

Н.В. Данилюк, Р.А. Заторський, А.О. Шийчук, Т.Р. Татарчук
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

ЕКСПРЕС-МЕТОД КОЛОРИМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Fe(III) У ВОДІ ЗА ДОПОМОГОЮ СМАРТФОНУ: RGB-АНАЛІЗ ЦИФРОВИХ ЗОБРАЖЕНЬ

У роботі описано новий підхід до кількісного визначення концентрації іонів Fe^{3+} у воді за допомогою смартфона, що дозволяє проводити аналіз з достатньою точністю та чутливістю. Для покращення лінійності калібрувальних кривих та збільшення межі виявлення здійснено перетворення параметрів RGB на відносні параметри R' , G' , B' . Дана робота демонструє високу точність методу вимірювання концентрації іонів Fe^{3+} у межах від 0.1 до 5.0 мг/л з коефіцієнтом кореляції 0.9916. Точність колориметричного аналізу з використанням смартфона було підтверджено за допомогою спектрофотометра ULAB 102-UV. Простота та чутливість такого підходу роблять смартфон альтернативою професійним спектрофотометрам.

Ключові слова: смартфон, ферум, колориметричний аналіз.

Н.В. Данилюк, Р.А. Заторский, А.О. Шийчук, Т.Р. Татарчук ЭКСПРЕСС-МЕТОД КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Fe(III) В ВОДЕ С ПОМОЩЬЮ СМАРТФОНА: RGB-АНАЛИЗ ЦИФРОВЫХ ИЗОБРАЖЕНИЙ

В работе описан новый подход к количественному определению концентрации ионов Fe^{3+} в воде с помощью смартфона, позволяющего проводить анализ с достаточной точностью и чувствительностью. Для улучшения линейности калибровочных кривых и увеличения предела обнаружения произведено преобразование параметров RGB в относительные параметры R' , G' , B' . Данная работа показывает высокую точность способа измерения концентрации ионов Fe^{3+} в пределах от 0.1 до 5.0 мг/л с коэффициентом корреляции 0.9916. Точность колориметрического анализа с использованием смартфона была подтверждена с помощью спектрофотометра ULAB 102-UV. Простота и чувствительность такого подхода делают смартфон альтернативой профессиональным спектрофотометрам.

Ключевые слова: смартфон, железо, колориметрический анализ.

N.V. Danyliuk, R.A. Zatorsky, A.O. Shiychuk, T.R. Tatarchuk RAPID COLORIMETRIC DETECTION OF Fe(III) IONS IN WATER USING A SMARTPHONE: RGB ANALYSIS OF DIGITAL IMAGES

The paper describes a new approach to quantifying the concentration of Fe^{3+} ions in water using a smartphone, which allows the analysis with sufficient accuracy and sensitivity. The RGB parameters were converted into specific parameters R' , G' , B' in order to improve the linearity of the calibration curves and increase the detection limit. This work shows the high accuracy of the detection method of the Fe^{3+} concentration in the range from 0.1 to 5.0 mg/L with a correlation coefficient of 0.9916. The accuracy of colorimetric analysis using a smartphone was confirmed using a ULAB 102-UV spectrophotometer. The simplicity and sensitivity of this approach make the smartphone an alternative to professional spectrophotometers.

Keywords: smartphone, iron, colorimetric analysis.

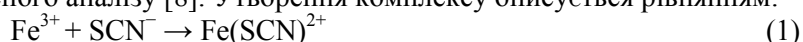
Постановка проблеми. Наявність важких металів у водних об'єктах є небажаною навіть у малих концентраціях, і їх моніторинг є важливим для забезпечення якості води та контролю забруднення водою. Більшість аналітичних методів аналізу ґрунтуються на реакціях, в результаті яких утворюється забарвлений розчин певного кольору, який пропорційно змінюється зі зміною концентрації аналізованого компоненту. Для проведення точних вимірів у лабораторних умовах використовуються сучасні прилади, такі, як спектрофотометри та фотоколориметри. Проте спектрофотометри є дорогими. Смартфони можуть служити вирішенням цієї проблеми, оскільки все частіше застосовуються для визначення концентрації речовини колориметричним методом. Тому актуальним завданням є розробка портативних аналітичних приладів та методів аналізу, в яких детектором може виступати камера смартфона. Впровадження таких інновацій дає все більше можливостей для вдосконалення хімічного аналізу та покращення контролю навколишнього середовища.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Кількісні аналітичні вимірювання за допомогою смартфона вже знайшли своє місце у різноманітних галузях досліджень, а саме для визначення кількості альбуміну у сечі [1], проведення аналізу якості харчових продуктів [2,3], аналізу якості біодизельного пального [4] та моніторингу навколишнього середовища [5]. Окрім колориметричних вимірів, смартфон може служити і для проведення флуориметричних визначень [6,7].

