

*Светлой памяти профессора
Аврама Борисовича Бланка
посвящается*

УДК 543.061 : 519.24

СОЗДАНИЕ ОБРАЗЦА СРАВНЕНИЯ ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО БИНАРНОГО ТЕСТИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗА(III) В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ

© 2008 **Е. А. Решетняк, Н. Н. Немец, А. В. Пантелеймонов, Е. А. Шугай, Ю. В. Холин**

Предложен образец сравнения для бинарного тестирования Fe(III) в возвратных попутно-пластовых водах. Визуальный сигнал основан на реакции взаимодействия Fe(III) с KSCN, иммобилизованным на пенополиуретане. Для выбора концентрации Fe(III) в образце сравнения применили статистический подход, ранее использованный для оценки предела обнаружения визуальных тест-методик. Оцененное значение пороговой концентрации Fe(III) меньше нормируемого показателя на величину, обеспечивающую риск ложно отрицательного результата тестирования не более 5%.

При контроле объектов окружающей среды, пищевых продуктов, лекарственных препаратов, биологических жидкостей растет число проб, которые необходимо анализировать. Наряду с автоматизацией анализа широко используется методология скрининга, которая удобна в тех случаях, когда контролируемый компонент присутствует не во всех пробах или, если и присутствует, то в концентрациях, обычно, ниже нормируемой или заданной каким-то иным способом величины [1]. При этом повышается роль качественного анализа, к задачам которого можно отнести:

1) Целевой анализ, осуществляемый, как правило, по специальным методикам и позволяющий «просеивать» образцы (проводить скрининг) на основе предварительно установленных критериев. Ответом в этом случае будет «да» — «нет» или «больше» — «меньше» установленной концентрации. Эта задача может решаться с помощью инструментальных или органолептических (чаще визуальных) тест-методов анализа [2—5]. Образцы, показавшие положительный результат, подлежат дальнейшему количественному анализу с использованием подтверждающих методик.

2) Идентификацию соединений, установление их структуры с применением достаточно сложных физико-химических аппаратных методов разделения (хроматография, капиллярный электрофорез) и распознавания (эмиссионная и молекулярная спектроскопия, масс-спектрометрия). Ответом в этом случае будет название элементов, веществ или их групп [2, 5]. Анализ может быть одномерным (использование одного идентификационного признака, например, времени удерживания, индексов Ковача в хроматографии) и многомерным (использование нескольких независимых идентификационных признаков, например, наборов оптических спектров поглощения или испускания) [2, 6—10].

Для выполнения поставленных задач нужны образцы сравнения, стандартные вещества, системы компьютерной идентификации. Стандартные образцы нужны и для проверки правильности (валидации) методик качественного анализа, для проведения внутри- и межлабораторного контроля качества, профессионального тестирования в области качественного анализа [5, 9, 11—13].

Сертифицированные (стандартные) образцы сравнения существуют только для небольшого числа качественных испытаний в области микробиологии, эпидемиологии, токсикологии [14, 15]. Поэтому создание лабораторных образцов сравнения является основной проблемой аналитиков; дальнейшее использование образцов должно обеспечивать требуемую надежность результатов тестирования (уровень погрешности или неопределенности).

При разработке образцов сравнения для визуального бинарного тестирования нужно учитывать особенности методологии скрининга по сравнению с обычными аналитическими методами — скрининг относится больше к качественному, чем к количественному анализу. Предварительное обследование должно быть, по возможности, дешевым, простым, не требующим сложной пробоподготовки и высокой квалификации исполнителя; скрининг должен обеспечивать массовость, т.е. быструю обработку большого числа проб. На основании выбора ответа из двух

возможных вариантов (ДА / НЕТ) сразу принимается решение. Отрицательный результат считается правильным и окончательным, с такими пробами больше дела не имеют. Поэтому ложный отрицательный результат является более опасным, чем ложный положительный. Это обстоятельство заставляет повышать надежность средств, используемых для скрининга [1, 3, 13].

