалежно від пори року і кліматичних умов.

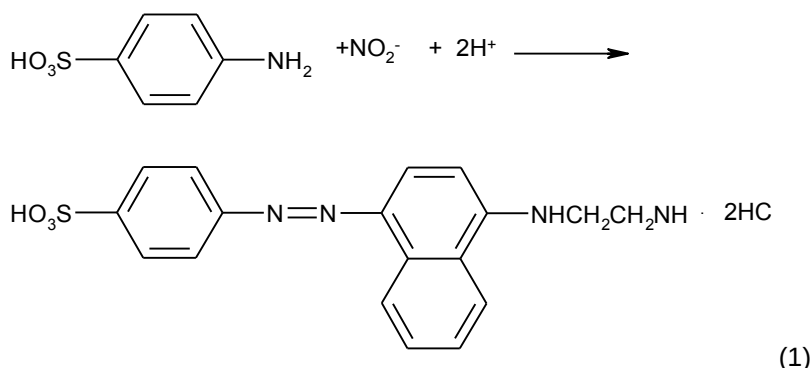
В індикаторних методах виявлення нітритвмісних сполук відбувається формування аналітичного сигналу у вигляді зміни забарвлення хромогенного компонента. Така зміна забарвлення сприймається візуально або як зміна кольору, або як зміна інтенсивності забарвлення. Зміна забарвлення або зміна інтенсивності забарвлення може бути порівняна візуально з індикаторною шкалою, яку, наприклад, друкують типографським способом на папері, або завантажують у мобільні пристрої як додаток.

Окрім реактиву Грісса, якісно та/або кількісно виявити наявність нітритвмісних сполук у довкіллі можна і іншими методами, в основу яких покладено окиснювально-відновлювальні хімічні взаємодії за участі нітритіону: біхроматний з використанням калій біхромату, йодний з використанням калій йодиду, або метод з використанням дифеніламіну. Такі методи не є в повній мірі універсальними [6].

Для більш точного кількісного визначення нітритів у питній воді використовують досить складну методику з застосуванням спектрофотометра. Таким способом аналізують питну воду на загальний вміст нітритів відповідно до ДСТУ ISO 6777:2003 "Якість води. Визначання нітритів. Спектрометричний метод молекулярної абсорбції" [7]. Відповідно до методики, нітрити у дослідній пробі взаємодіють з 4-амінобензолсульфонамідом у присутності ортофосфорної кислоти за рН 1,9 з утворенням діазонієвої солі рожевого комплексу з N-(1-нафтил)-1,2 діаміноетану солянокислого, який додають разом із 4-амінобензолсульфонамідом. Вимірюють за довжини хвилі 540 нм з використанням фотометричного приладу.

Зазначені вище методи, або не є достатньою мірою універсальними, або вимагають багато часу для підготовки проби, складного і енергозалежного обладнання та не підходять для оперативного індикаторного виявлення нітритів у природних умовах.

В той же час, методики, в яких використовують реактив Грісса, є одними з найбільш відомих, універсальних і поширених індикаторів для виявлення нітритвмісних сполук. Реактив Грісса являє собою суміш сульфанілової кислоти та N-(1-нафтил)етилендіаміну дигідрохлориду, при цьому утворюється органічний барвник рожевого-малинового кольору. Формула (1) описує взаємодію нітритів з реактивом Грісса.



Для проведення якісної реакції використовують розчин реактиву Грісса (10000 мг/дм³) та розчини

натрій нітриту (200, 400, 600 мг/дм³). До зразка проби води в чаші Петрі додають три краплини розчину реактиву Грісса. Залежно від концентрацій нітрит-іонів у воді спочатку розчин набуває слабо-рожевого забарвлення (концентрація іонів (NO₂⁻)=300 мг/дм³), потім насичено-рожевого (концентрація іонів (NO₂⁻)=400 мг/дм³), а за концентрації іонів (NO₂⁻)=600 мг/дм³ розчин набуває помаранчевого забарвлення.