Ферум постійно міститься в поверхневих і підземних водах у вигляді іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , причому вміст його коливається у широких межах: від декількох міліграмів і до декількох грамів. Визначення концентрації іонів Fe^{3+} ґрунтується на їх здатності утворювати комплекс з тіоціанатом

© Н.В. Данилюк, Р.А. Заторський, А.О. Шийчук, Т.Р. Татарчук

(SCN⁻), інтенсивно червоного кольору Fe(SCN)²⁺, який має максимальне світлопоглинання при довжині хвилі опромінення $\lambda=486$ нм (Рис. 1-а). Метод є доволі простим і тому використовується протягом багатьох років для кількісного аналізу [8]. Утворення комплексу описується рівнянням:



Вплив перешкоджаючих іонів представлений в таблиці 1. Дані вказують на рівень впливу аніонів і катіонів, які спричиняють похибку не більше $\pm 5,0\%$. З наведених результатів видно, що метод залежить від впливу сторонніх іонів. Вказано, що найбільший вплив має оксалат-аніон тоді, як серед катіонів найбільший вплив має іон Co^{2+} , у присутності якого відбувається завищення результатів аналізу.

Табл. 1.

Вплив перешкоджаючих іонів на визначення концентрації іонів Fe^{3+} , які спричиняють похибку вимірювання не більше $\pm 5\%$ [9]

Аніони	*Іон X / Fe^{3+}	Катіони	*Іон X / Fe^{3+}
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	1 (-)	Co^{2+}	7 (+)
F^{-} (у вигляді NaF)	13 (-)	Al^{3+}	91 (-)
MnO_4^{-}	45 (+)	Sn^{2+}	95 (+)
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	77 (+)	Hg^{2+}	350 (-)
$\text{H}_2\text{PO}_4^{-}$	100 (-)	Cu^{+}	392 (+)
Γ	115 (-)	Mg^{2+}	732 (-)
CN^{-}	380 (-)	NH_4^{+}	788 (-)

*співвідношення кількості перешкоджаючих іонів до кількості іонів Fe^{3+} ; («+» – завищення результатів аналізу, «-» – заниження результатів аналізу).

Простий та рН-селективний спектрофотометричний метод з використанням саліцилової кислоти як забарвлюючого реагенту, застосовано для визначення концентрації іонів Fe^{3+} у фармацевтичних препаратах [10]. Метод заснований на якісній реакції між іонами Fe^{3+} та саліциловою кислотою при рН 2.26 та 6.10 для отримання розчинів з максимальним світлопоглинанням при 520 та 460 нм відповідно [10].

Для спектрофотометричного визначення концентрації іонів Fe^{3+} та загального вмісту феруму часто використовується скварайнова кислота (1,2-дигідрокси-3,4-дикетонциклобутен), яка вступає в реакцію з іонами Fe^{3+} утворюючи інтенсивно забарвлену сполуку червоного кольору. Аналітичне визначення включає додавання амоній скварайнату (40 ммоль/л) (приготовленого у фталатному буферному розчині (рН = 2.7)) до досліджуваного зразка і вимірювання оптичної густини при $\lambda = 515$ нм [11]. Також іони Fe^{3+} реагують з диантипіринметаном, утворюючи комплексну сполуку червоного кольору, яка має максимум світлопоглинання при $\lambda = 520$ нм [12].

Ще одним чутливим спектрофотометричним методом визначення концентрації іонів Fe^{3+} є взаємодія з тіроном (4,5-дигідрокси-1,3-бензедисульфонова кислота) в присутності цетилпіридиній хлориду при рН 5.6. Утворений комплекс демонструє максимальну абсорбційну здатність при 520 нм. Метод застосовується для визначення заліза в сплавах на основі Al та Cu, використовуючи відповідні маскуючі реагенти [13].

