

УДК 519.245+53.085.3]: 543

## О МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ТЕСТ-МЕТОДОВ, ОСНОВАННЫХ НА ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНДИКАТОРНЫХ ТРУБОК ДЛЯ АНАЛИЗА СОСТАВА ЖИДКИХ ПРОБ

© В.П. Андреев, Н.С. Плисс, Е.И. Моросанова<sup>1</sup>, Ю.А. Золотов<sup>1</sup>

*Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет*

Поступила в редакцию 18 мая 1999 г.

Построена математическая модель индикаторных трубок для анализа жидких сред. Исследован вопрос о связи чувствительности, точности, величины линейного концентрационного диапазона и режима анализа.

### ВВЕДЕНИЕ

Актуальной задачей аналитической химии является разработка простых, дешевых и экспрессных тест-методов [1]. Перспективный вариант тест-методов — метод индикаторных трубок, развит в последнее время для анализа растворов [2]. Метод заключается в чувствительном, достоверном и экспрессном определении концентрации искомого компонента пробы путем измерения длины окрашенной зоны, возникающей в индикаторной трубке после ее контакта с анализируемым раствором. Важным преимуществом метода индикаторных трубок является простота его технической реализации; так, недавно [3,4] был предложен вариант метода, не требующий прокачки анализируемого раствора через индикаторную трубку с помощью шприца или насоса. Согласно предложенного варианта метода проба поступает под действием капиллярных сил после опускания конца трубки в анализируемый раствор. Успех разработки новых индикаторных трубок в большой степени зависит от выбора аналитического реагента и способа его иммобилизации для получения индикаторного порошка. Обсуждению этого вопроса посвящен ряд статей [3-6]. Менее исследован вопрос о предельных потенциальных возможностях таких тест-методов, о зависимости чувствительности, точности, величины линейного диапазона определяемых концентраций от режима проведения анализа. Цель настоящей работы состояла в изучении этих вопросов путем математического моделирования процессов в индикаторных трубках. Рассмотрено несколько возможных способов ввода пробы в индикаторную трубку и проведено сравнение их характеристик.

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И МЕТОД РЕШЕНИЯ

Существо моделируемого процесса заключается в следующем: через заполненную индикаторным порошком трубку пропускается анализируемый раствор — проба. Индикаторный порошок неподвижен и содержит реагент, вступающий в хи-

мическую реакцию с определяемым компонентом пробы, в результате чего образуется окрашенный продукт химической реакции. Длина образовавшейся окрашенной зоны считается мерой концентрации определяемого компонента в пробе. Существо процесса и принятые при построении математической модели обозначения иллюстрируются рис. 1.

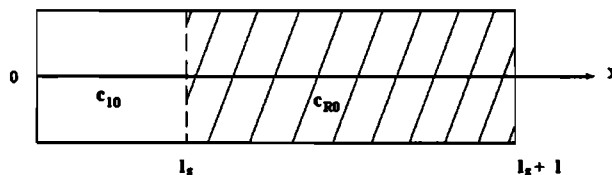


Рис. 1. Схематическое изображение индикаторной трубки и принятые обозначения

Математическая модель строилась на основе следующих основных допущений.

1. Размеры частиц индикаторного порошка много меньше любых характерных размеров задачи (диаметра трубки, длины трубки и т.д.), что позволяет считать реагент «размазанным» по объему трубки. При этом считается, что реагент распределен по объему трубки равномерно с некоторой концентрацией  $c_{r0}$ , не зависящей от координат.

2. Профиль скорости движения анализируемого раствора вдоль трубки — плунжерный, т.е. не зависит ни от поперечной, ни от продольной координаты — обычное «хроматографическое» приближение, справедливое тем в большей степени, чем мельче частицы порошка и чем плотнее они упакованы.

Применение вышеуказанных допущений сводит задачу к однофазной и одномерной, описываемой следующей системой дифференциальных уравнений в частных производных:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} + v_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} &= D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_+ c_R c_1 + k_- c_2, \\ \frac{\partial c_R}{\partial t} &= -k_+ c_R c_1 + k_- c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= k_+ c_R c_1 - k_- c_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $c_1, c_R, c_2$  – концентрации определяемого компонента пробы, реагента и продукта, соответственно,  $v_1$  и  $D_1$  – скорость движения и коэффициент диффузии пробы,  $k_+$  и  $k_-$  – константы скорости прямой и обратной реакций. Для краткости здесь и ниже будем периодически употреблять термины: «коэффициент диффузии пробы» и «концентрация пробы», имея в виду, разумеется, соответствующие величины для определяемого компонента пробы.

Заметим, что конвективный и диффузионный члены присутствуют только в первом уравнении, поскольку двигаются и диффундируют только молекулы пробы, а реагент и продукт только поглощаются или, соответственно, производятся в ходе химической реакции.

Начальные условия могут быть записаны в виде:

$$\begin{aligned} c_1 &= c_{10}, \quad x \in (0, l_s), \quad t = 0; \\ c_1 &= 0, \quad x \notin (0, l_s), \quad t = 0; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} c_R &= c_{R0}, \quad x \in (l_s, l_s + l), \quad t = 0; \\ c_R &= 0, \quad x \notin (l_s, l_s + l), \quad t = 0; \end{aligned} \quad (3)$$

$$c_2 = 0, \quad t = 0, \quad (4)$$

где  $c_{10}$  – концентрация определяемого компонента пробы,  $l$  – длина индикаторной трубки,  $l_s$  – «длина пробы». Для пояснения смысла последнего понятия обратимся к исходной трехмерной задаче. Пусть  $a$  – радиус трубки, тогда  $V = \pi a^2 l$  – объем трубки,  $V_\alpha = \alpha V$  – доля объема трубки, доступная для заполнения анализируемым раствором, т.е. объем пространства между частицами индикаторного порошка. Пусть  $V_s$  – объем пробы, вводимой в трубку, тогда в нашей постановке справедливо:  $l_s = l V_s / V_\alpha$ .

Граничные условия очевидны для реагента и продукта (ввиду их неподвижности они всегда будут отсутствовать за пределами индикаторной трубки):

$$c_R = 0, \quad c_2 = 0, \quad x = 0, \quad x = l_s + l. \quad (5)$$

Проба, по определению, отсутствует за пределами «длины пробы», следовательно:

$$c_1 = 0, \quad x = 0. \quad (6)$$

Граничное условие на втором конце трубки зависит от того, как организован процесс ввода пробы. Возможен вариант, когда ввод пробы напоминает аналогичную хроматографическую или проточно-инжекционную процедуру. Проба существует в виде зоны конечной длины, введенной в жидкость-носитель, например, с помощью крана дозатора; перед ней и после нее через индикаторную трубку прокачивается не взаимодействующая с реагентом жидкость-носитель, служащая для придания пробе некоторой заданной скорости движения вдоль трубки. В этом случае не вступившая в реакцию проба «выливается» и на конце трубки должно ставиться, так называемое, «мягкое» граничное условие:

$$\frac{\partial c_1}{\partial x} = 0, \quad x = l_s + l. \quad (7)$$

«Длину пробы» можно в этом случае варьировать, т.е. она может быть как больше, так и меньше длины трубки в зависимости от решаемой аналитической задачи (концентрации определяемого компонента).