Реактив Грісса є двокомпонентним. Компоненти застосовують у вигляді двох вихідних водних розчинів. Кожен водний розчин зберігають окремо один від одного, в своїй індивідуальній тарі. Розчини змішують між собою безпосередньо перед застосуванням. Недоліки використання реактиву Грісса у вигляді двох водних розчинів полягають у наступному. Вихідні розчини і сам готовий реактив Грісса мають нетривалий термін зберігання, не більше семи діб. Практично встановлено, в разі, якщо вода у відібраній пробі є каламутною, використання реактиву Грісса є неможливим.

Окрім того, в разі, якщо концентрація нітрит-іонів (NO₂⁻) у воді менша за 300 мг/дм³, забарвлення води після контактування з реактивом Грісса може не визначатися візуально, неозброєним оком. Використання фільтраційних мембран дає можливість сконцентрувати пробу води по нітрит-іонах безпосередньо в процесі індикаторного визначення нітрит-іонів у воді. Проте, відомі методи використання полімерних мембран щодо нітритвмісних сполук спрямовані не на індикаторне визначення нітритвмісних сполук, а просто на їх вилучення з води [8].

Близьким до запропонованого способу є спосіб очищення води від нітратів методом покращеної ультрафільтрації [9], який полягає в вибіркового вилученні з води нітритвмісних сполук за допомогою ультрафільтраційних мембран. В способі запропоновано використовувати ультрафільтраційні поліетерсульфонові мембрани, які модифіковані полідопаміном та поліакриловою кислотою. Вибірковість вилучення нітритів вирішують за рахунок сорбційного і хемосорбційного механізму, проте ніяких видимих людським оком змін забарвлення в процесі вилучення нітритів не відбувається. Таким чином візуальна індикація наявності нітритних сполук у воді, або встановлення їх вмісту не здійснюється.

Таким чином, реактив Грісса є більш універсальним реагентом для індикаторного визначення нітритів у воді, але термін його зберігання в готовому вигляді дуже обмежений.

Фільтраційні мембрани можуть бути засобом вилучення нітритів з води або концентрування їх у пробі. Також фільтраційні мембрани можуть бути використані як носій, на якому у вигляді чуттєвого шару нанесений реактив Грісса. В такому нанесеному на мембрану вигляді реактив Грісса після нанесення може зберігатися до півроку. Сама мембрана з чуттєвим шаром у вигляді реактиву Грісса стає засобом індикаторного визначення нітритів у воді.

В основу корисної моделі поставлено задачу створення способу виявлення нітритних сполук у воді та у водних розчинах, придатного для досить швидкого і дешевого визначення наявності та діапазонів концентрації нітритних сполук у воді з природних водоймищ або зі штучних водоймищ, де, зокрема, накопичують води, що були задіяні у технологічних процесах.

Поставлена задача вирішується в способі виявлення нітритних сполук у воді та у водних розчинах, включає відбір проб води з природного або штучного водоймища, з якої мірним циліндром відбирають об'єм рідини у 100 см³, полімерну мікрофільтраційну мембрану, виготовлену з ацетатцелюлози з розмірами пор 0,1-1 мкм та із нанесеним і закріпленим на ній реактивом Грісса, розташовують в тримачі, на мембрану за допомогою насоса подають відібраний об'єм рідини, який пропускають через мембрану протягом не менше, ніж 20 хвилин, по закінченні процесу фільтрування мембрану виймають з тримача та зорозово оцінюють її колір, порівнюють колір з табличними даними і визначають діапазон концентрації у воді нітритних сполук.