Все авторы обзоров [2, 5, 9, 11—14] указывают на необходимость введения единой терминологии качественного анализа, использования процедур и правил, предусматриваемых наукой об измерении, т.е. метрологией [16]. Международных документов, руководств, пособий по оценке неопределенности качественного анализа до сих пор нет. В 2002 г. в рамках EUROCHEM была создана специальная рабочая группа для подготовки официального руководства по метрологии качественного анализа «MEQUALAN», но пока опубликован только проект документа [17]. Для методик анализа с бинарным откликом вместо понятия «неопределенность» предложено использовать понятие «ненадежность» (unreliability) [13, 17]; высокая надежность означает низкий уровень ошибочных результатов тестирования [2].

При обсуждении проблемы создания и применения образцов сравнения авторы публикаций [3, 4, 9, 13] используют различные термины. Нормируемую концентрацию, которая может совпадать с предельно допустимой или опасной концентрацией примеси в анализируемых объектах (предварительно установленной официальными органами или заказчиком), называют «threshold value», «threshold limit» — «граничный уровень» [3, 9, 13], «permitted level» — «разрешенный уровень» [13], «pre-set value» — «предварительно установленный уровень» [13], «specification limit» — «допускаемое значение» [13]. Рассматривая нормирование содержания примесей в материалах высокой чистоты, А.Б. Бланк называл **предельным** и обозначал $c_{\text{пред}}$ такое содержание, начиная с которого примесь ухудшала свойства материалов (по экспериментальным или теоретическим данным) [4].

Если проводить бинарное тестирование, используя один образец сравнения, концентрация аналита в котором совпадает с нормируемой (предельной) концентрацией, то на практике эта $c_{\text{пред}}$ «размывается» в интервал концентраций c_1 — c_2 (рис. 1). Для концентраций меньше c_1 все наблюдатели, независимо от того, как был сформулирован для них вопрос, приходят к одному выводу: концентрация аналита в контрольном образце c_x меньше $c_{\text{пред}}$. Для концентраций, превосходящих c_2 , все ответы наблюдателей будут: $c_x > c_{\text{пред}}$. А в интервале c_1 — c_2 будут получены как отрицательные, так и положительные ответы, т.е. результат тестирования может быть ложным. Этот интервал концентраций называют **интервалом ненадежности** (unreliability interval) [2, 5, 8, 9, 13].



Рис. 1. Иллюстрация интервала ненадежности для бинарного тестирования

Для химика важнее не пропустить ложный отрицательный результат ($c_x < c_{\text{пред}}$), чем ложный положительный, поэтому уровень концентрации в образце сравнения должен быть задан ниже $c_{\text{пред}}$ настолько, чтобы вероятность пропуска нежелательных результатов не превышала заданную, например, 5, 1 или 0.1% [4]. В литературе этот уровень концентрации называют «пороговым значением», «пороговым уровнем» или «пороговым пределом» — «cut-off value» [14], «cut-off level» [3], «cut-off limit» (c_L) [5, 8]. Образец сравнения, в котором содержание анализируемого компонента соответствует пороговому уровню, А.Б. Бланк назвал «предельной пробой», а концентрацию аналита в нем обозначил $c_{\text{сравн}}$ [4].

Для оценки пороговой концентрации аналита в образце сравнения ($c_{\text{сравн}}$), обеспечивающую заданную надежность бинарного тестирования, необходимо исследовать диапазон concentra-

ций, в котором вероятность обнаружения различий сигналов от образца сравнения и нормируемого образца¹, $P(c)$, меняется от 0 до 1. Т. е. для части идентичных проб при ответе на вопрос: «Видите ли Вы различие в окраске, мутности, запахе или др. от образца сравнения и нормируемого образца?» — часть наблюдателей отвечает «Да», а часть наблюдателей — «Нет». Этот интервал ненадежности «сверху» будет ограничен предельной концентрацией, а внутри интервала c_1 — $c_{\text{пред}}$ будет выполняться условие $0 < P(c) < 1$.

Зависимость $P(c)$ в интервале ненадежности называют «кривой эффективности» («performance characteristic curve», «probability-concentration graph») [13, 17] (рис. 2). Если подобрать математическую функцию, аппроксимирующую эмпирическую зависимость частот обнаружения различий сигналов ($P^{\text{эмп}}$) от концентрации, то искомое значение $c_{\text{сравн}}$ можно вычислить, задавая, например, $P(c) = 0.95$. При этом надежность бинарного тестирования будет соответствовать 95%, а вероятность пропуска ложных отрицательных результатов не превысит 5%.

