

НИТРАТ-СЕЛЕКТИВНЫЙ ЭЛЕКТРОД И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В АНАЛИЗЕ ОВОЩЕЙ И МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

Ю.В. Матвейчук

Юлия Владимировна Матвейчук

Кафедра аналитической химии, Химический факультет, Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, Минск, Республика Беларусь, 220030

E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Исследовано влияние длины радикалов при обменном центре четвертичных аммониевых солей на селективность и предел обнаружения нитрат-селективного электрода. Наблюдаемые эффекты улучшения аналитических характеристик при уменьшении стерической доступности обменного центра четвертичных аммониевых солей объясняются на основании теории ионной ассоциации. Оптимизирован состав поливинилхлоридной (33 масс.%) мембраны электрода по четвертичной аммониевой соли (бромид 3,4,5-трис(додecil-окси)бензилтрицетиламмония, 5 масс.%) и пластификатору (о-нитрофенилдециловый эфир, 62 масс.%). Разработанный электрод имеет низкий предел обнаружения ($2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и близкий к теоретическому наклон электродной функции (56,8 мВ/рNO₃), а также на потенциал нитрат-селективного электрода не влияют фторид-, нитрит-, гидрокарбонат-, дигидрофосфат-, сульфат-ионы. Мешающее действие хлорид-, бромид-, иодид-ионов можно устранить введением $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л фонового раствора сульфата серебра. Мешающее влияние на работу электрода оказывают тиоцианат- и перхлорат-ионы, однако они практически не встречаются в реальных объектах. Разработанный электрод использовали для определения нитрат-ионов в овощах (капуста белокочанная, огурец, салат, помидор, лук репчатый, морковь, картофель), зелени (укроп, петрушка) и минеральной воде. Установлено, что предельно допустимая концентрация нитратов превышена более чем в 4,5 раза для капусты (ПДК = 500 мг/кг), практически в 2 раза для салата (ПДК = 1500 мг/кг), в 1,5 раза для картофеля (ПДК = 250 мг/кг) и в 3 раза для укропа (ПДК = 1500 мг/кг).

Ключевые слова: нитраты, ионоселективный электрод, четвертичная аммониевая соль, овощи, минеральная вода

NITRATE-SELECTIVE ELECTRODE AND ITS USE FOR ANALYSIS OF VEGETABLES AND MINERAL WATERS

Yu.V. Matveychuk

Yulya V. Matveichuk

Department of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Belorussian State University, Leningradskaya st., 14, Minsk, 220030, Republic of Belarus

E-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

The effect of the length of the radicals at the exchange center of the quaternary ammonium salts on the selectivity and the detection limit of the nitrate-selective electrode is investigated. The observed effects of improving the analytical characteristics while reducing the steric availability of the exchange center for quaternary ammonium salts are explained on the basis of the theory of ion association. The composition of the polyvinyl chloride (33 wt.%) electrode membrane for the quaternary ammonium salt (3,4,5-tris bromide (dodecyloxy)benzyltricethylammonium bromide, 5 wt.%) and the plasticizer (o-nitrophenyl ether, 62 wt.%) was optimized. The developed electrode has a low detection limit ($2.0 \cdot 10^{-7}$ mol/l) and a close to theoretical slope of the electrode function (56.8 mV/pNO₃), and the potential of the nitrate-selective electrode is not affected by fluoride, nitrite, bicarbonate-, dihydrophosphate-, sulfate ions. The interfering action of chloride, bromide, and iodide ions can be eliminated by introducing $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l of a background solution of silver sulfate. Thiocyanate and perchlorate ions interfere with the operation of the electrode, but they are practically not found in real objects. The developed electrode was used to determine the nitrate ions in vegetables (white cabbage, cucumber, lettuce, tomato, onion, carrots, and potatoes), greens (dill, parsley) and mineral water. It was established that the maximum permissible concentration of nitrates is exceeded more than 4.5 times for cabbage (MAC = 500 mg/kg), almost 2 times for salad (maximum permissible concentration 1500 mg/kg), 1.5 times for potatoes (maximum permissible concentration 250 mg/kg) and 3 times for dill (maximum permissible concentration 1500 mg/kg).

Key words: nitrates, ion-selective electrode, quaternary ammonium salt, vegetables, mineral water

Для цитирования:

Матвейчук Ю.В. Нитрат-селективный электрод и его применение в анализе овощей и минеральных вод. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2019. Т. 62. Вып. 9. С. 20–26

For citation:

Matveychuk Yu.V. Nitrate-selective electrode and its use for analysis of vegetables and mineral waters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 9. P. 20–26

ВВЕДЕНИЕ

Нитраты – одни из самых распространенных анионов в воде, овощах, пищевых продуктах и др. Нитраты, с одной стороны, выступают в качестве питательной среды для растений, но, с другой стороны, оказывают токсикологическое действие, образуя метгемоглобин, который не связывает кислород, а также приводят к нарушению ферментативных функций, центральной нервной, сердечно-сосудистой, эндокринной систем, снижению устойчивости организма к воздействию канцерогенных, мутагенных факторов, снижению обмена веществ и иммунного статуса [1, 2].