Если же проба поступает в индикаторную трубку под действием капиллярных сил, как предложено в [4], то «длина пробы»  $l_s$  обязательно равняется длине трубки  $l$ , так как в этом случае анализируемый раствор заполняет весь объем между частицами индикаторного порошка. Процесс движения пробы прекращается после достижения анализируемым раствором верхнего конца трубки. Поэтому процессы, происходящие в индикаторной трубке при втором способе ввода, могут быть описаны уравнениями (1-5) только на интервале времени  $0 < t < l/v_1$ , при этом граничное условие (6) на нижнем конце трубки должно быть заменено на условие:

$$c_1 = c_{10}, \quad x = 0, \quad (8)$$

а граничное условие на верхнем конце может иметь вид (7) или:

$$c_1 = 0, \quad x = l_s + l, \quad (9)$$

что в данном случае не принципиально. При  $t > l/v_1$  будут иметь место только процессы хи-

мической реакции и диффузии пробы, которые будут описываться следующей системой уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial t} &= D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2} - k_+ c_1 c_R + k_- c_2, \\ \frac{\partial c_R}{\partial t} &= -k_+ c_1 c_R + k_- c_2, \\ \frac{\partial c_2}{\partial t} &= k_+ c_1 c_R - k_- c_2 \end{aligned} \quad (10)$$

с начальными условиями, определяемыми концентрациями пробы, реагента и продукта к моменту времени  $t = l/v_1$ , и граничными условиями (5, 7, 9). Заметим, что, согласно [4], измерение длины окрашенной зоны проводится «сразу после поднятия анализируемого раствора на всю длину трубки», т.е. в момент  $t = l/v_1$ , однако, небезынтересно оценить, к чему приведет некоторое «запаздывание» в проведении измерения.

Введем масштаб концентрации  $c_{R0}$ , масштаб времени  $t_x = (k_+ c_{R0})^{-1}$ , масштаб длины  $l_x = t_x v_1$ , и после обезразмеривания системы (1) и соответствующих граничных и начальных условий, получим:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} + \frac{\partial C_1}{\partial X} &= \alpha \frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - C_1 C_R + \gamma C_2, \\ \frac{\partial C_R}{\partial \tau} &= -C_1 C_R + \gamma C_2, \\ \frac{\partial C_2}{\partial \tau} &= C_1 C_R - \gamma C_2, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} C_1 &= c_{10}/c_{R0}, \quad X \in (0, L_S), \quad \tau = 0, \\ C_1 &= 0, \quad X \notin (0, L_S), \quad \tau = 0, \end{aligned} \quad (12)$$

$$\begin{aligned} C_R &= 1, \quad X \in (L_S, L_S + L), \quad \tau = 0, \\ C_R &= 0, \quad X \notin (L_S, L_S + L), \quad \tau = 0, \end{aligned} \quad (13)$$

$$C_2 = 0, \quad \tau = 0, \quad (14)$$

$$C_1 = C_R = C_2 = 0, \quad X = 0, \quad (15)$$

$$C_R = C_2 = 0, \quad \frac{\partial C_1}{\partial X} = 0, \quad X = L_S + L, \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} C_i &= c_i/c_{R0}, \quad X = x/l_x, \quad \tau = t/t_x, \quad L = l/l_x, \\ L_S &= l_S/l_x, \quad \alpha = D_1/(t_x v_1^2), \quad \gamma = k_- t_x. \end{aligned}$$

Система (10), соответственно, примет вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_1}{\partial \tau} &= \alpha \frac{\partial^2 C_1}{\partial X^2} - C_1 C_R + \gamma C_2, \\ \frac{\partial C_R}{\partial \tau} &= -C_1 C_R + \gamma C_2, \\ \frac{\partial C_2}{\partial \tau} &= C_1 C_R - \gamma C_2. \end{aligned} \quad (17)$$

Используемые в индикаторных трубках реагенты практически всегда таковы, что реагируют с определяемым компонентом пробы необратимо, поэтому всюду далее считалось, что  $\gamma = 0$ . Оценим величину параметра  $\alpha$ :

$$\alpha = D_1/(t_x v_1^2) = \frac{D_1}{l_x^2} t_x = t_D/t_x,$$

где  $t_D = l_x^2/D_1$ . Наиболее существенным образом величина параметра  $\alpha$  зависит от скорости пробы  $v_1$ . В случае подачи пробы капиллярными силами скорость невелика и, как показано в [4], составляет порядка 0,02 см/сек. Коэффициент диффузии молекул пробы в водных растворах не превышает  $10^{-5}$  см<sup>2</sup>/сек. Таким образом, для химической реакции с характерным временем 0,1 сек получим  $\alpha \approx 0,002$ . В случае прокачки пробы с помощью насоса или шприца скорость может быть заметно выше: порядка 0,1-1 см/сек, что приводит к значениям  $\alpha \approx 10^{-6} - 10^{-4}$ . Как показали многочисленные компьютерные эксперименты, ни форма пика концентрации продукта, ни его ширина, т.е. длина окрашенной зоны, практически не зависят от конкретного значения  $\alpha$  в указанном диапазоне  $10^{-6} - 10^{-3}$ . Таким образом, остаются всего три безразмерных параметра, определяющих вид решения: безразмерная длина индикаторной трубки  $L$ , отношение «длины пробы» и длины трубки  $\chi = L_S/L = l_S/l$  и безразмерная концентрация определяемого компонента пробы  $C_{10} = c_{10}/c_{R0}$ . Безразмерная длина индикаторной трубки представляет собой отношение длины трубки к химической длине, т.е. к расстоянию, которое проходит проба за характерное время химической реакции. Очевидно, что большая безразмерная длина трубки может быть результатом: медленного движения

пробы по трубке, быстрой реакции между определяемым компонентом пробы и реагентом, или большой размерной длины трубки.

Решение сформулированной задачи строилось путем компьютерной имитации, при этом был использован метод равно представительных имитационных моделей, подробно описанный для случая моделирования электроинжекционного анализа в работе [7] и представляющий собой модификацию метода Берда [8]. Результаты компьютерной имитации представлены в следующем разделе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим сначала ситуацию, когда проба подается в индикаторную трубку с помощью шприца или насоса. Эволюция во времени распределений концентрации определяемого компонента пробы, реагента и продукта представлена на рис. 2а-2в, 3а-3в.

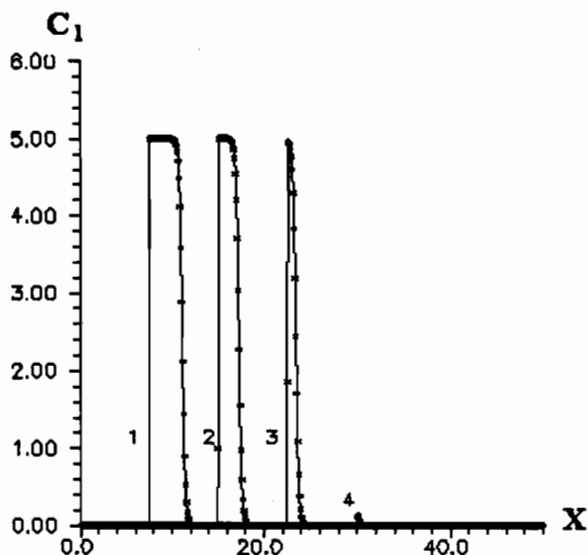


Рис. 2а. Динамика распределения безразмерной концентрации определяемого компонента пробы. Безразмерная длина трубки  $L=45$ , отношение «длины пробы» к длине трубки  $\chi = 1/9$ . Безразмерная концентрация определяемого компонента пробы  $C_{10}=5$ . Кривые соответствуют моментам безразмерного времени  $\tau = 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5$ . Концентрации и координата безразмерны, как описано в тексте

На рис. 2а-2в представлен случай индикаторной трубки достаточно большой безразмерной длины  $L=45$  при отношении длины пробы к длине трубки  $\chi = 1/9$ . При этом концентрация определяемого компонента пробы в пять раз превосходила концентрацию реагента ( $C_{10} = 5$ ). Кривые,

представленные на рис. 2а-2в, соответствуют моментам безразмерного времени  $\tau = 1,5; 3,0; 4,5; 6,0; 7,5$ .