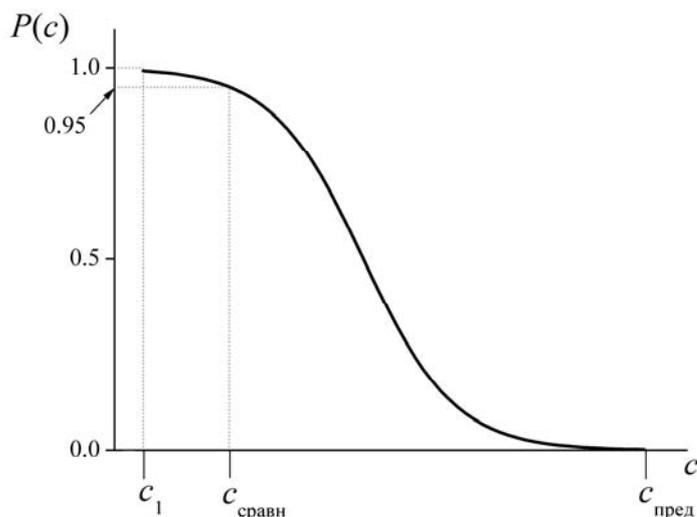


Рис. 2. Кривая эффективности

При оценке значения cut-off limit с использованием визуального тестирования авторы работ [5, 8, 9, 11, 13, 14] не обсуждают вид математической функции, описывающей $P(c)$ в интервале ненадежности. В лучшем случае указывают число образцов, которые необходимо иметь для выявления интервала ненадежности [5, 9, 11], а кривую эффективности строят достаточно произвольно.

Пример теоретического решения такой задачи показал А.Б. Бланк [4]. Для установления концентрации примесных сульфатов в стандартном образце сравнения («предельной пробе»), который в последствии мог бы быть применен для разбраковки материала иодида натрия ос. ч. (м) 25-3, автор воспользовался подходом, предложенным в 1955 г. Н.П. Комарем для оценки предела обнаружения качественных реакций [18]. А.Б. Бланк построил теоретическую кривую эффективности, предположив, что $P(c)$ описывается функцией нормального распределения. При этом автор уточнил, что распределение результатов $P(c)$ в интервале ненадежности может отличаться от нормального.

Поставленная в данной работе задача создания образца сравнения для бинарного тестирования железа(III) возникла с необходимостью быстрого контроля гидрогеологами Fe(III) в возвратной попутно-пластовой воде [19].

При добыче нефти и газа на поверхность земли поднимается сопутствующая вода. Чтобы не нарушать природного гидродинамического равновесия, эта вода должна быть возвращена обратно в недра. В пластовых водах железо содержится, в основном, в виде гидрокарбоната железа(II). При выходе из скважины вода бесцветна и прозрачна, но при контакте с воздухом выпадает осадок гидроксида железа(III), который является составной частью взвешенных веществ.

¹ Нормируемый образец (здесь и далее) – тест-образец, в котором содержание анализируемого компонента соответствует нормированной (предельной) концентрации

Вода дополнительно загрязняется ингибиторами гидратообразования и коррозии, поверхностно-активными веществами и другими примесями [20]. Перед возвратом в поглощающий пласт на глубину до 4 км вода проходит некоторые этапы подготовки, в частности, отстаивается в металлических емкостях [21]. Содержание загрязняющих компонентов в возвратной воде (механические примеси, нефтепродукты, SO_4^{2-} , H_2S , CO_2 , Fe(III), растворимый кислород, метанол) нормируется, в частности, концентрация Fe(III) не должна быть выше 10 мг/л [19].

К настоящему времени для визуального контроля железа(II, III) в водных объектах предложено достаточно много тест-систем на основе различных сорбентов и химических реакций [22, 27]. В качестве примеров можно привести реагентные индикаторные бумаги (РИБ) с ковалентно-привитыми формазанами [23, 24]; РИБ с иммобилизованными фенилфлуороном [25], гексацианоферратом меди [26], гексацианоферратом цирконила [27]; тест-методики на основе комплексообразования в растворе Fe(III) с тиоцианатом калия [28], Fe(II) с 1,10-фенантролином [29, 30], Fe(II) 4,7-дифенил-1,10-фенантролином [31] и с последующей сорбцией продуктов реакции на пенополиуретане (ППУ) [28, 29, 31] или катионообменнике [30]. Большинство перечисленных тест-систем позволяют контролировать железо на уровне его микрограммовых содержаний, это достигается концентрированием пробы (прокачка исследуемого раствора через реакционную зону РИБ или встряхивание сорбента с определенным объемом пробы).