Для определения нитратов используется хроматография, УФ-спектрометрия, вольтамперометрия и др. Однако еще с 1960-х гг. активно ведутся исследования по разработке нитрат-селективных электродов (нитрат-СЭ), поскольку их применение возможно в полевых условиях, не требует сложной пробоподготовки и дорогостоящего оборудования. Кроме того, успешно реализован вариант проточно-инжекционного анализа нитратов с использованием соответствующих ион-селективных электродов (ИСЭ), миниатюризация сенсоров и др. [3, 4].

В настоящее время совершенствование нитрат-СЭ происходит по пути экспериментального подбора того или иного ионофора, например, циклической бис-тиомочевины, различных амидов, порфиринов, комплекса свинца с бис-(2-гидроксанил)ацетилацетоном, поли(N-метилпиррола), оксо-азамакроциклоов, *трис*(2,2',2''-салицилиденимино)триэтиламинжелезо(III), тетрагидрофулвалена и др. [1, 3-8]. Однако, зачастую, отсутствует теоретическое обоснование такого выбора.

В состав мембран ИСЭ входит также ионообменник, чаще, четвертичная аммониевая соль (ЧАС), например, нитраты тетрадециламмония [9], метилтриоктиламмония [10], бромид тетрадециламмония [11], тригексадецилметиламмония [12], триоктадецилметиламмония [12], тритетрадецилметиламмония [12], которым, как правило, отводится только анионообменная роль и исключается специфическое взаимодействие нитрат-ионов с ЧАС.

В данной работе приведены результаты исследований по влиянию длины радикалов при обменном центре ЧАС (3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтриметиламмония бромид (ТМ), 3,4,5-*трис*(додецилокси)бензилтрицетиламмония бромид (ТЦ), тринилоктадециламмония бромид (ТНОДА)) на селективность и предел обнаружения нитрат-СЭ.

Полученные результаты объяснены с помощью теории Фуосса. Также кроме ЧАС была апробирована четвертичная фосфониевая соль (2,3,4-трис(додецилокси)бензилтрифенилфосфоний хлорид (ТФФ)) и пиперидиновая ЧАС (2,3,4-трис(додецилокси)бензил-4-бутилпиперидин хлорид (ПП)). Предложена экспрессная методика определения нитратов в овощах, зелени и минеральной воде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для изготовления мембран ИСЭ использовали: тетрагидрофуран ч.д.а., поливинилхлорид (Selectophore), пластификаторы мембран – дибутилфталат (ДФБ, Sigma-Aldrich), динониладипат (ДНА), *o*-нитрофенилдециловый эфир (*o*-НФДЭ), а также перечисленные выше ЧАС и ТФФ.

Для изучения селективности использовали следующие соли: сульфат натрия безводный «х.ч.», хлорид натрия «х.ч.», перхлорат натрия «х.ч.», гидрокарбонат натрия «ч.д.а.», гидрофосфат натрия «х.ч.», нитрат натрия «х.ч.», бромид калия «х.ч.», фторид натрия «х.ч.», оксалат натрия «ч.д.а.», тиоцианат натрия «ч.д.а.», нитрит калия «х.ч.», сульфат серебра «ч.», азотная кислота «х.ч.», гидроксид натрия «ч.д.а.».

Методика изготовления мембран ИСЭ изложена в работе [13]. Состав мембранной композиции: ЧАС 5 масс.%, пластификатор 62 масс.%, ПВХ 33 масс.%.

Растворы неорганических солей концентрации 0,1 моль/л, 0,01 моль/л готовили растворением их точной навески, взятой на аналитических весах Adventurer OHAUS ($\pm 0,001$ г). Растворы меньшей концентрации готовили методом последовательного разбавления. Растворы гидроксида натрия и азотной кислоты готовили из соответствующих фиксаналов.

Перед исследованием нитратной функции ИСЭ внутри корпусов ИСЭ заливали внутренний раствор сравнения (0,01 моль/л KCl + 0,01 моль/л KNO₃) и вымачивали в течение двух суток в 0,01 моль/л KNO₃. Потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли иономером И-160.1МП при 22 ± 1 °С. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М3.1, для определения pH – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07СР.

Предел обнаружения (ПО) определяли графическим методом как точку пересечения линейного участка нитратной функции и прямой, параллельной оси pNO_3 и проходящей через точки, лежащие в области, где концентрация нитрат-ионов не определяется. Электродные функции строили в зависимости от активности нитрат-ионов, которую рассчитывали согласно теории Дебая-Хюккеля [14].