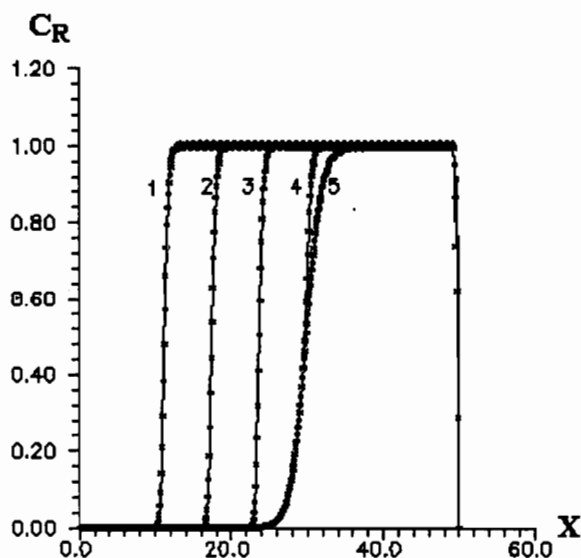


Рис. 2б. Динамика распределения безразмерной концентрации реагента. Условия те же, что на рис. 2а

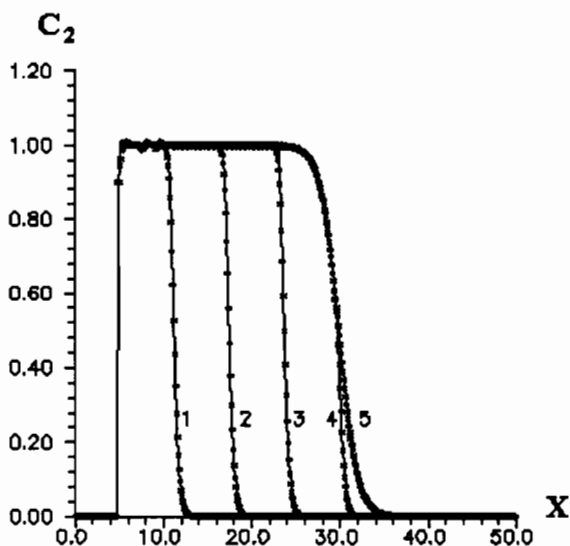


Рис. 2в. Динамика распределения безразмерной концентрации продукта. Условия те же, что на рис. 2а

По мере движения пробы вдоль трубки, заполненной реагентом, изменяется вначале только ширина пика пробы при практически постоянной ампли-

туде, затем уменьшается амплитуда пика и к моменту времени  $\tau = 7,5$ , практически, вся проба поглощается в ходе химической реакции. Аналогично, распределения реагента вплоть до  $\tau = 6,0$  имеют практически П-образную форму. Такой характер зависимостей связан с тем, что в описанных условиях ( $L \gg 1$ ,  $C_{10} \gg 1$ ) химическая реакция происходит практически на фронте, разделяющем зоны определяемого компонента пробы и реагента. Там же располагается и граница зоны образовавшегося в ходе реакции продукта (рис. 2в). Нетрудно видеть, что распределение концентрации при этом имеет практически П-образную форму, что соответствует резкой границе окрашенной зоны в индикаторной трубке. Иной вид имеют распределения пробы, реагента и продукта в случае меньшей безразмерной длины трубки. На рис. 3а, 3б, 3в они приведены для  $L=9$ ,  $\chi = 1/9$ ,  $C_{10}=2$ .

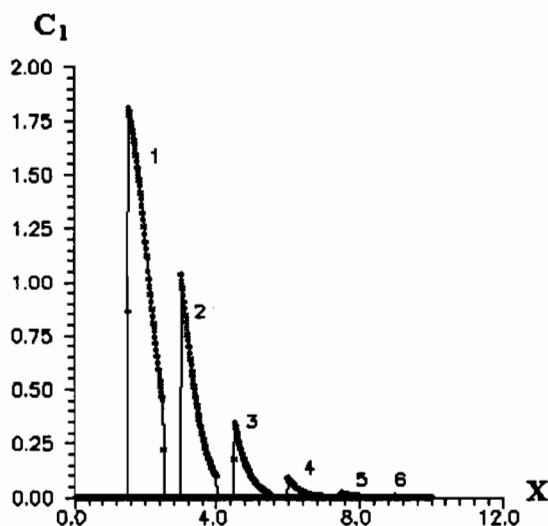


Рис. 3а. Динамика распределения безразмерной концентрации определяемого компонента пробы. Безразмерная длина трубки  $L=9$ , отношение «длины пробы» к длине трубки  $\chi = 1/9$ . Безразмерная концентрация определяемого компонента пробы  $C_{10}=2$ . Остальные условия – как на рис. 2а

сформированный после поглощения всей пробы, оказывается асимметричным и имеет форму близкую к треугольной. Очевидно, это означает, что наблюдаемая в индикаторной трубке окрашенная зона будет иметь размытую границу, это на практике должно привести к снижению точности определения концентрации определяемого компонента пробы.

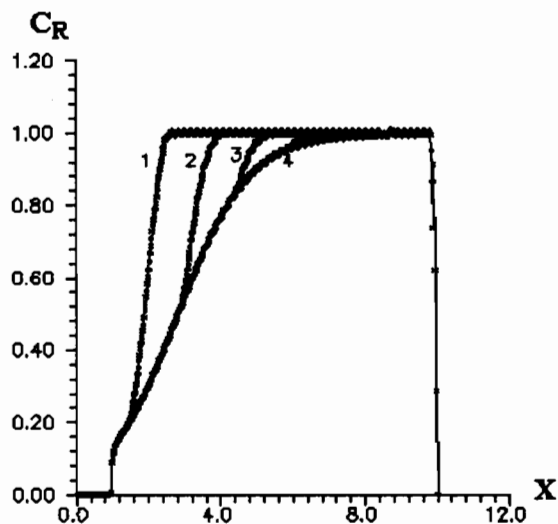


Рис. 3б. Динамика распределения безразмерной концентрации реагента. Условия те же, что на рис. 3а

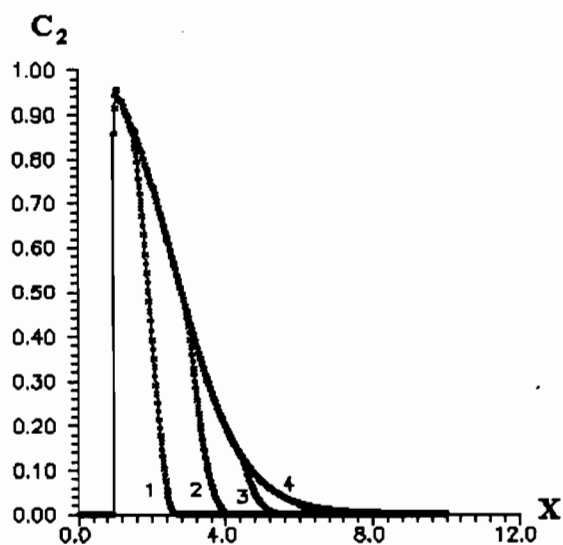


Рис. 3в. Динамика распределения безразмерной концентрации продукта. Условия те же, что на рис. 3а

Форма пиков пробы существенно другая, чем в предыдущем случае: уменьшается во времени амплитуда пиков пробы при практически постоянной их ширине. При этом форма распределений концентрации реагента и продукта весьма далека от П-образной. Относительно небольшая безразмерная длина трубки  $L=9$  означает, что за время химической реакции проба успевает пройти расстояние, соизмеримое с длиной трубки, так что область перекрытия зон пробы и реагента имеет достаточно большую протяженность. Пик продукта,

Таким образом, первый вывод, который можно сделать по результатам моделирования, заключается в следующем: для обеспечения высокой точности определений необходимо работать с индикаторными трубками большой безразмерной длины, что может достигаться благодаря использованию длинных трубок, медленной прокачки пробы или быстрых химических реакций.

Очевидно, что величиной, наблюдаемой в реальном эксперименте, является длина окрашенной зоны, сформированной после прохождения всей зоны пробы через индикаторную трубку или после поглощения в ходе реакции всей зоны определяемого компонента. Будем называть такое состояние финальным и будем говорить о финальном распределении концентрации продукта. На рис. 4 представлены финальные распределения концентрации продукта в случае трубки весьма большой безразмерной длины  $L=90$ ,  $\chi = 1/9$  и значениях  $C_{10}$  в диапазоне от 1 до 10. Распределения имеют форму, весьма близкую к П-образной, благодаря описанному выше фронтальному взаимодействию пробы и реагента.