При проведенні фільтрування молекули води вільно проходять через пори з розмірами 0,1-1 мкм, а молекули будь-яких нітритвмісних, або нітрит-іонних сполук мають більший розмір і тому утримують у порах. Таким чином відбувається накопичення молекул нітритвмісних сполук або нітрит-іонів в розчині безпосередньо в шарі перед мембраною. При певному вмісті молекул взаємодія нітритвмісних сполук з реактивом Грісса, змоченим водою, призводить до появи явно видимого людським оком рожевого забарвлення, інтенсивність якого залежить від вмісту нітратів у відібраній пробі води та/або ґрунтового розчину.

Після просочування мембрани реактивом Грісса, додаванням речовин-стабілізаторів, закріплення на мембрані желатином і висушування обробленої таким чином мембрани, реактив Грісса переходить у стан сухого реагенту, закріпленого на мембрані і в такому вигляді може зберігатися до 180 діб. Саме в такому вигляді мембрани з нанесеним і закріпленим реактивом Грісса зберігають і транспортують до місць проведення аналізу і лише безпосередньо під час проведення аналізу реактив Грісса вступає в контакт з водою.

Після нанесення шляхом просочення на полімерну мембрану з ацетатцелюлози чутливого шару з реактиву Грісса і закріплення цього шару желатином мембрану висушують і далі, до використання, зберігають і транспортують до місця проведення аналізу в сухому вигляді. В такий спосіб можна продовжити термін зберігання компонентів реактиву Грісса від 7 діб у вигляді водних розчинів до 180 діб у сухому стані. Оскільки при пропусканні відібраної проби води або ґрунтового розчину через

фільтраційну мембрану неминуче відбувається звичайна фільтрація води, яка призводить до затримання перед мембраною механічних домішок, розподілених у воді або у ґрунтовому розчині. Таким чином, проба рідини, яка пройшла через мембрану, стає освітленою, тобто такою, що позбавлена каламутності. Чутливий шар з реактивом Грісса має знаходитися з боку мембрани протилежного до подачі проби. Незалежно від того, була вихідна проба каламутною чи ні, реактив Грісса завжди контактує з освітленою пробою, позбавленою каламутності.

Нанесення реактиву Грісса і закріплення його на мембрані желатином виконують наступним чином.

Сухі реактиви, зокрема крохмаль в кількості 0,5–0,6 г та готовий реактив Грісса в кількості $2 \pm 0,1$ г, зважують та ретельно розтирають.

Зважують речовину-стабілізатор (натрій сульфат або натрій тіосульфат) у кількості 0,5–1 г.

Окремо зважують сухий желатин в кількості $1,5 \pm 0,1$ г. У реакційну ємність відмірюють $100 \pm 0,1$ см³ дистильованої води. Зважений желатин додають до води, ретельно перемішують і отриману суміш за постійного перемішування нагрівають до 40–50 °С. Після повного розчинення желатину нагрівання припиняють. В розчин желатину додають попередньо перетерту суміш з крохмалю та реактиву Грісса і перемішують до повного розчинення. Для покращення зберігання готових мембран з нанесеним реактивом Грісса до розчину додають речовину-стабілізатор і перемішують до її повного розчинення.

Розчин, до якого входять желатин, крохмаль та реактив Грісса, наливають до ємності, в якій мембрана розміщена таким чином, щоб увесь час бути повністю зануреною в розчин. Тривалість насичення мембрани розчином складає 15 ± 1 хвилин.

Після витримання мембрани під розчином реактиву Грісса у желатині протягом 15 ± 1 хвилин просочену мембрану вилучають з розчину і переносять у сушарку, де її сушать до повного висушування, за температури 40–50 °С. Готову висушену мембрану зберігають у запакованому стані.