Определение коэффициентов потенциометрической селективности проводили модифици-

рованным методом смешанных растворов (при постоянной активности основного иона). При определении коэффициентов потенциометрической селективности вначале исследовались растворы тех анионов, которые обладают наименьшим сродством к мембране (более гидрофильные анионы), затем наибольшим. Так, ряд исследуемых анионов выглядит следующим образом: F⁻, HPO₄²⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, HCO₃⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, SCN⁻, ClO₄⁻ [15]. Кроме того, в зависимости от природы мешающего иона изучение селективности проводили при разной концентрации нитрат-ионов: в случае анионов, близких по гидрофильности к нитрат-ионам, измерения проводили на фоне $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л раствора основного иона, а в случае высокогидрофобных анионов (перхлорат- или тиоцианат-) – на фоне $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора нитрат-ионов. В противном случае эффект влияния исследуемых ионов определить невозможно, т.к. ИСЭ функционируют как перхлорат- или тиоцианат-селективные.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние природы анионообменника на нитратную функцию ИСЭ. На рис. 1 представлена электродная функция нитрат-СЭ на основе трицетиловой ЧАС, мембрана которого пластифицирована *o*-НФДЭ.

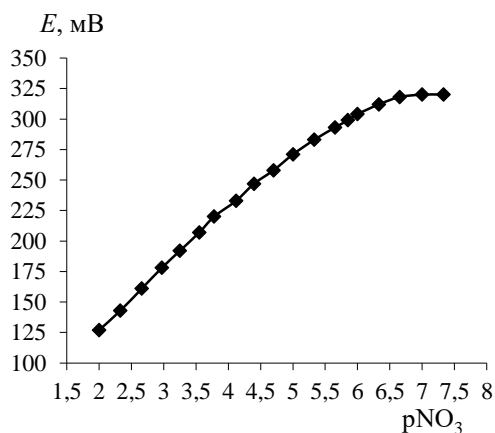


Рис. 1. Электродная функция нитрат-СЭ
Fig. 1. Electrode function of nitrate-SE

В табл. 1 представлены значения ПО и наклонов электродных функций нитрат-СЭ в зависимости от природы анионообменника и пластификатора.

Из представленных данных видно, что электроды на основе трицетиловой ЧАС имеют наименьшие значения ПО и наклоны электродных функций, менее отличающиеся от теоретического (для температуры 20 °С – 58 мВ/ pNO_3) чем для остальных ИСЭ (на 4-5,4%).

Однако окончательный вывод о выборе электрода активного вещества можно сделать, изучив селективность ИСЭ.

Таблица 1
Значения ПО и наклонов электродных функций
нитрат-СЭ
Table 1. Values of DL and the slopes of the electrode
functions of nitrate-SE

Состав мембраны	Наклон, мВ/рNO ₃	ПО, моль/л
ТЦ, <i>o</i> -НФДЭ	55,7	4,7·10 ⁻⁷
ТЦ, ДНА	54,9	8,0·10 ⁻⁷
ТЦ, ДБФ	55,0	5,4·10 ⁻⁷
ТНОДА, <i>o</i> -НФДЭ	55,0	6,0·10 ⁻⁷
ТНОДА, ДНА	54,6	8,3·10 ⁻⁷
ТНОДА, ДБФ	55,1	7,5·10 ⁻⁷
ТМ, <i>o</i> -НФДЭ	53,9	9,5·10 ⁻⁷
ТМ, ДНА	53,7	2,7·10 ⁻⁶
ТМ, ДБФ	54,0	1,7·10 ⁻⁶
ТФФ, <i>o</i> -НФДЭ	54,1	3,5·10 ⁻⁶
ТФФ, ДНА	53,7	5,3·10 ⁻⁶
ТФФ, ДБФ	53,7	4,0·10 ⁻⁶
ПП, <i>o</i> -НФДЭ	52,4	5,7·10 ⁻⁶
ПП, ДНА	52,0	7,4·10 ⁻⁶
ПП, ДБФ	51,9	6,1·10 ⁻⁷

Селективность нитрат-СЭ. На рис. 2 и 3 представлены зависимости потенциала электрода от активности мешающего иона.

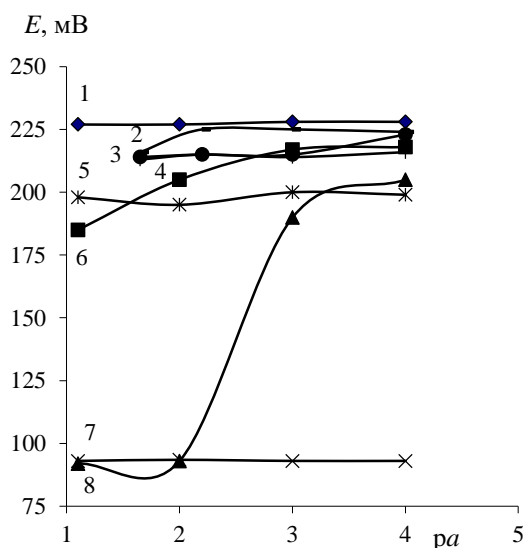


Рис. 2. Влияние посторонних анионов (фторид- (1), оксалат- (2), сульфат- (3), гидрофосфат- (4), гидрокарбонат- (5), хлорид- (6), нитрит- (7), бромид- (8)) на потенциал нитрат-СЭ на основе ТЦ (пластификатор – *o*-НФДЭ, фон C(NO₃⁻)=10⁻⁴ моль/л)