Выбирая тест-систему для бинарного тестирования Fe(III) в возвратных попутно-пластовых водах, мы исходили из следующих требований:

- сорбент и реагенты должны быть доступны, чтобы тест-средство можно было изготовить в лабораторных условиях;
- наблюдатель должен обнаруживать различие в интенсивности окраски тест-средств вблизи нормируемой концентрации;
- интервал ненадежности должен быть достаточно узким.

В качестве реагентов нами были опробованы: сульфосалициловая кислота, тиоцианат калия, фенантролин, дипиридил; реакции проводили в растворе и с использованием сорбентов — порошкообразной метилкремниевой кислоты, ППУ, фильтровальной бумаги и желатиновой пленки. Выбор остановили на реакции взаимодействия Fe(III) с KSCN, предварительно иммобилизованным на пенополиуретане. В отличие от условий тест-реакции, описанных в [28, 32], тиоцианатные комплексы Fe(III) не извлекаются из раствора на ППУ, а образуются за короткое время сразу на сорбенте. Это позволило понизить чувствительность тест-реакции и приготовить тест-образцы с концентрациями Fe(III), близкими к нормируемой концентрации (10 мг/л), которые визуально отличались по интенсивности красной окраски.

При оценке пороговой концентрации железа(III) в образце сравнения мы применили статистический подход, который ранее использовали для оценки предела обнаружения визуальных тест-методик [33-36].

Экспериментальная часть

Сорбент, реактивы и оборудование. В работе использовали листовой пенополиуретан марки 22-3.0 в виде таблеток массой ~ 0.02 г, диаметром 16 мм, высотой 5 мм. Для очистки от примесей таблетки ППУ выдерживали 30 мин. в растворе 0.1 моль/л HCl, промывали водой до pH 5–6 и ацетоном, отжимали между листами фильтровальной бумаги и высушивали на воздухе [32]. Подготовленные таблетки хранили в темном месте.

Все растворы готовили на дистиллированной воде, используя реактивы с квалификацией не ниже «ч.д.а». Исходные растворы 5 моль/л KSCN и 1 моль/л сульфосалициловой кислоты готовили по точным навескам. Концентрацию ионов железа в исходном растворе ~ 0.2 моль/л FeCl_3 устанавливали комплексонометрическим титрованием с сульфосалициловой кислотой [37].

Из растворов KSCN и H_2SO_4 удаляли примеси Fe(III) с помощью очищенных таблеток ППУ. Для этого таблетки погружали в раствор, удаляли из них пузырьки воздуха стеклянной палочкой и встряхивали на аппарате для механического встряхивания в течение 30 минут. Таблетки вынимали из раствора и выкидывали, а процедуру очистки повторяли до тех пор, пока таблетки переставали окрашиваться в красный цвет [32].

В качестве референтного метода использовали спектрофотометрическое определение Fe(III) с сульфосалициловой кислотой [38]. Определение основано на реакции образования желтого

комплекса железа(III) с сульфосалициловой кислотой в щелочной среде (рН 10, аммиачный буфер). Поглощение комплекса измеряли при $\lambda = 430$ нм на фотоколориметре КФК-3. Методика позволяла определять железо(III) в интервале концентраций 1.0—12.0 мг/л.

Диффузное отражение окрашенных таблеток ППУ измеряли на спектрофотометре СФ-2000. Для построения градуировочной зависимости коэффициенты диффузного отражения (R) при заданной длине волны пересчитывали в функцию Гуревича-Кубелки-Мунка (F) по формуле:

$$F = (1 - R)^2 / 2R.$$

Приготовление тест-средства. В мерную колбу вместимостью 25 мл вносили 2.5 мл раствора 5 моль/л KSCN, 1.5 мл раствора 0.2 моль/л H₂SO₄ и доводили до метки водой. Полученный раствор переливали в коническую колбу и погружали в него 5 очищенных таблеток ППУ. Колбу с содержимым встряхивали в течение 30 мин., таблетки извлекали из раствора и высушивали на воздухе.