Постановка завдання. Мета дослідження – провести кількісне визначення іонів Fe(III) у природній воді на основі аналізу RGB-зображень, отриманих із використанням цифрової камери смартфона.

Методологія досліджень. Детектором для отримання інформації про колір слугувала камера смартфона Samsung Galaxy A6 (16 Мрх). Для розпізнавання кольору використано безкоштовний мобільний додаток «Спектр». Він дозволяє працювати з такими кольорними системами, як RGB, HSV та CIE Lab. Отримані дані про колір є основою для кількісного аналізу. Для опрацювання отриманих даних були використані формули (2)-(4) [14]:

$$R' = -\log\left(\frac{R}{R+G+B}\right); \quad (2)$$

$$G' = -\log\left(\frac{G}{R+G+B}\right); \quad (3)$$

$$B' = -\log\left(\frac{B}{R+G+B}\right); \quad (4)$$

Збільшення концентрації розчинів дає пропорційну зміну відносних параметрів кольорів (R' , G' , B'). Використовуючи співвідношення 2-4 можна отримати відтворювані і точні результати, які лінеаризуються в широких діапазонах концентрацій іонів Fe^{3+} .

Для підтвердження отриманих даних під час визначення концентрації іонів Fe^{3+} , був використаний спектрофотометр ULAB 102-UV), оснащений скляною кюветою з довжиною оптичного шляху 5 мм. Калібрувальну криву побудували шляхом визначення оптичної густини відомих кількостей стандартного розчину Fe^{3+} в діапазоні 0.0–5.0 мг/л та подальшого додавання до них 2 см³ HNO_3 (1:1) і 4 мл 10% KSCN. Визначення максимальної довжини хвилі поглинання проводилося в діапазоні від 325 до 700 нм (Рис. 1-а.). Розчини перемішували і визначали світлопоглинання при 486 нм. Розчином порівняння була холоста проба. За отриманими даними побудовано калібрувальний графік (Рис. 1-б.) – залежність оптичної густини від концентрації розчину (c_0 , мг/дм³). Закон Бугера-Ламберта-Бера справджується в діапазоні концентрацій 0.0–5.0 мг Fe^{3+} /дм³.

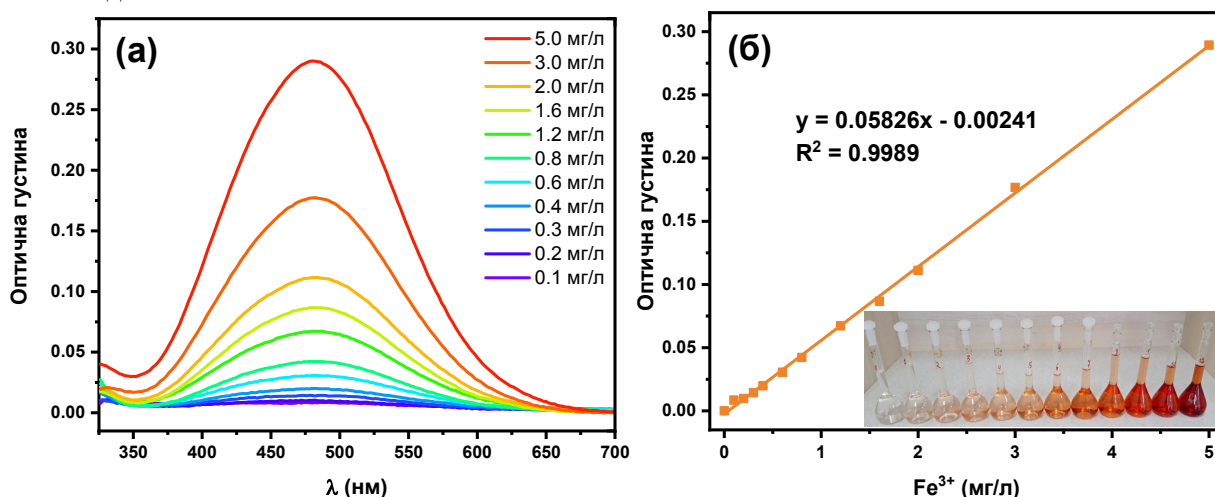


Рис. 1. (а) Спектри поглинання комплексу $Fe(SCN)^{2+}$; (б) калібрувальна крива для визначення концентрації іонів Fe^{3+} (максимум світлопоглинання 486 нм).