Fig. 2. Influence of interfering anions (fluoride (1), oxalate (2), sulfate (3), bicarbonate (4), hydrogen phosphate (5), chloride (6), nitrite (7), bromide (8)) on the potential of nitrate-SE based on TC (plasticizer – *o*-NPhDE, C(NO₃⁻) = 10⁻⁴ mol/l)

Из данных, представленных на рис. 2 и 3, видно, что фторид-, нитрит-, гидрокарбонат-, дигидрофосфат-, сульфат-ионы практически не влияют на потенциал нитрат-СЭ. В области больших концентраций оксалат-ионов (10⁻²-10⁻¹ моль/л)

наблюдается небольшое снижение потенциала, которое свидетельствует об увеличении влияния оксалатов на работу нитрат-СЭ. Как и следовало ожидать, наиболее заметно влияние хлорид- и бромид-ионов, что согласуется с рядом селективности Гофмейстера [16, 17]. В присутствии тиоцианат- и перхлорат-ионов электрод, по сути, теряет чувствительность к нитратам, однако ни SCN⁻, ни ClO₄⁻ практически не встречаются в реальных объектах, поэтому их влияние можно не учитывать.

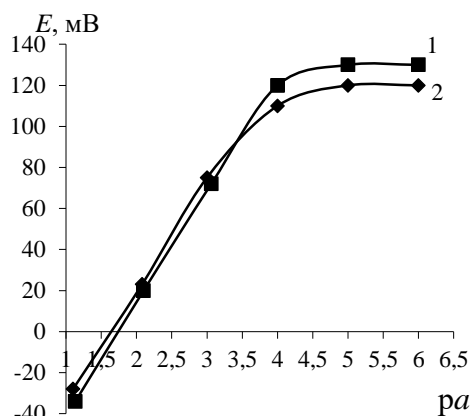


Рис. 3. Влияние перхлорат- (1) и тиоцианат-ионов (2) на потенциал нитрат-СЭ на основе ТЦ (пластификатор – *o*-НФДЭ, фон C(NO₃⁻)=10⁻² моль/л)

Fig. 3. The effect of perchlorate (1) and thiocyanate ions (2) on the potential of nitrate-SE based on TC (plasticizer – *o*-NPhDE, C(NO₃⁻) = 10⁻² mol/l)

Влияние длины радикалов на селективность нитрат-СЭ. На рис. 4 представлен график зависимости коэффициентов селективности нитрат-СЭ (по отношению к мешающему хлорид-иону) от длины углеводородного радикала при анионообменном центре для триметильной (C₁), тринилоктадецильной (C₉) и трицетильной (C₁₆) четвертичной аммониевой соли.

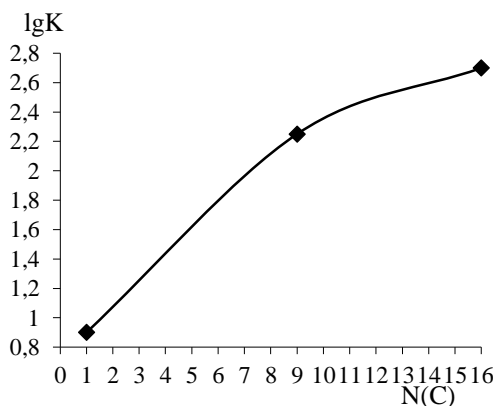


Рис. 4. Зависимость логарифмов коэффициентов селективности нитрат-СЭ от длины алкильного радикала ионообменника
 Fig. 4. The dependence of the logarithms coefficients selectivity of nitrate-SE on the alkyl radical length of ion exchanger

Данная зависимость имеет нелинейный характер и наиболее эффективно описывается логарифмическим уравнением:

$$\lg K = 0,5937 \ln(N(C)) + 0,9164$$

Наблюдаемые эффекты можно объяснить на основании теории ионной ассоциации. Свободная энергия обмена нитрат-ионов на хлорид-ион – $\Delta g_{Cl^-}^{NO_3^-}$ может быть рассчитана следующим образом [18]:

$$-\Delta g_{Cl^-}^{NO_3^-} = (\Delta g_{гидр}^{NO_3^-} - \Delta g_{гидр}^{Cl^-}) - (\Delta g_{сольв}^{NO_3^-} - \Delta g_{сольв}^{Cl^-}) - (\Delta g_{асс}^{NO_3^-} - \Delta g_{асс}^{Cl^-}), \quad (1)$$

где $\Delta g_{гидр}^{NO_3^-}$, $\Delta g_{гидр}^{Cl^-}$ – свободные энергии гидратации нитрат- и хлорид-ионов; $\Delta g_{сольв}^{NO_3^-}$, $\Delta g_{сольв}^{Cl^-}$ – свободные энергии сольватации нитрат- и хлорид-ионов; $\Delta g_{асс}^{NO_3^-}$, $\Delta g_{асс}^{Cl^-}$ – свободные энергии ассоциации нитрат- и хлорид-ионов с катионами ЧАС.