Тестирование. Белую таблетку ППУ с нанесенным реагентом помещали в 25 мл стандартного или испытываемого подкисленного серной кислотой раствора железа(III) (рН ~ 2), быстро прижимали стеклянной палочкой для удаления пузырьков воздуха и сразу же вынимали из раствора (время контакта ППУ с раствором не превышало 20 с). Таблетка приобретала красный цвет, ее подсушивали между листами фильтровальной бумаги.

Оценка пороговой концентрации Fe(III) в образце сравнения. Алгоритм оценки $c_{\text{сравн}}$ реализовали следующим образом:

Выявляли интервал ненадежности группой из 10-15 независимых наблюдателей. Для этого приготовили образец для $c(\text{Fe}^{3+}) = 10,0$ мг/л (нормируемый образец) и образцы с меньшими концентрациями (образцы сравнения). Наблюдателям задавали вопрос: «Отличается ли интенсивность окраски образца сравнения от окраски нормируемого образца?» и получали ответы: «Да» или «Нет». За нижнюю границу интервала ненадежности принимали концентрацию, для которой получали только положительные ответы.

Выявленный интервал ненадежности разбивали на k концентраций с шагом Δ_c , который превышал стандартное отклонение приготовления растворов s_v .

Для каждого значения c_k получали по две выборки, состоящие из 45-50 результатов трех серий наблюдений (от серии к серии повторяли реакцию с новым тест-средством, используя новые порции растворов). Вычисляли частоты обнаружения различий в окраске образцов для концентрации c_k в каждой серии: $P(c_k) = n_k / N_k$, где n_k — число положительных ответов наблюдателей, N_k — общее число испытаний в серии.

Усредняли значения частоты по сериям, находя $\overline{P(c_k)}$; вычисляли дисперсию (s_k^2) и стандартное отклонение (s_k) частоты.

Для первой из выборок проверяли соответствие эмпирической зависимости математическим функциям известных распределений (нормального, логистического, логнормального, экспоненциального, и Вейбулла), используя статистические критерии χ^2 и Колмогорова-Смирнова λ . Параметры распределений и значения статистик вычисляли, как описано в [34, 36]. Выбрав вид распределения, при доверительной вероятности $P(c) = 0.95$ вычисляли первую оценку пороговой концентрации $c_{\text{сравн},1}$.

Для получения второй оценки пороговой концентрации объединяли результаты двух выборок для каждого значения c_k и получали вторую оценку $c_{\text{сравн},2}$. Если отличие $c_{\text{сравн},2}$ от предыдущей оценки $c_{\text{сравн},1}$ не превышало Δ_c , ее принимали за окончательное значение пороговой концентрации в образце сравнения. При значимом различии первой и второй оценок эксперимент необходимо было пополнить.

Подготовка образцов пробы природной воды к анализу [38]. В возвратной попутно-пластовой воде возможно высокое содержание органических веществ, в частности, нефтепродуктов. Это мешает как спектрофотометрическому определению, так и тест-контролю железа(III) (нефтепродукты сорбируются на ППУ). Мешающее влияние матрицы устраняли выпариванием пробы воды с азотной и серной кислотами. Для этого в стаканчик вместимостью 100 мл наливали 50 мл исследуемой воды, добавляли по 1 мл концентрированных кислот и содержимое выпаривали до появления густых паров серной кислоты (объем пробы уменьшался примерно в 2 раза). К оставшемуся раствору с осадком добавляли 5 мл теплой разбавленной (1:9)

азотной кислоты и суспензию фильтровали через бумажный фильтр. Фильтрат собирали в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили до метки дистиллированной водой.

Если концентрация Fe(III) в исследуемой пробе была больше 10 мг/л, то полученный после кислотного разложения матрицы раствор разбавляли.

Результаты и их обсуждение

Иммобилизация реагента и комплексов ионов железа на ППУ.

Физико-химические основы сорбции тиоцианатных комплексов Fe(III) на ППУ были изучены при разработке экспрессной сорбционно-фотометрической методики определения общего содержания железа в минеральных кислотах [39, 40]. Комплексы сорбировали на ППУ, а затем вымывали ацетоновым раствором NH₄SCN и фотометрировали.