Викладення основного матеріалу дослідження. При кількісному визначенні іонів Fe^{3+} у вигляді тіоціанатного комплексу $Fe(SCN)^{2+}$ використано цифрові зображення розчинів, отримані за допомогою камери смартфона, з яких взято параметри RGB. Дані представлено у Таблиці 2 та зображено на Рис.2-а. Криві зеленого та синього кольорів демонструють тенденцію зменшення інтенсивності збільшенням концентрації іонів Fe^{3+} . Натомість інтенсивність червоного кольору зростає, що пов'язано з утворенням тіоціанатного комплексу, і також це є наслідком зменшення значень синього (B') та зеленого кольорів компонент (G').

Табл. 2.

Параметри кольору R, G, B та відносні параметри R' , G' , B' цифрових зображень розчинів із різною концентрацією іонів Fe^{3+}

№ п/п	Fe^{3+} (мг/л)	R	G	B	R'	G'	B'
1	0.0	172	173	116	0.428	0.426	0.599
2	0.1	176	177	120	0.429	0.427	0.596
3	0.2	178	176	117	0.423	0.428	0.605
4	0.3	175	174	118	0.426	0.429	0.597
5	0.4	176	174	115	0.422	0.427	0.607
6	0.6	183	175	113	0.411	0.430	0.620
7	0.8	187	176	110	0.403	0.429	0.633
8	1.2	193	174	105	0.388	0.433	0.653
9	1.6	198	176	100	0.379	0.430	0.676
10	2.0	203	178	96	0.371	0.428	0.696
11	3.0	214	177	88	0.350	0.432	0.736
12	5.0	228	178	63	0.313	0.421	0.872

Після обробки даних з використанням формул (2)-(4) були побудовані аналітичні криві для еталонних розчинів Fe^{3+} (Рис. 2-б,в). Зміна концентрації розчину призводить до зміни кольору,

який використовується для отримання цифрового зображення, що реєструється смартфоном. Отримані дані RGB були перетворені на відносні параметри R' , G' і B' . Зростання концентрації комплексу $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ призводить до пропорційного збільшення кількості вмісту червоної складової R' , що фіксується камерою смартфона. Спостерігається лінійність кривих в діапазоні концентрацій від 0.0 до 5.0 мг/л (рис. 2-б,в). Коефіцієнт кореляції для параметра R' становить $R^2 = 0.9723$, а для параметра B' $R^2 = 0.9916$, що свідчить про те, що розрахунки доцільніше проводити за синьою складовою (B'). Межа виявлення становить 0.1 мг/л, виходячи з найнижчої доданої концентрації іонів Fe^{3+} , що сприяє зміні значень RGB відносно розчину порівняння ($2 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ (1:1) та $4 \text{ cm}^3 \text{ KSCN}$, розчинених водою у колбі на 50 cm^3).

Порівняння отриманих результатів, визначених смартфоном та спектрофотометром, показано у вигляді діаграми на рис. 2-г. З діаграми видно, що результати цих двох методів практично співпадають. Отже, можна проводити визначення концентрації іонів Fe^{3+} у природних водах, використовуючи смартфон.