Первое слагаемое $\Delta g_{гидр}^{NO_3^-} - \Delta g_{гидр}^{Cl^-}$ может быть рассчитано на основании литературных данных [19, 20]: $\Delta g_{гидр}^{NO_3^-} - \Delta g_{гидр}^{Cl^-} = -68,8 - (-78,9) = 10,1$ ккал·моль⁻¹.

Данные по свободным энергиям сольватации нитрат- и хлорид-ионов отсутствуют. Но очевидно, что $\Delta g_{сольв}^{NO_3^-} > \Delta g_{сольв}^{Cl^-}$ и, соответственно, разность $\Delta g_{сольв}^{NO_3^-} - \Delta g_{сольв}^{Cl^-} > 0$, т.е. второе слагаемое всегда будет снижать $\Delta g_{асс}^{NO_3^-}$ и приводить к нивелированию анионообменного сродства, хотя величину второго слагаемого можно считать, используя инертные растворители, например, алифатические углеводороды. Тем не менее, ни первое, ни второе слагаемое не зависят от природы и размера четвертичного аммониевого катиона. Свободные энергии ассоциации рассчитываются по уравнению [18]:

$$\Delta g_{асс}^{An^-} = -2,3RT \lg K_{асс} \quad (2)$$

При этом из уравнения Айгена-Денисона-Рамзи-Фуосса [18, 21, 22]:

$$\lg K_{асс} = -2,6 + 3 \lg(r^+ + r^-) + 243 \frac{z^+ \cdot z^-}{\varepsilon \cdot (r^+ + r^-)} \quad (3)$$

следует, что сила взаимодействия ионов обратно пропорциональна параметру ближайшего подхода $a = r^+ + r^-$, где r^+ и r^- – радиусы ионов. Поскольку $r(NO_3^-) > r(Cl^-)$ (1,89 > 1,81 [21]), то параметр ближайшего подхода в случае более крупного нитрат-иона больше, чем в случае хлорид-иона. Отсюда $\Delta g_{асс}^{NO_3^-} > \Delta g_{асс}^{Cl^-}$ и слагаемое $\Delta g_{асс}^{NO_3^-} - \Delta g_{асс}^{Cl^-}$ также имеет положительное значение, что приводит к снижению $-\Delta g_{Cl^-}^{NO_3^-}$ и, следовательно, константы обмена нитрат-иона на хлорид-ион [18, 21, 22].

Параметр ближайшего подхода зависит от стерической доступности катионного центра. При этом, чем крупнее катион ЧАС, тем сильнее экранирован четвертичный атом азота, и тем более близкими оказываются значения параметров ближайшего подхода анионов. В конечном итоге это приводит к снижению $\Delta g_{асс}^{NO_3^-} - \Delta g_{асс}^{Cl^-}$ и росту константы обмена нитрат-ионов на хлориды [18, 21, 22].

Зависимость потенциала нитрат-СЭ от рН. Рабочая область рН является функцией индивидуальных особенностей материала, из которого изготовлена мембрана, особенностей поведения раствора той или ионной соли. На рис. 5 представлена зависимость потенциала нитрат-СЭ от рН раствора.

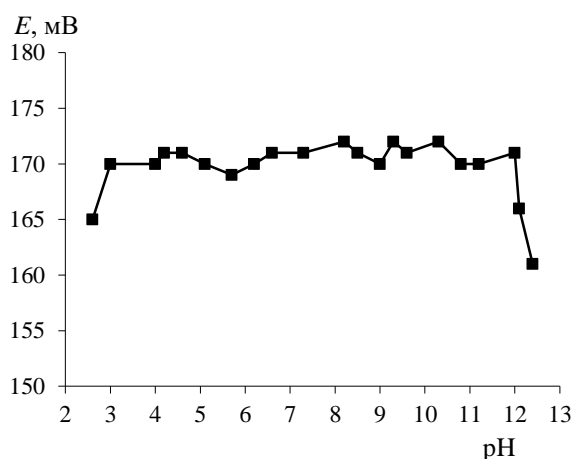


Рис. 5. Влияние рН на потенциал нитрат-СЭ на основе ТЦ (пластификатор – о-НФДЭ, $C(NO_3^-) = 10^{-3}$ моль/л)
Fig. 5. The effect of pH on the potential of nitrate-SE based on TC (plasticizer – o-NPhDE, $C(NO_3^-) = 10^{-3}$ mol/l)

Из приведенных данных видно, что потенциал электрода постоянен в диапазоне рН от 3 до 12 единиц.