Авторы установили, что в интервале pH 0-3 сорбция не зависит от кислотности среды, от природы кислоты (HCl, H₂SO₄ или HNO₃) и от природы катиона (K⁺, Na⁺, NH₄⁺ или H⁺); ионы SCN⁻ хорошо сорбируются вследствие образования в фазе ППУ слабой кислоты HSCN; механизм сорбции тиоцианатных комплексов железа является гетеролигандным и осуществляется за счет образования донорно-акцепторной связи между центральным ионом и электронодонорными атомами кислорода или азота ППУ. В этом случае сорбент выступает в качестве дополнительного лиганда. Сорбцию ионов железа в общем виде представляли следующей схемой (чертой сверху обозначена твердая фаза сорбента):



где M — катион щелочного металла или ион водовода, L — электронодонорные атомы кислорода или азота ППУ. Был сделан вывод о том, что при малых концентрациях KSCN (< 0.01 моль/л) в фазе сорбента доминирует гетеролигандный комплекс Fe(SCN)₃L₃, который при увеличении концентрации тиоцианата превращается в комплекс [Fe(SCN)₄L₂]⁻ [40].

В условиях данной работы в растворе для модифицирования ППУ поддерживали концентрацию KSCN 0.5 моль/л и pH 2. Такая же кислотность была в растворах для тестирования. Можно утверждать, что стехиометрическое соотношение металл : лиганд (SCN⁻) в продукте гетерогенной тест-реакции равно 1 : 4.

Мы убедились в линейной зависимости диффузного отражения комплекса, иммобилизованного на ППУ, от концентрации Fe(III) в растворе в диапазоне 2-12 мг/л (рис. 3) и в воспроизводимости интенсивности окраски тест-образцов. Для этого приготовили 5 таблеток ППУ, отвечающих с(Fe³⁺) в растворе 10 мг/л, и измерили спектры отражения иммобилизованных комплексов. Различия в значениях коэффициентов диффузного отражения пяти спектров не превысили 0.01.

Выбранные условия быстрого тестирования (до 20 с) предотвращают вымывание KSCN с сорбента. При увеличении времени контакта модифицированных таблеток ППУ с раствором металла появлялась розовая окраска раствора.

Оценка пороговой концентрации Fe(III) в образце сравнения.

Согласно описанному выше алгоритму, выявили интервал ненадежности — от 10,00 до 9,50 мг/л. Интервал удалось разбить на 8 концентраций с шагом Δ_c = 0,05 мг/л и для каждой концентрации получить две выборки по 50 результатов наблюдений.

Ранее было предложено характеризовать качество тест-систем значением относительной ширины области ненадежной реакции [35], эта характеристика напрямую связана с устойчивостью тест-реакции к внешним воздействиям. Область ненадежной реакции, которую выявляли при оценке предела обнаружения аналита, может быть названа интервалом ненадежности [2, 5, 36]. Тогда значение относительной ширины интервала ненадежности можно вычислить как отношение разности верхней и нижней границ к значению нижней границы концентраций интервала. Для исследуемой тест-системы это значение равно ≈ 0.05, интервал ненадежности оказался очень узким (0.05 < 1). В этом случае 50 наблюдений должно быть достаточно для выбора функциональной зависимости частот обнаружения в интервале ненадежности и оценки C_{сравн} [35, 41].

Из графических зависимостей и данных, приведенных в табл. 1, следует, что эмпирическая зависимость P^{эмп}(с) уже для 50 наблюдений не противоречит ни одной из гипотез о виде распределения. Вычисленные значения статистик χ²_{эмп} и λ_{эмп} не превышают 5%-ных точек распре-

делений χ^2 и λ . При увеличении числа наблюдений до 100 принятые гипотезы не отвергаются. В таких условиях предпочтение следует отдать распределению с наименьшими значениями вычисленных критериев [34-36].