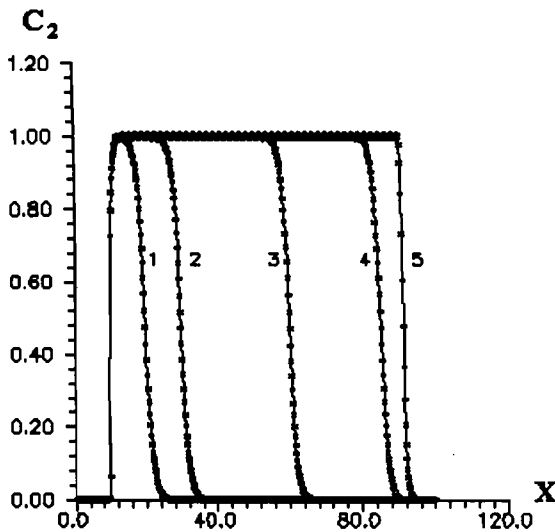


Рис. 4. Финальные распределения безразмерной концентрации продукта в трубке безразмерной длины  $L=90$ ,  $\chi = 1/9$ . 1)  $C_{10}=1,0$ ; 2)  $C_{10}=2,0$ ; 3)  $C_{10}=5,0$ ; 4)  $C_{10}=7,5$ ; 5)  $C_{10}=10,0$

Наблюдаемой в ходе эксперимента длине окрашенной зоны, по-видимому, разумно сопоставить ширину  $\Delta L$  распределения концентрации продукта, измеренную на его полувысоте. Для удобства сопоставления случаев, соответствующих трубкам разной безразмерной длины будем измерять указанную ширину в долях безразмерной длины трубки  $L$ , т.е. введем  $w = \Delta L / L = \Delta l / l$ ,

где  $\Delta l$  – размерная длина окрашенной зоны. На рис. 5а представлены зависимости  $w$  от  $C_{10}$  для случаев, отличающихся как длиной трубки, так и длиной пробы (1 –  $L=90$ ,  $L_s=10$ ; 2 –  $L=71,25$ ,  $L_s=3,75$ ; 3 –  $L=48,75$ ,  $L_s=1,25$ ).

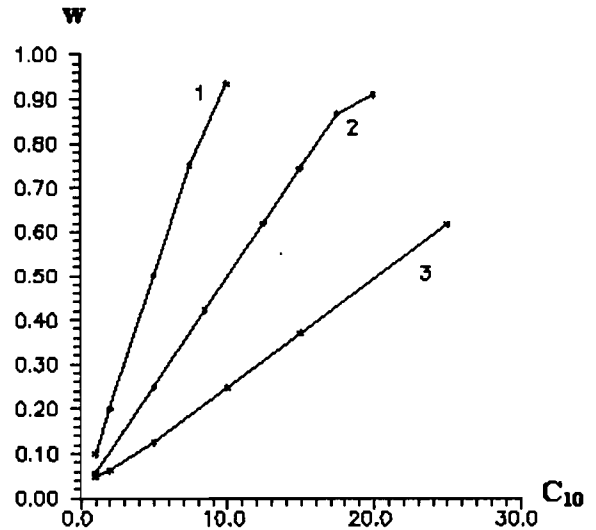


Рис. 5а. Зависимость безразмерной длины окрашенной зоны от безразмерной концентрации определяемого компонента пробы. 1 –  $L=90$ ,  $L_s=10$ ; 2 –  $L=71,25$ ,  $L_s=3,75$ ; 3 –  $L=48,75$ ,  $L_s=1,25$

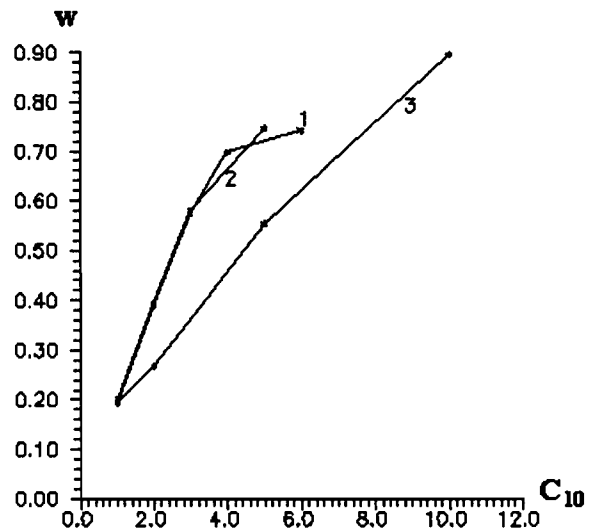


Рис. 5б. Зависимость безразмерной длины окрашенной зоны от безразмерной концентрации определяемого компонента пробы. 1 –  $L=32$ ,  $L_s=8$ ; 2 –  $L=24$ ,  $L_s=6$ ; 3 –  $L=9$ ,  $L_s=1$

Зависимости  $w$  от  $C_{10}$  – линейные в достаточно широком диапазоне концентраций. При этом тангенс угла наклона соответствующих прямых совпадает с  $\chi = l_S / l$ . Указанный результат достаточно очевиден в случае фронтальной реакции. Действительно, в финальном состоянии, когда вся проба поглощена, количество молекул поглощенной пробы и количество молекул поглощенного реагента должно равняться исходному количеству молекул пробы  $l_S c_{10}$ . Если реакция «фронтальная», то количество поглощенного реагента в тоже время есть  $\Delta l c_{R0}$ . Тогда  $\Delta l c_{R0} = l_S c_{10}$ , или в безразмерных переменных  $w = C_{10} \chi$ , откуда очевидно:  $\frac{dw}{dC_{10}} = \chi$ .

Указанная закономерность, так же как и линейность зависимости  $w$  от  $C_{10}$ , соблюдается значительно хуже для трубок малой безразмерной длины (см. кривая 3 на рис. 5б, соответствующая  $L=9$ ,  $L_S=1$ ). Это естественно, поскольку формы распределений концентрации реагента и продукта в этом случае далеки от П-образной.

Максимальная концентрация, которая может быть определена с помощью заданной индикаторной трубки, также может быть найдена из вполне очевидных соображений: максимальное количество реагента, которое может быть потреблено, есть  $c_{R0} l$ , следовательно:  $c_{10 \max} l_S = c_{R0} l$  или

$$C_{10 \max} = l / \chi. \quad (18)$$

Нетрудно видеть, что именно при таких значениях  $C_{10}$  кривые 1-3 (рис. 5а, б) достигают 1, т.е. максимальной возможной длины окрашенной зоны, равной длине трубки.

Очевидно, что для практики небезразлично, сколь резкой является граница окрашенной зоны. Чем граница резче, тем точнее может быть измерена концентрация определяемого компонента. Представляется интересным оценить меру неточности этого измерения в зависимости от параметров задачи. В случае размытой границы окрашенной зоны, по-видимому, разумно принимать за длину зоны расстояние до точки, в которой интенсивность окраски составляет 0,5 от максимальной. Известно, что человеческий глаз способен воспринимать некоторое ограниченное число градаций насыщенности цвета (в среднем около 20). Если считать, что насыщенность цвета прямо пропорциональна концентрации продукта химической реакции, то, следовательно, погрешность определения середины размытой границы окрашенной зоны соответствует некоторой погрешности  $\delta C_2$  определения точки, соответствующей половине от максимальной концентрации продукта. Погреш-

ность  $\delta C_2$  определения  $C_2$  приводит к погрешности  $\delta(\Delta l)$  определения длины окрашенной зоны, а она, в свою очередь, к погрешности  $\delta C_{10}$  определения концентрации компонента пробы. Наличие функциональных зависимостей, связывающих  $C_{10}$ ,  $\Delta l$  и  $C_2$  позволяет записать:

$$\delta C_{10} = \frac{dC_{10}}{d(\Delta l)} \frac{d(\Delta l)}{dC_2} \delta C_2 = \frac{dC_{10}}{dw} \frac{dw}{dC_2} \delta C_2. \quad (19)$$

Как было показано выше, для не слишком коротких индикаторных трубок  $w = C_{10} \chi$  и, следовательно, для относительной погрешности определения концентрации компонента пробы справедливо:

$$\frac{\delta C_{10}}{C_{10}} = \frac{\delta C_2}{w} \frac{dw}{dC_2}. \quad (20)$$

На рис. 6а представлены зависимости  $\delta C_{10} / C_{10}$  от безразмерной длины трубки  $L$  при  $C_{10} = 4$  и трех значениях  $\chi$ . Аналогичные кривые для случая  $C_{10} = 2$  представлены на рис. 6б.