Методика определения нитрат-ионов в овощах методом прямой потенциометрии. В качестве овощной продукции использовали капусту белокочанную, огурцы, помидоры, лук репчатый, салат, картофель, морковь, в качестве зелени – укроп и петрушку. Определение нитрат-ионов проводили методом градуировочного графика.

Вначале готовили экстрагирующий раствор – 1% раствор алюмокалиевых квасцов. Затем измельчали по 20,00 г овощей и заливали 50 мл экстрагирующего раствора. Каждая проба встряхивалась в течение 5-7 мин, а затем измерялся потенциал в полученных экстрагирующих растворах (результаты представлены в табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения нитрат-ионов в овощах и зелени

Table 2. The results of the nitrate ions determination in vegetables and greenery

Образец	ПДК ¹ , мг/кг	В образце, мг/л (n = 4)
Капуста белокочанная поздняя (Беларусь)	500	2300±65
Огурец тепличный (Польша)	300	145±10
Помидор тепличный (Польша)	200	105±7
Лук репчатый (Беларусь)	80	67±5
Салат (Нидерланды)	1500	2800±150
Картофель поздний (Беларусь)	250	365±15
Морковь поздняя (Беларусь)	250	95±6
Укроп (Беларусь)	1500	4580±200
Петрушка (Беларусь)	1500	480±20

Примечание: ¹ Санитарные правила и нормы «Гигиенические требования к качеству и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов», с изменениями и дополнениями, утвержденные Министерством здравоохранения РБ от 09.06.09 №63.

Note: ¹ Sanitary rules and standards “Hygienic requirements for the quality and safety of food raw materials and food products”, with amendments and additions, approved by the Ministry of Health of the Republic of Belarus of June 06, 2009 No. 63.

Таблица 3

Результаты определения нитрат-ионов в минеральной воде

Table 3. The results of the nitrate ions determination in mineral water

Образец	ПДК, мг/л	В образце, мг/л (n=4)
Минеральная вода «Фрост»	45	28±4
Минеральная вода «Боровая»		14±3
Минеральная вода «Нарочанская»		31±5

ЛИТЕРАТУРА

- Kong Thoo Lin P., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M., Perez-Olmos R. New PVC nitrate-selective electrode: application to vegetables and mineral waters. *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 211-215. DOI: 10.1021/jf049227u.
- Стожаров А.Н. Экологическая медицина. Минск: БГМУ. 2002. 198 с.
- Nurato S.A. A new nitrate-selective electrode based on bis-thiourea xanthene spacer derivative. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol.* 2016. N 3. P. 37-40. DOI: IJASEAT-IRAJ-DOI-4187.
- Asghari A., Amini M.K., Mansour H.R., Salavati-Niasari M., Rajabi M. Nitrate-selective membrane electrode based on bis(2-hydroxyanil)acetylacetone lead(II) neutral carrier. *Anal. Sci.* 2003. V. 19. P. 1121-1125.
- Aslan N., Kenar A., Atakol O., Kilic E. A nitrate-selective electrodes based on tris(2,2',2''-salicylideneimino)triethylamine. *Anal. Sci.* 2003. V. 19. N 8. P. 1121-1125. DOI: 10.2116/analsci.19.1121.

Из полученных данных видно, что ПДК по нитратам превышено более чем в 4,5 раза для капусты, практически в 2 раза для салата, в 1,5 раза для картофеля и в 3 раза для укропа.

Определение нитрат-ионов в минеральной воде проводили непосредственным измерением потенциала в 50,0 мл пробы. Из результатов, представленных в табл. 3, видно, что содержание нитратов в минеральных водах существенно ниже ПДК.

Одним из вариантов снижения мешающего действия примесных ионов, которые находятся даже в дистиллированной воде, является использование фонового электролита – сульфата серебра (I). В этом случае устраняется влияние на величину потенциала ИСЭ, например, хлорид-, бромид-, иодид-ионов. Кроме того, введение $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л сульфата серебра приводит к уменьшению ПО (с $4,7 \cdot 10^{-7}$ моль/л до $2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и увеличению наклона функции с 55,7 до 56,8 мВ/pNO₃ для нитрат-СЭ на основе ТЦ.

ВЫВОДЫ

На основании результатов исследования по влиянию длины радикалов при обменном центре ЧАС на селективность и предел обнаружения ИСЭ разработан пленочный нитрат-селективный электрод на основе бромида 3,4,5-трис(додецилокси)бензилтрицетиламмония. В качестве пластификатора мембраны электрода предпочтительнее использовать *o*-нитрофенилдециловый эфир. Электрод имеет низкий ПО ($2,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л) и близкий к теоретическому наклон электродной функции (56,8 мВ/pNO₃), а также на потенциал нитрат-селективного электрода не влияют фторид-, нитрит-, гидрокарбонат-, дигидрофосфат-, сульфат-ионы. Мешающее действие хлорид-, бромид-, иодид-ионов можно устранить введением $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л фонового раствора сульфата серебра. Разработанный электрод использовали для определения нитрат-ионов в овощах, зелени и минеральной воде.