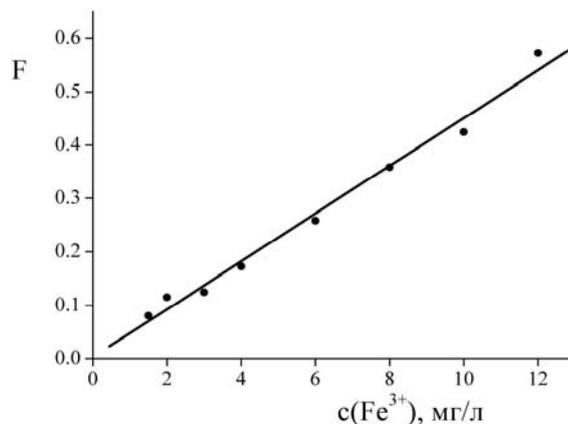


Рис. 3. Зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка при $\lambda = 500$ нм от концентрации железа(III) в растворе

В работе [36] для подбора кривых эффективности предложено сократить перечень математических функций и описывать эмпирические зависимости $P^{эмп}(c)$, имеющие перегиб, функцией логистического распределения, а кривые без перегиба — функцией экспоненциального распределения. В нашем случае наименьшие значения вычисленных критериев $\chi^2_{эксп}$ и $\lambda_{эксп}$ получены для экспоненциального распределения, ему и отдали предпочтение.

Полученные оценки пороговой концентрации Fe(III) в образце сравнения для всех функций распределения оказались близкими (табл. 1), а отличие значений $c_{сравн,2}$ от $c_{сравн,1}$ не превысило $\Delta_c = 0.05$ мг/л.

В качестве окончательной оценки пороговой концентрации приняли значение $c_{сравн,2} = 9.63$ мг/л.

Таблица 1. Результаты выбора аппроксимирующих функций и оценки пороговой концентрации Fe(III) в образце сравнения ($\chi^2_{f=5}(\alpha = 5\%) = 11.1$ и $\lambda_{f=5}(\alpha = 5\%) = 0.56$)

Вид теоретического распределения		Общее число наблюдений (N)	
		50	100
Нормальное	$\chi^2_{эксп}$	2.43	8.35
	$\lambda_{эксп}$	0.56	0.37
	$c_{сравн},$ мг/л	9.57	9.57
Логнормальное	$\chi^2_{эксп}$	2.35	8.19
	$\lambda_{эксп}$	0.56	0.37
	$c_{сравн},$ мг/л	9.57	9.57
Логистическое	$\chi^2_{эксп}$	2.16	7.47
	$\lambda_{эксп}$	0.53	0.38
	$c_{сравн},$ мг/л	9.55	9.55
Экспоненциальное	$\chi^2_{эксп}$	0.72	4.45
	$\lambda_{эксп}$	0.41	0.18
	$c_{сравн},$ мг/л	9.62	9.63
Вейбулла	$\chi^2_{эксп}$	0.80	4.10
	$\lambda_{эксп}$	0.47	0.21
	$c_{сравн},$ мг/л	9.60	9.63

Результаты спектрофотометрического определения и бинарного тестирования железа(III) в пробах возвратной попутно-пластовой воды.

Для анализа были представлены пробы воды Юльевского нефтегазового промысла Харьковской области после фильтра. Пробы подвергли кислотному разложению, а затем проанализировали спектрофотометрическим и тестовым методами (табл. 2). Результаты фотометрического

определения содержания Fe(III) в пробах подтверждают правильность предложенной методики тестирования с использованием одного образца сравнения.

Таблица 2. Результаты определения содержания Fe(III) в пробах возвратной попутно-пластовой воды методом спектрофотометрии и тест-методом.

Проба		с(Fe(III)), мг/л	
		Спектрофотометрия	Бинарное тестирование
№1	Без разбавления	> 12	> 9.63
	10-кратное разбавление	4,95	< 9.63
№2	Без разбавления	> 12	> 9.63
	10-кратное разбавление	5.57	< 9.63