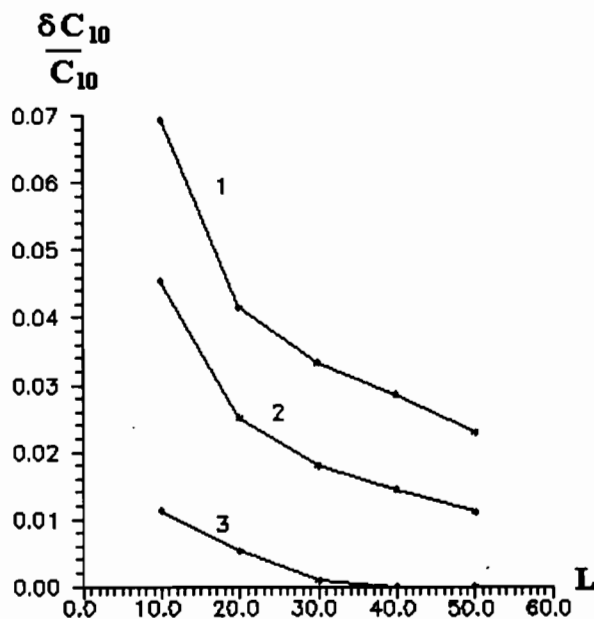


Рис. 6а. Зависимость относительной погрешности безразмерной концентрации определяемого компонента пробы от безразмерной длины трубки.  $C_{10}=4,0$ . 1 –  $\chi = 1/19$ , 2 –  $\chi = 1/9$ , 3 –  $\chi = 1/4$

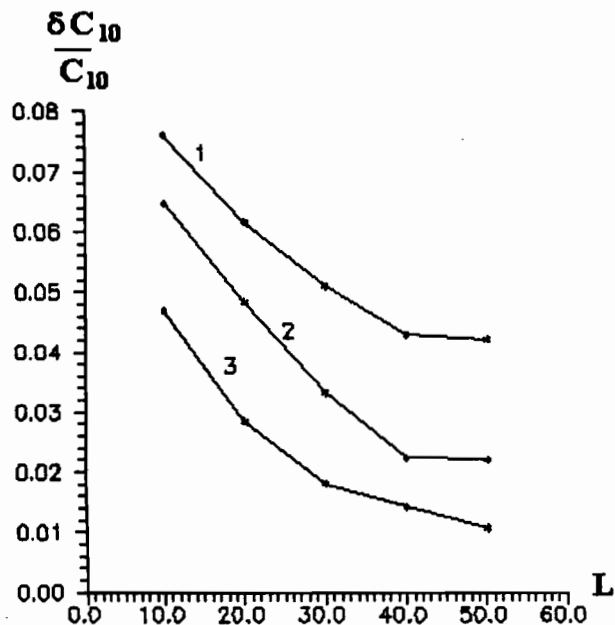


Рис. 6б. Зависимость относительной погрешности безразмерной концентрации определяемого компонента пробы от безразмерной длины трубки.  $C_{10}=2,0$ . 1 —  $\chi=1/19$ , 2 —  $\chi=1/9$ , 3 —  $\chi=1/4$

При этом  $dw/dC_2$  вычислялись как тангенс угла наклона кривых, описывающих финальное распределение продукта (аналогично кривым, приведенным на рис. 4). Величина  $\delta C_2$  считалась равной 5% от  $C_{2 \max}$ , т.е. просто 0,05, поскольку максимально возможная концентрация продукта равняется концентрации реагента. Нетрудно видеть, что относительная погрешность определения концентрации быстро убывает с ростом безразмерной длины трубки и с ростом отношения «длины пробы» к длине трубки. При прочих равных условиях относительная погрешность меньше при больших концентрациях определяемого компонента, разумеется, если они находятся в определенных выше допустимых пределах.

До сих пор мы рассматривали ситуацию, когда концентрация определяемого компонента пробы превышала концентрацию реагента (вариант, представляющий интерес, но не слишком часто встречающийся на практике), при этом, естественно, требовалось, чтобы «длина пробы» была меньше, чем длина индикаторной трубки. Рассмотрим теперь ситуацию, когда концентрация определяемого компонента ниже, чем концентрация реагента. В случае «короткой пробы» вся она будет вступать в реакцию на фронте реагента и пики концентрации продукта, соответствующие

различным концентрациям пробы, будут отличаться высотой, но не шириной. Соответственно, будут формироваться окрашенные зоны разной интенсивности, но одинаковой длины. Следовательно, для того, чтобы обеспечить зависимость длины окрашенной зоны от концентрации определяемого компонента необходимо работать с пробой большой «длины».

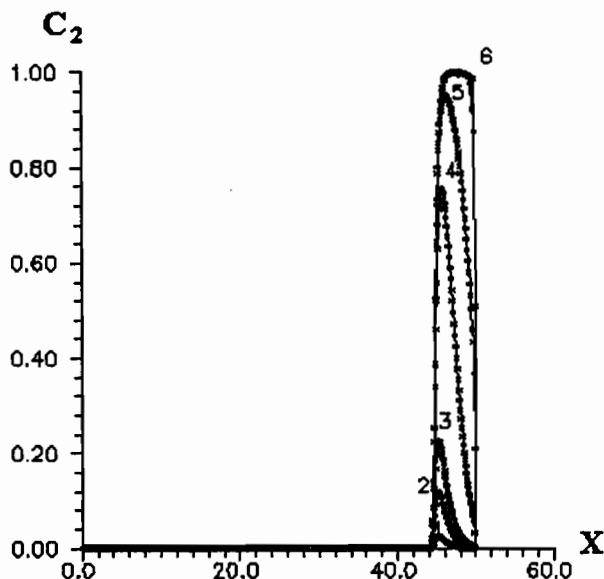


Рис. 7а. Короткая трубка и «длинная проба». Финальные распределения безразмерной концентрации продукта.  $L=6$ ,  $L_S=44$ . Низкие концентрации определяемого компонента пробы. 1 —  $C_{10}=0,001$ ; 2 —  $C_{10}=0,005$ ; 3 —  $C_{10}=0,01$ ; 4 —  $C_{10}=0,05$ ; 5 —  $C_{10}=0,1$ ; 6 —  $C_{10}=0,2$

На рис. 7а представлены зависимости концентрации продукта от координаты при весьма «длинной» пробе  $L_S=44$  и короткой трубке  $L=6$  при шести различных значениях концентрации определяемого компонента  $C_{10}$  в диапазоне от 0,001 до 0,2. Формы пиков продукта существенно отличаются от П-образных, и концентрация пробы влияет не только на ширину пика, но и на его высоту. Тем не менее, как видно из рис. 8а (кривая 1), существует относительно широкий диапазон концентраций, в котором зависимость длины окрашенной зоны от концентрации линейна; при этом максимальная концентрация, которая может быть определена, вновь описывается простым соотношением (18). Однако, как следует из приведенных на рис. 7а зависимостей, граница окрашенной зоны в рассматриваемом случае весьма размыта, так что точность определения концентрации не высока.