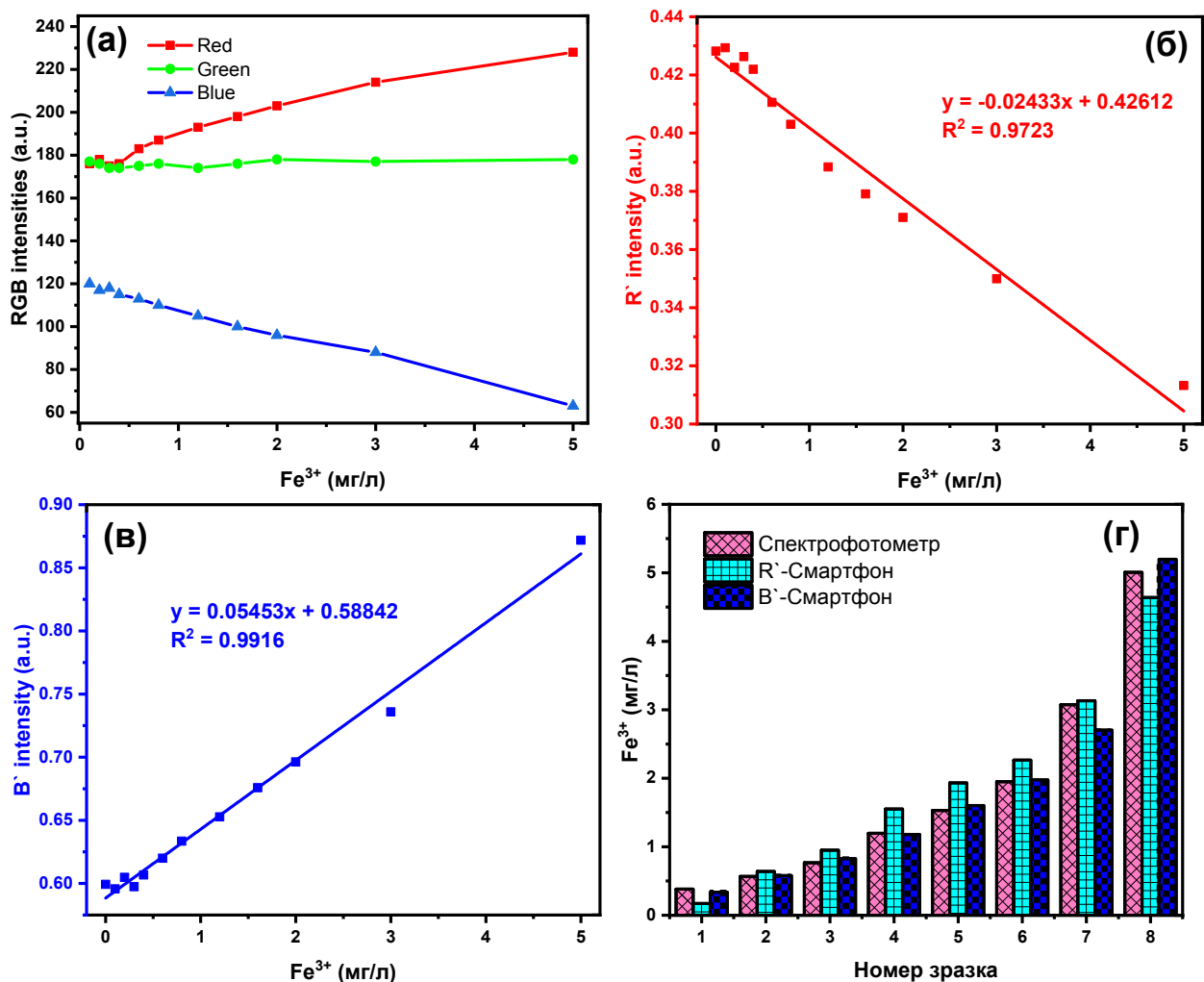


Рис. 2. (а) Зміна інтенсивності червоного (R), зеленого (G) та синього (B) кольорів зі зміною концентрації іонів Fe^{3+} ; (б) калібрувальна крива для визначення концентрації іонів Fe^{3+} у воді за допомогою смартфона – червоний колір (параметр R'); (в) калібрувальна крива для визначення концентрації іонів Fe^{3+} у воді за допомогою смартфона – синій колір (параметр B'); (г) порівняльна діаграма концентрації іонів Fe^{3+} у водних розчинах, отримана за допомогою смартфона та спектрофотометру.

Висновки. Дослідження містить опис швидкого та простого методу визначення концентрації іонів Fe^{3+} у воді за допомогою смартфона. Параметри цифрових зображень, отриманих з камери смартфона з використанням програми Спектр, показали повторюваність та надійність визначення. Дані співвідношення кольорів R, G і B були перетворені у відносні параметри R' , G' і B' , що забезпечило лінійну залежність між інтенсивністю кольору та

концентрацією іонів Fe^{3+} . В оптимізованих умовах був отриманий робочий діапазон визначення феруму: від 0,1 до 5,0 мг Fe^{3+} /л з коефіцієнтом кореляції 0.9916 для дванадцяти калібрувальних точок. Результати, отримані з використанням камери смартфона, показали високу точність та низьку межу виявлення. Порівняння отриманих результатів з результатами, отриманими на спектрофотометрі не показало суттєвих відмінностей між обома методами.