Разработанный сенсор, в совокупности, превосходит по своим аналитическим характеристикам как сенсоры [1, 3–12], так и известные промышленно выпускаемые электроды марок ЭКОМ-NO₃, ЭЛИС-121NO₃, ЭМК-02, ЭМ-NO₃-07, ЭМ-NO₃-07СР.

REFERENCES

- Kong Thoo Lin P., Araujo A.N., Montenegro M.C.B.S.M., Perez-Olmos R. New PVC nitrate-selective electrode: application to vegetables and mineral waters. *J. Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 211-215. DOI: 10.1021/jf049227u.
- Stozharov A.N. Environmental medicine. Minsk: BGMU. 2002. 198 p. (in Russian).
- Nurato S.A. A new nitrate-selective electrode based on bis-thiourea xanthene spacer derivative. *Int. J. Adv. Sci. Eng. Technol.* 2016. N 3. P. 37-40. DOI: IJASEAT-IRAJ-DOI-4187.
- Asghari A., Amini M.K., Mansour H.R., Salavati-Niasari M., Rajabi M. Nitrate-selective membrane electrode based on bis(2-hydroxyanil)acetylacetone lead(II) neutral carrier. *Anal. Sci.* 2003. V. 19. P. 1121-1125.
- Aslan N., Kenar A., Atakol O., Kilic E. A nitrate-selective electrodes based on tris(2,2',2''-salicylideneimino)triethylamine. *Anal. Sci.* 2003. V. 19. N 8. P. 1121-1125. DOI: 10.2116/analsci.19.1121.