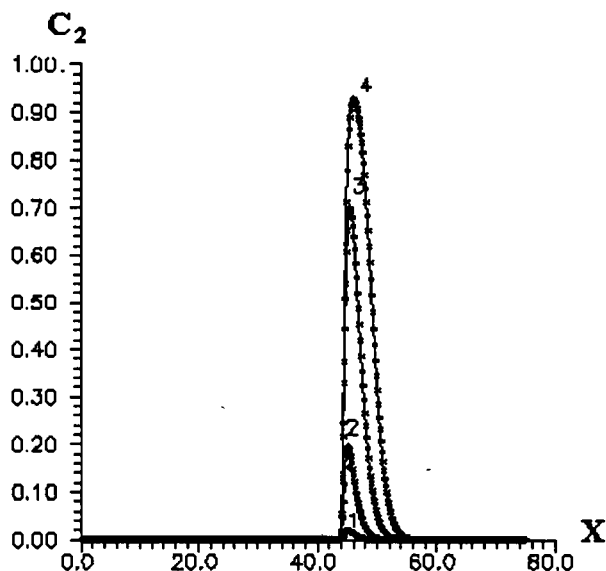


Рис. 76. То же, что на рис. 7а, но трубка несколько длинней:  $L=31$ ,  $L_S=44$

На рис. 76 представлен случай, когда «длинная» проба  $L_S=44$  прокачивается через несколько более длинную, чем в предыдущем случае, трубку  $L=31$ . Формы пиков продукта, по-прежнему, далеки от П-образной, так что точности определения концентрации при  $L=6$  и  $L=31$  оказались примерно одинаковыми (см. рис. 86). Единственное преимущество более длинной трубки в рассмотренном случае заключается в большей ширине диапазона концентраций, в котором зависимость  $w$  от  $C_{10}$  остается линейной (рис. 8а, кривая 2).

Рассмотрим теперь случай, когда проба поступает в трубку под действием капиллярных сил. Напомним, что при этом  $L_S=L$  и движение пробы по трубке останавливается в момент  $t_c = l/v_1$ , соответствующий безразмерному времени  $\tau_c = t_c/t_x = l/l_x = L$ . На рис. 9а, б представлены распределения концентрации пробы и продукта, соответственно, достигнутые к моменту времени  $\tau_c$ . Значения  $C_{10}$  находятся в диапазоне от 0,1 до 2, а  $L=L_S=25$ . Нетрудно видеть, что в рассматриваемом случае значительное количество определяемого компонента пробы остается неизрасходованным к моменту окончания движения пробы. На рис 10 а, б, в представлены распределения концентраций пробы, реагента и продукта при существенно меньшей безразмерной длине трубки  $L=L_S=5$ . Формы распределений существенно дальше от П-образной, чем в предыдущем случае, так что границы окрашенной зоны существенно более размыты и точность определения концентрации значительно ниже.

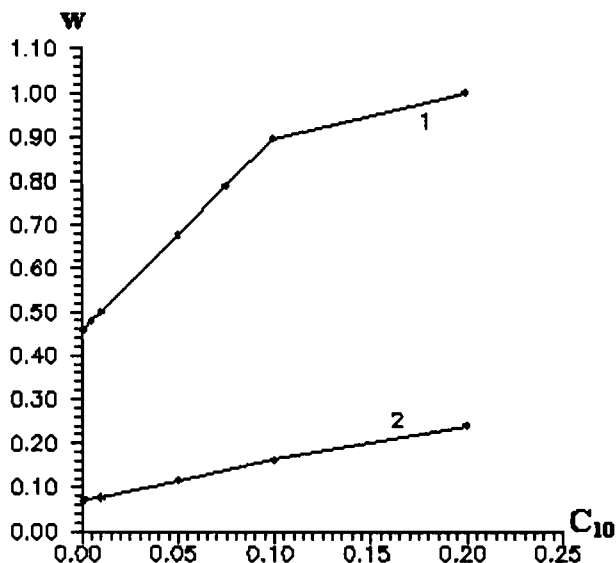


Рис. 8а. Зависимость обезразмеренной длины окрашенной зоны от обезразмеренной концентрации определяемого компонента пробы  
1 –  $L=6$ ,  $L_S=44$ ; 2 –  $L=31$ ,  $L_S=44$

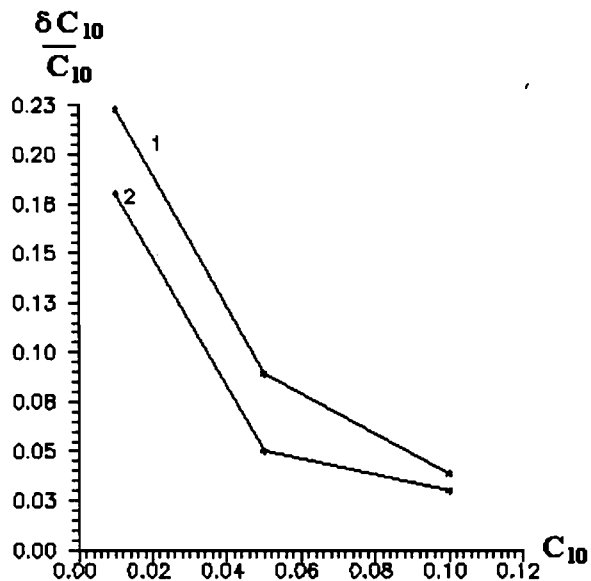


Рис. 86. Зависимость относительной погрешности определения безразмерной концентрации компонента пробы от ее значения. Условия те же, что на рис. 8а

На рис. 11 представлены зависимости длины окрашенной зоны  $w$  от концентрации определяемого компонента пробы для случаев  $L=25$  и  $L=5$ . Характер зависимостей в обоих случаях примерно одинаковый, как и величина линейного концен-

трационного диапазона. Однако, как видно из рис. 12, точность определения концентрации в случае короткой трубки существенно ниже, что указывает на целесообразность работы с трубками не слишком малой безразмерной длины и в случае подачи пробы за счет капиллярных сил.

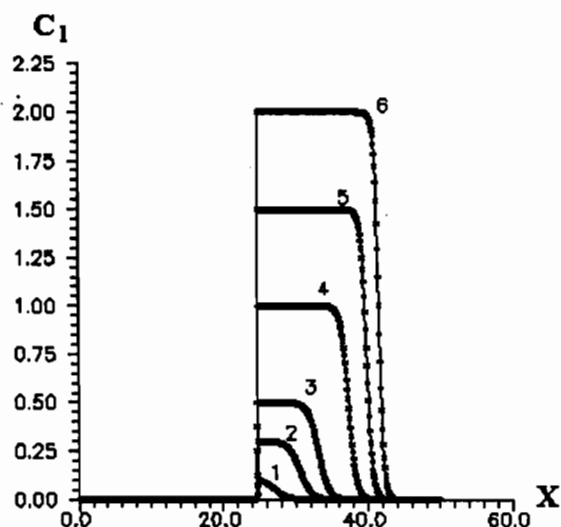


Рис. 9а. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Финальные распределения безразмерной концентрации определяемого компонента пробы.  $L=L_S=25$ ; 1 -  $C_{10}=0,1$ ; 2 -  $C_{10}=0,3$ ; 3 -  $C_{10}=0,5$ ; 4 -  $C_{10}=1,0$ ; 5 -  $C_{10}=1,5$ ; 6 -  $C_{10}=2,0$

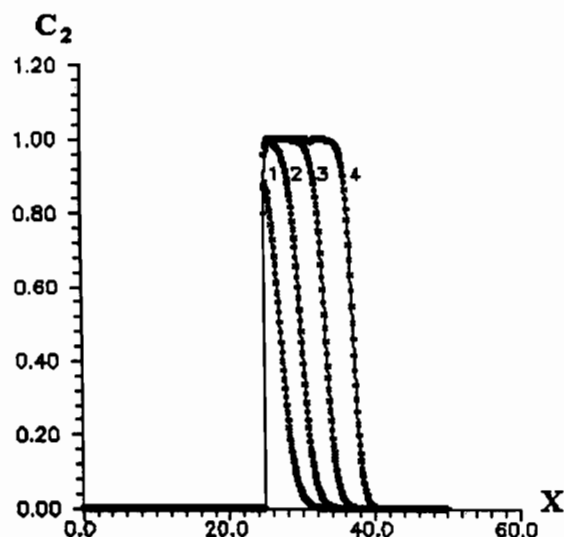


Рис. 9б. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Финальные распределения безразмерной концентрации продукта.  $L=L_S=25$ ; 1 -  $C_{10}=0,1$ ; 2 -  $C_{10}=0,25$ ; 3 -  $C_{10}=0,5$ ; 4 -  $C_{10}=0,95$