Литература

1. Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 8. С. 794.
2. Мильман Б.Л., Конопелько Л.А. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 12. С. 1244-1258.
3. Valcárcel M., Cárdenas S., Gallego M. Trends Anal. Chem. 1999. V. 18. № 11. P. 685-694.
4. Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 7. С. 800-807.
5. Cárdenas S., Valcárcel M. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 477-487.
6. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С. Компьютерная идентификация органических соединений. М.: Академкнига, 2002. 197 с.
7. Шаевич А.Б., Мучник В.Л. Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 3. С. 481-492.
8. Lendl B., Karlberg B. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 488-492.
9. Rios A, Tellez H. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 509-515.
10. Milman B.L. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 493-508.
11. Simonet B.M. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 525-531.
12. Elison S.L.R., Fearn T. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 468-476.
13. Trullós E, Ruisánchez I., Rius F.X. Trends Anal. Chem. 2004. V. 23. № 2. P. 137-145.
14. Forsum U., Hallander H.O., Kallner A., Karlsson D. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 546-555.
15. Farre M., Brix R., Barcelo D. Trends Anal. Chem. 2005. V. 24. № 6. P. 532-545.
16. Золотов Ю.А. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 7. С. 677.
17. Ríos A., Barceló D., Buydens L., Cárdenas S., Heydorn K., Karlberg B., Klemm K., Lendl B., Milman B., Neidhart B., Stephany R.W., Townshend A., Zschunke A., Valcárcel M. Accred. Qual. Assur. 2003. V. 8. P. 68-77.
18. Комарь Н.П. Основы качественного химического анализа. I. Ионные равновесия. Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1955. 448 с.
19. СОУ 90.0-30019775-041:2005. Охорона природи. Поводження з відходами. Захоронення стічних вод у надра з використанням нафтогазових свердловин. Київ, 2005. 39 с.
20. Апельцин И.З. Подготовка воды для заводнения нефтяных пластов. М.: Гостехиздат, 1960. 268 с.
21. Низамов К.Р. Нефтепромысловое дело. 1972. № 8. С. 16-19.
22. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
23. Островская В.М., Аксенова М.С., Медведева Р.Л. Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42. № 12. С. 2201-2204.
24. Островская В.М., Виноградов В.Ю., Лифинцева Т.В., Страдомская Е.А., Боева Л.В., Завеса М.П., Музыкава Л.А. Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 10. С. 1081-1087.
25. Панталер Р.П., Тимченко А.К., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 4. С. 384-386.
26. Амелин В.Г. Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 9. С. 991-993.

27. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. М.: ФГУП ВТИИ, 2002. 226 с.
28. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Успехи химии. 2002. Т. 71. № 2. С. 180-197.
29. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Рунов В.К. Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51, № 6. С. 600-604.
30. Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57, № 11. С. 1197-1201.
31. Ivkova T.I., Pantaler R.P., Blank A.B., Reshetnyak E.A., Vakhovskaya Yu.Eu. Functional materials. 2004. V. 11. № 2. P. 294-299.
32. Дмитриенко С.Г. Сорбционно-фотометрические и тест-методы анализа с применением пенополиуретанов. Практическое руководство. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2003. 33 с.
33. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Холин Ю.В., Светлова Н.В. Островская В.М. Вестн. Харьк. нац. ун-та. 2003. № 596. Вып. 10 (33). С. 90-98.
34. Островская В.М., Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Пантелеймонов А.В., Холин Ю.В. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 10. С. 995-1002.
35. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 10. С. 1102-1109.
36. Пантелеймонов А.В., Никитина Н.А., Решетняк Е.А., Логинова Л.П., Бугаевский А.А., Холин Ю.В. Методы и объекты хим. анализа. 2008. (в печати).
37. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Мир, 1975. 536 с.
38. Унифицированные методы исследования качества вод. Часть I. Методы химического анализа вод. М.: СЭВ, 1987. 1244 с.
39. Сухан В.В., Набиванец Б.И., Трохименко О.М., Лысенко Е.Н., Горлач В.Ф. Укр. хим. журн. 1998. Т. 64, № 8. С. 121-125.
40. Набиванец Б.И., Лысенко Е.Н., Сухан Т.А., Зубенко А.И., Горлач В.Ф., Сухан В.В. Журн. общ. химии. 1999. Т. 69, № 2. С. 192-196.
41. Никитина Н.А. Тест-методы химического анализа с визуальной индикацией: метрологическое обеспечение, новые тест-системы: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02 / ХНУ имени В.Н. Каразина. – Харьков, 2006. – 140 с.

Поступила в редакцию 21 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). E. A. Reshetnyak, N. N. Nemetz, A. V. Panteleimonov, E. A. Shugay, Yu. V. Kholin. Development of a reference sample for visual binary testing of Fe(III) in groundwater.

A new reference sample for binary testing of Fe(III) in return associated-stratum water is proposed. Visual response is due to chemical reaction between Fe(III) and KSCN immobilized on polyurethane foam. The Fe(III) concentration has been selected using previously tested statistical approach. Estimated threshold level is less than critical index; the difference provides at most 5% risk of false negative response.