6. **Watts A.S., Gavalas V.G., Cammers A., Sanchez Andrada P., Alajarín M., Bachas L.G.** Nitrate-selective electrode based on a cyclic bis-thiourea ionophore. *Sens. Actuat. B.* 2007. V. 121. P. 200-207. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.048.
7. **Bomar E.M., Owens G.S., Murray G.M.** Nitrate ion selective electrode based on ion imprinted poly(N-methylpyrrole). *Chemosensors.* 2017. V. 5. N 2. DOI: 10.3390/chemosensors5010002.
8. **Piek M., Piech R., Paczora-Bator B.** Improved nitrate sensing using solid contact ion selective electrodes based on TTF and its radical salt. *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 10. P. B257-B263. DOI: 10.1149/2.0631510jes.
9. **de Los A Arada Perez M., Yazdani-Pedram M.** Chemical sensor based on tetradecyl ammonium nitrate. *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. V. 58. N 1. DOI: 10.4067/S0717-97072013000100010.
10. **Meng-meng He, Hui-zhong Yang.** Development of a poly(vinylchloride) based nitrate ion-selective electrode. *Chem. Res. Chin. Univer.* 2012. V. 28. N 6. P. 957-962. DOI: 10.1296/cr.2012.5977.
11. **Meng-meng He, Li Yinhua, Yu Xiaodong, Yang Huizhong.** A nitrate ion-selective electrode based on tetradodecylammonium bromide. *Sens. Lett.* 2015. V. 13. N 11. P. 986-991. DOI: 10.1166/sl.2015.3567.
12. **Shin-ichi Wakida, Okumura T., Shibutani Ya., Liu J.** Highly sensitive nitrate-sensing materials for ion-selective field-effect transistors for single-drop rain analysis. *Sens. Mat.* 2007. V. 19. N 4. P. 235-247. DOI: 10.4007/S0767-97352067000110017.
13. **Корыта И., Штулик К.** Ионоселективные электроды. М.: Мир. 1989. 268 с.
14. **Dean J.A.** Lange's handbook of chemistry. New York. McGRAW-HILL. INC. 1999. 1291 p.
15. **Егоров В.В., Лясковский П.Л., Назаров В.А., Окаев Е.Б., Рахманько Е.М., Станишевский Л.С., Тарибо М.Г.** Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов. *Журн. аналит. химии.* 2010. Т. 65. № 11. С. 1207-1216. DOI: 10.1134/S1061934810110158.
16. **Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., Williams E.R.** Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011. V. 22. N 11. P. 1978-1990. DOI: 10.1007/s13361-011-0238-1.
17. **Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J.** On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series. *Sci. China Chem.* 2014. V. 57. N 1. P. 36-47. DOI: 10.1007/s11426-013-5019-1.
18. **Рахманько Е.М., Марковская М.С., Станишевский Л.С., Зубенко Ю.С., Цыганов А.Р.** Влияние строения катиона высшей четвертичной аммониевой соли на обмен хлорид-нитрат. *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 10. С. 1980-1985. DOI: 10.1134/S003602440910029X.
19. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. Л.: Химия. 1967. 182 с.
20. **Измайлов Н.А.** Электрохимия растворов. М.: Мир. 1986. 488 с.
21. **Егоров В.В., Рахманько Е.М., Помеленок Е.В.** Влияние стерической доступности обменного центра высших четвертичных аммониевых солей на анионообменную экстракцию однозарядных анионов. *Вестн. БГУ. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2004. № 3. С. 3-7.
22. **Рахманько Е.М., Егоров В.В., Окаев Е.Б., Помеленок Е.В.** Высшие четвертичные аммониевые соли с повышенной стерической доступностью обменного центра – селективные обменники двухзарядных анионов. *Докл. НАН Беларуси.* 2003. Т. 47. № 6. С. 50-53.
6. **Watts A.S., Gavalas V.G., Cammers A., Sanchez Andrada P., Alajarín M., Bachas L.G.** Nitrate-selective electrode based on a cyclic bis-thiourea ionophore. *Sens. Actuat. B.* 2007. V. 121. P. 200-207. DOI: 10.1016/j.snb.2006.09.048.
7. **Bomar E.M., Owens G.S., Murray G.M.** Nitrate ion selective electrode based on ion imprinted poly(N-methylpyrrole). *Chemosensors.* 2017. V. 5. N 2. DOI: 10.3390/chemosensors5010002.
8. **Piek M., Piech R., Paczora-Bator B.** Improved nitrate sensing using solid contact ion selective electrodes based on TTF and its radical salt. *J. Electrochem. Soc.* 2015. V. 162. N 10. P. B257-B263. DOI: 10.1149/2.0631510jes.
9. **de Los A Arada Perez M., Yazdani-Pedram M.** Chemical sensor based on tetradecyl ammonium nitrate. *J. Chil. Chem. Soc.* 2013. V. 58. N 1. DOI: 10.4067/S0717-97072013000100010.
10. **Meng-meng He, Hui-zhong Yang.** Development of a poly(vinylchloride) based nitrate ion-selective electrode. *Chem. Res. Chin. Univer.* 2012. V. 28. N 6. P. 957-962. DOI: 10.1296/cr.2012.5977.
11. **Meng-meng He, Li Yinhua, Yu Xiaodong, Yang Huizhong.** A nitrate ion-selective electrode based on tetradodecylammonium bromide. *Sens. Lett.* 2015. V. 13. N 11. P. 986-991. DOI: 10.1166/sl.2015.3567.
12. **Shin-ichi Wakida, Okumura T., Shibutani Ya., Liu J.** Highly sensitive nitrate-sensing materials for ion-selective field-effect transistors for single-drop rain analysis. *Sens. Mat.* 2007. V. 19. N 4. P. 235-247. DOI: 10.4007/S0767-97352067000110017.
13. **Koryta I., Shtulik K.** Ion-selective electrodes. М.: Mir. 1989. 268 p. (in Russian).
14. **Dean J.A.** Lange's handbook of chemistry. New York. McGRAW-HILL. INC. 1999. 1291 p.
15. **Egorov V.V., Lyaskovskii P.L., Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhmanko E.M., Stanishevskii L.S., Taribo M.G.** Influence of the nature of liquid anion exchanger on the selectivity of anion selective electrodes. *J. Anal. Chem.* 2010. V. 65. N 11. P. 1181-1190. doi:10.1134/S1061934810110158.
16. **Merenbloom S.I., Flick T.G., Daly M.P., Williams E.R.** Effects of select anions from the Hofmeister series on the gas-phase conformations of protein ions measured with traveling-wave ion mobility spectrometry/mass spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 2011. V. 22. N 11. P. 1978-1990. DOI: 10.1007/s13361-011-0238-1.
17. **Xie W.J., Liu C.W., Yang L.J.** On the molecular mechanism of ion specific Hofmeister series. *Sci. China Chem.* 2014. V. 57. N 1. P. 36-47. DOI: 10.1007/s11426-013-5019-1.
18. **Rakhmanko E.M., Markovskaya M.S., Stanishevskii L.S., Zubenko Y.S., Tsyganov A.R.** Influence of the structure of the higher quaternary ammonium salt cation on chloride-nitrate exchange. *J. Phys. Chem.* 2009. V. 83. N 10. P. 1794-1799. DOI: 10.1134/S003602440910029X.
19. Short directory physico-chemical values. Ed. by K.P. Mishhenko, A.A. Ravdel. L.: Khimia. 1967. 182 p. (in Russian).
20. **Izmailov N.A.** Electrochemistry of solution. М.: Mir. 1986. 488 p. (in Russian).
21. **Egorov V.V., Rakhmanko E.M., Pomelenok E.V.** Influence of steric availability exchange center of high quaternary ammonium salts on anion exchange extraction single-charge anions. *Vestn. BGU. Ser. 2. Khimiya. Biologiya. Geografiya.* 2004. N 3. P. 3-7 (in Russian).
22. **Rakhmanko E.M., Egorov V.V., Okaev E.B., Pomelenok E.V.** High quaternary ammonium salts with increased steric availability exchange center – selective exchangers double-charge anions. *Dokl. NAN Belarusi.* 2003. V. 47. N 6. P. 50-53 (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 05.03.2019
Принята к опубликованию (Accepted) 23.07.2019