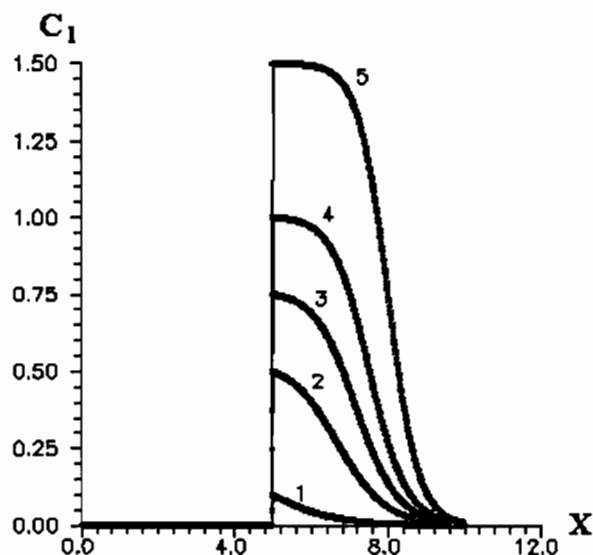


Рис. 10а. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Финальные распределения безразмерной концентрации определяемого компонента пробы. Короткая трубка.  $L=L_S=5$ . 1 -  $C_{10}=0,1$ ; 2 -  $C_{10}=0,5$ ; 3 -  $C_{10}=0,75$ ; 4 -  $C_{10}=1,0$ ; 5 -  $C_{10}=1,5$

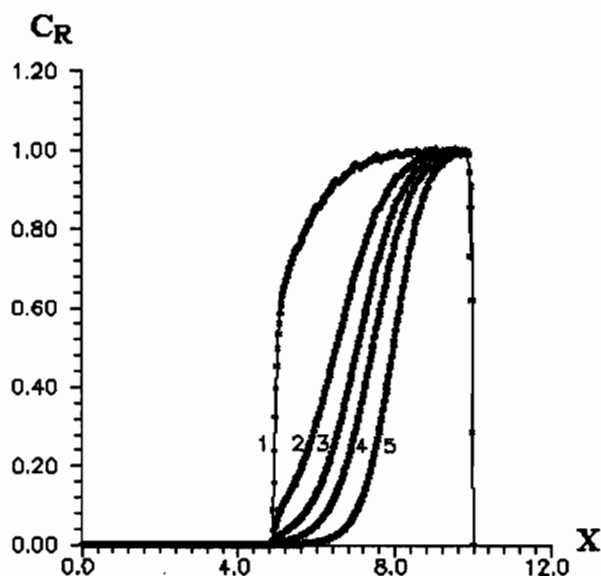


Рис. 10б. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Финальные распределения безразмерной концентрации реагента. Короткая трубка.  $L=L_S=5$ . 1 -  $C_{10}=0,1$ ; 2 -  $C_{10}=0,5$ ; 3 -  $C_{10}=0,75$ ; 4 -  $C_{10}=1,0$ ; 5 -  $C_{10}=1,5$

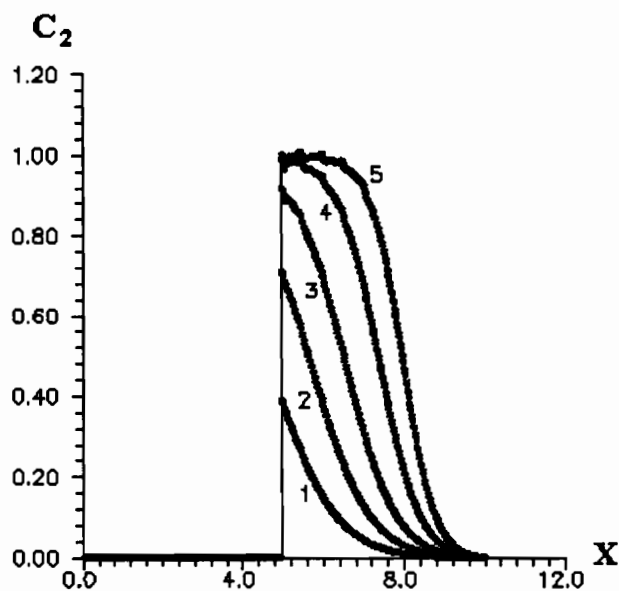


Рис. 10в. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Финальные распределения безразмерной концентрации продукта. Короткая трубка.  $L=L_S=5$ .  
1 -  $C_{10}=0,1$ ; 2 -  $C_{10}=0,25$ ; 3 -  $C_{10}=0,5$ ; 4 -  $C_{10}=0,95$ ; 5 -  $C_{10}=1,5$

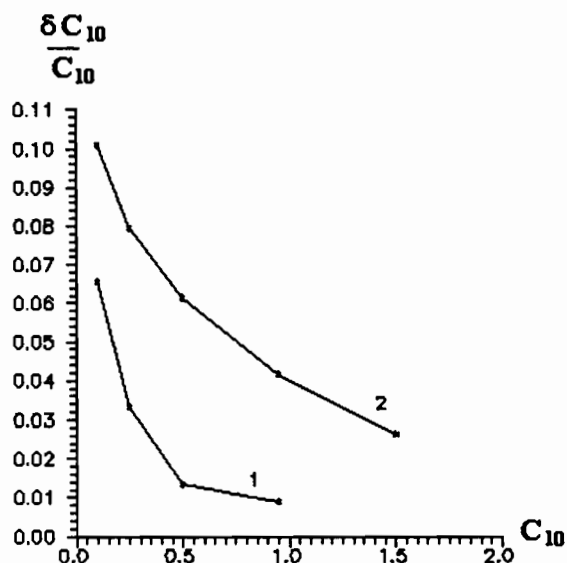


Рис. 12. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Зависимость относительной погрешности определения безразмерной концентрации компонента пробы от ее значения.  
1 -  $L=L_S=25$ ; 2 -  $L=L_S=5$

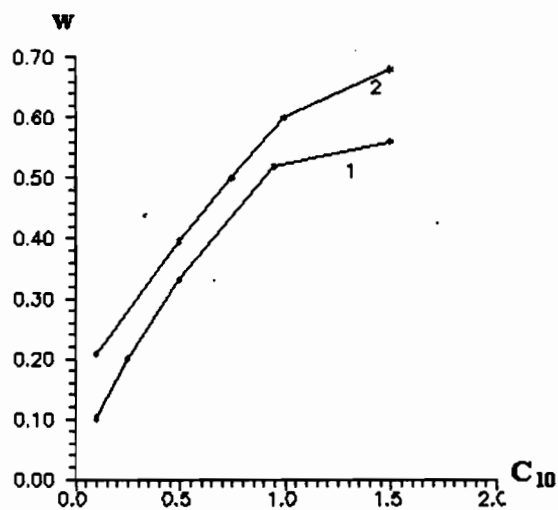


Рис. 11. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Зависимость обезразмеренной длины окрашенной зоны от обезразмеренной концентрации определяемого компонента пробы.  
1 -  $L=L_S=25$ ; 2 -  $L=L_S=5$

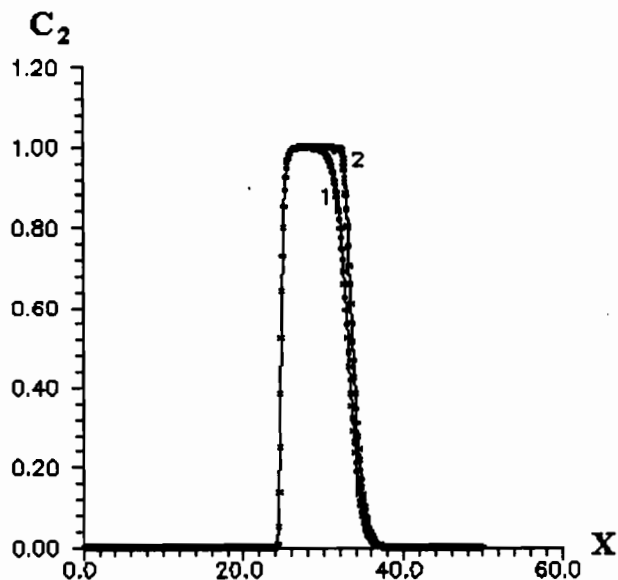


Рис. 13. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Финальные распределения безразмерной концентрации продукта.  $L=L_S=25$ ,  $C_{10}=0,5$ .  
1 - пик, зафиксированный сразу после достижения пробой конца трубки;  
2 - пик, зафиксированный через 2 раза большее время