Індикаторне визначення наявності нітритвмісних сполук у пробі води відбувається наступним чином. Мембрану з нанесеним реактивом Грісса розташовують у спеціальному тримачі. З відібраної проби води або ґрунтового розчину відмірюють мірним циліндром об'єм рідини 100 см³ і за допомогою насоса подають на фільтрацію через мембрану протягом не менше 20 хвилин. Функцію насоса може виконувати медичний шприц відповідного об'єму. Насос або шприц поєднують з тримачем з встановленою мембраною за допомогою шлангу. За наявності у воді відповідного вмісту нітритвмісних сполук мембрана набуває рожевого забарвлення, інтенсивність якого залежить від концентрації нітритвмісних сполук у вихідній пробі води. Забарвлення мембрани порівнюють з кольоровою шкалою, друкованою на папері типографським способом і по шкалі визначають концентрацію нітритвмісних сполук у пробі води або ґрунтового розчину.

В таблиці представлені результати дослідження 100 см³ води з різною концентрацією нітритвмісних сполук.

Таблиця

Відібрано води на індикаторне визначення вмісту нітритвмісних сполук, см ³	Код забарвлення за шкалою HEX	Вміст нітритвмісних сполук у пробі води, мг/дм ³
100	b8b6a9	до 3
100	bfbdb1	3-10
100	c6b8ad	10-50
100	c6b2a7	50-200
100	bc927c	200-400
100	af806e	400-800

Спосіб, що запропонований, дозволяє швидко та доволі дешево виявити не тільки наявність нітритних сполук у водних розчинах в "польових" умовах, а й визначити кількісні межі їх вмісту. Отримана інформація дає змогу ефективніше розробляти стратегії локалізації джерела забруднення та очищення водних розчинів.

Перелік джерел

1. Технології виробництва вибухових речовин: курс лекцій / укладачі: М.Ф. Буллер, В.А. Роботко. - Суми: Сумський державний університет, 2022. - 211 с.

2. Синюшкін О.М., Кушко А.О. Основи вибухової справи і технології піротехнічних робіт: навч. посіб. / А.М. Синюшкін, А.О. Кушко. - Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2012. - 560 с.

3. Сучасні шляхи до чистої води: колективна монографія / автори: Андрусишина І.М., Бурлакова В.С., Василюк С.Л., Дрікер Ю.Д., Косогін О.В., Косогіна І.В., Мітченко Т.Є., Мудрик Р.Я., Орестов Є.О., Поляков В.Р., Стеценко В.В., Шахновський А.М. - Електронні текстові дані (1 файл: 59,0 Мбайт). - К.: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2024. - 376 с.

4. ДСанПіН 2.2.4-171-10 "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною"

[Електронний ресурс]. - Режим доступу: https://dbn.co.ua/load/normativy/sanpin/dsanpin_2_2_4_171_10/25-1-0-1180

5. ДСТУ 7525:2014 "Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості" [Електронний ресурс]. - Режим доступу: https://dbn.co.ua/load/normativy/dstu/vimogi_ta_metodi_kontroljuvannja_jakosti_pitnoji_vodi/5-1-0-1842

6. Methods for the detection and determination of nitrite and nitrate: A review / Q.-H. Wang et al. *Talanta*. 2017. Vol. 165. P. 709-720. URL: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.12.044> (date of access: 30.10.2024).

7. ДСТУ ISO 6777:2003 "Якість води. Визначання нітритів. Спектрометричний метод молекулярної абсорбції" [Електронний ресурс]. - Режим доступу: https://online.budstandart.com/ua/catalog/doc-page?id_doc=56481

8. Xiang, X., Wang, J., Liu, Q., Peng, M., Zhao, Y., Li, Q., Tang, A.; Liu, Y., Liu, H.-B. (2021). Виготовлення гібридної мембрани PVDF/CdS/Bi₂S₃/Bi₂MoO₆ та *Bacillus*/PVA для ефективного видалення нітритів. *Sep. Purif. Technol.*, 275, 119195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119195>

9. Konovalova V.V., Pobigay G.A., Burban A.F., Lapinskyi A.V. Water purification from nitrite by the enhanced ultrafiltration method. - *Journal of Chemistry and Technologies*, 2024, Vol. 32, Issue 3, pp. 681-693. - DOI: 10.15421/jchemtech.v32i3.299283. - <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i3.299283>.