Список використаних джерел:

- [1] Mathaweensurn A., Maneerat N., Choengchan N. A mobile phone-based analyzer for quantitative determination of urinary albumin using self-calibration approach. *Sensors Actuators B Chem.* 2017. Vol. 242. P. 476–483. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.11.057>.
- [2] Vidal M., Garcia-Arrona R., Bordagaray A., Ostra M., Albizu G. Simultaneous determination of color additives tartrazine and allura red in food products by digital image analysis. *Talanta.* 2018. Vol. 184. P. 58–64. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.02.111>.
- [3] Masawat P., Harfield A., Namwong A. An iPhone-based digital image colorimeter for detecting tetracycline in milk. *Food Chem.* 2015. Vol. 184. P. 23–29. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2015.03.089>.
- [4] Soares S., Rocha F.R.P. A simple and low-cost approach for microdistillation: Application to methanol determination in biodiesel exploiting smartphone-based digital images. *Talanta.* 2019. Vol. 199. P. 285–289. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2019.02.064>.
- [5] Srivastava S., Vaddadi S., Sadistap S. Smartphone-based System for water quality analysis, *Appl. Water Sci.* Vol. 8 (2018). <https://doi.org/10.1007/s13201-018-0780-0>.
- [6] Granica M., Tymecki Ł. Analytical aspects of smart (phone) fluorometric measurements. *Talanta.* 2019. Vol. 197. P. 319–325. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2019.01.032>.
- [7] Zhang C., Kim J.P., Creer M., Yang J., Liu Z. A smartphone-based chloridometer for point-of-care diagnostics of cystic fibrosis, *Biosens. Bioelectron.* 2017. Vol. 97. P. 164–168. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2017.05.048>.
- [8] João A.F., Squizzato A.L., Fernandes G.M., Cardoso R.M., Batista A.D., Muñoz R.A.A. Iron (III) determination in bioethanol fuel using a smartphone-based device. *Microchem. J.* 2019. Vol. 146. P. 1134–1139. <https://doi.org/10.1016/J.MICROC.2019.02.053>.
- [9] Najib F.M., Hayder O.I. Study of Stoichiometry of Ferric Thiocyanate Complex for Analytical. *Iraqi Natl. J. Chem.* 2011. Vol. 42. P. 135–155.
- [10] Rajendraprasad N., Basavaiah K. Modified spectrophotometric methods for determination of iron(III) in leaves and pharmaceuticals using salicylic acid. *Indian J. Adv. Chem. Sci.* 2016. Vol. 4. P. 302–307.
- [11] Stalikas C.D., Pappas A.C., Karayannis M.I., Veltsistas P.G. Simple and selective spectrophotometric method for the determination of iron (III) and total iron content, based on the reaction of Fe(III) with 1,2-dihydroxy-3,4-diketocyclo-butene (squaric acid). *Mikrochim. Acta.* 2003. Vol. 142. P. 43–48. <https://doi.org/10.1007/s00604-002-0950-4>.
- [12] S. Sharma Lutfullah, Rahman N., Najmul Hejaz Azmi S., Juma S. Al Hidaifi H., Mansoor Abdulrahman AlQasm M. Spectrophotometric determination of Fe (III) via complexation with piroxicam in synthetic mixture and soil samples. *J. Sci. Ind. Res.* 2010. Vol. 69. P. 135–141.
- [13] Bhadani S.N., Tiwari M., Agrawal A., Kavipurapu C.S. Spectrophotometric determination of Fe(III) with tiron in the presence of cationic surfactant and its application for the determination of iron in Al-alloys and Cu-based alloys. *Mikrochim. Acta.* 1994. Vol. 117. P. 15–22. <https://doi.org/10.1007/BF01243012>.
- [14] Danyliuk N., Tatarchuk T., Shyichuk A. Estimation of Photocatalytic Degradation Rate Using Smartphone Based Analysis. *Phys. Chem. Solid State.* 2020. Vol. 4. P. 727–736. <https://doi.org/10.15330/pcss.21.4.727-736>.