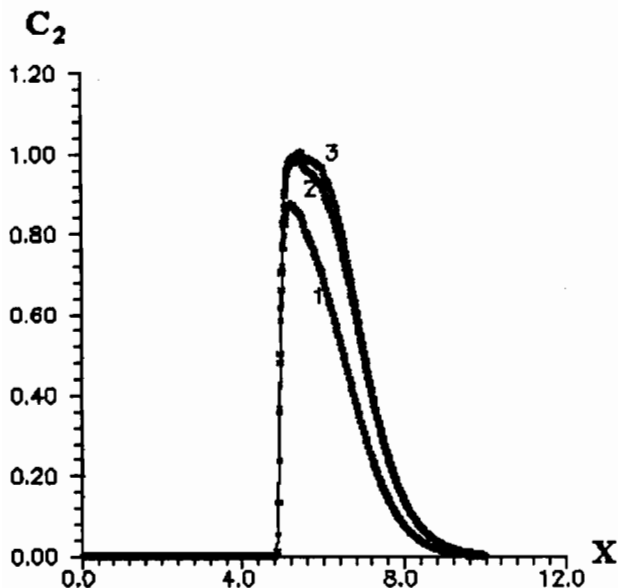


Рис. 14. То же, что на рис. 13, но при  $L=L_S=5$ ,  $C_{10}=0,5$ .

1 – пик, зафиксированный сразу после достижения пробой конца трубки; 2 – пик, зафиксированный через в 2 раза большее время; 3 – пик, зафиксированный через в 3 раза большее время

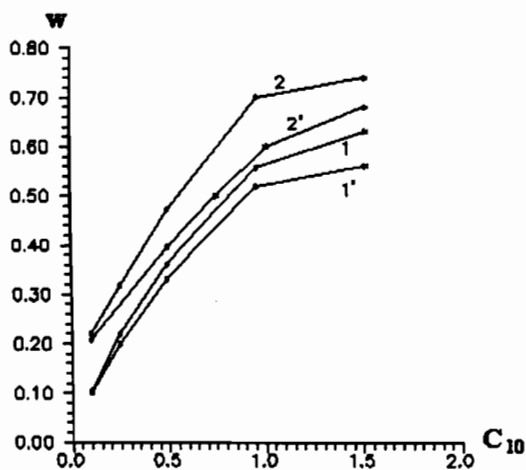


Рис. 15. Ввод пробы под действием капиллярных сил. Зависимость обезразмеренной длины окрашенной зоны от обезразмеренной концентрации определяемого компонента пробы.

1' – в момент достижения пробой конца трубки,  $L=L_S=25$ ;

1 – через утроенное время,  $L=L_S=25$ ;

2' – в момент достижения конца трубки,  $L=L_S=5$ ;

2 – через утроенное время,  $L=L_S=5$

Как следует из рис. 9а, б и 10а, б, в к моменту времени  $\tau = \tau_c$  в индикаторной трубке остаются не прореагировавшие проба и реагент, которые могут вступить в химическую реакцию, образуя дополнительное количество продукта. Это означает, что длина окрашенной зоны будет зависеть не только от рассмотренных выше параметров, но и от интервала времени, прошедшего между моментом окончания движения пробы и моментом измерения. На рис. 13 и 14 представлены распределения концентрации продукта в трубках длиной  $L=25$  и  $L=5$  при  $C_{10}=0,5$ . При этом кривые 1 соответствуют  $\tau = \tau_c$ , а кривые 2 и 3 —  $\tau = 2\tau_c$  и  $\tau = 3\tau_c$ , соответственно. Изменения во времени распределений концентрации продукта существенно заметнее для случая трубки меньшей безразмерной длины, так как зоны пробы и реагента в момент времени  $\tau = \tau_c$  в этом случае (рис. 10а, б, в) имеют весьма размытые границы и, в значительной степени, перекрываются. В области перекрывания зон происходит химическая реакция и образуется продукт. При  $L=25$  распределения концентраций пробы и реагента существенно ближе к П-образным, и области перекрытия зон значительно уже. На рис. 15 представлены зависимости (кривые 1, 2) нормированной длины окрашенной зоны  $w$  от концентрации пробы, соответствующие моменту времени  $\tau = 3\tau_c$ , там же для сравнения приведены кривые 1' и 2', соответствующие  $\tau = \tau_c$  и повторяющие рис. 11. Нетрудно видеть, что длина окрашенной зоны при заданной концентрации может весьма существенно зависеть от времени проведения измерения. Таким образом, для обеспечения воспроизводимости определений необходимо договориться о времени измерения как при снятии градуировочных зависимостей, так и при проведении собственно определений. Возможным вариантом является измерение длины окрашенной зоны сразу после заполнения анализируемым раствором индикаторной трубки, как предложено в [4]. Другой возможный вариант заключается в том, чтобы дать возможность реагенту и определяемому компоненту пробы, находящимся в перекрывающихся зонах, прореагировать, т.е. провести измерение длины окрашенной зоны через время порядка  $3\tau_c$ . Преимущество последнего варианта заключается в том, что при этом длина окрашенной зоны если и будет меняться во времени, то существенно медленнее чем при  $\tau \approx \tau_c$ , т.е. высокая точность воспроизводимости момента измерения при этом не требуется. Выбор одного из двух вариантов определяется, по-видимому, тем насколько существенной характеристикой является продолжительность единичного определения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сопоставляя два метода подачи пробы в индикаторную трубку (с помощью насоса или шприца и за счет капиллярных сил), отметим, что первый отличается большей универсальностью из-за возможности варьировать отношение «длины пробы» к длине трубки и тем самым изменять для трубки с заданными свойствами диапазон измеряемых концентраций. Второй имеет существенное преимущество, связанное с простотой реализации и дешевизной. Для обеспечения высокой точности определения концентраций в обоих случаях целесообразно работать с трубками достаточно большой безразмерной длины  $L$ , или, иными словами, создавать такой режим, когда время прохождения пробы через индикаторную трубку, как минимум, в 10-20 раз превышает характерное время химической реакции. В этом и заключается главный практический вывод работы, указывающий на возможность значительного повышения точности определения компонентов пробы с помощью индикаторных трубок при работе в оптимальном режиме.

### Благодарности

. Авторы благодарят Министерство общего и профессионального образования РФ за финансовую

поддержку в рамках программы «Фундаментальное естествознание».

### ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А. // Вестник РАН. 1997. Т. 67, №6. С.508-513.
2. Morosanova E.I., Kuz'min N.M., Zolotov Yu.A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1997. V. 357, №7. P.853-859.
3. Kuselman I., Lev O. // Talanta. 1993. V. 40, N5. P.749-756.
4. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В., Пуганова Е.А., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. В печати.
5. Lev O., Tsionsky M., Rabinovich L., Glezer V., Sampath S., Pancratov I., Gun J. // Anal. Chem. 1995. V. 67. P22A-29A.
6. Максимова И.М., Моросанова Е.И., Кухто А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Журнал аналитической химии. 1994. Т. 49, №11. С.1210-1214.
7. Андреев В.П., Плисс Н.С. // Научное приборостроение. 1997. Т. 7, № 1. С.13-27.
8. Берд Г. Молекулярная газовая динамика. Пер. с англ. М. Мир. 1981. 319 с.

## ON THE MATHEMATICAL MODELING OF TEST TECHNIQUES BASED ON REAGENT TUBES FOR ANALYSIS OF LIQUID SAMPLES

V.P. Andreev, N.S. Pliss, E.I. Morosanova<sup>1</sup>, Yu.A. Zolotov<sup>1</sup>

*Institute for Analytical Instrumentation RAS, St.Petersburg*  
<sup>1</sup>*Moscow State University*

A mathematical model of reagent tubes for analysis of liquid media is built. The relations between the sensitivity, accuracy, linear concentration range and analytical conditions are discussed.