

УДК 543.4.54.412.2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРИТ-ИОНОВ В ОГУРЦАХ И ТОМАТАХ ФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В.М. ИВАНОВ, Д.А. КНЯЗЕВ, В.М. МАРКИНА

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Разработана методика фотометрического определения нитрит-ионов в соках огурцов и томатов, выращенных в открытом грунте и в теплице. В качестве аналитической формы рекомендовано использовать п-нитробензолазохромотроповую кислоту (хромотроп 2В), образующуюся при диазотировании нитрит-ионами п-нитробензола и его азосочетания с хромотроповой кислотой. При оптимальной кислотности рН 2 и комнатной температуре реакция заканчивается за 5—10 мин, определению не мешают органические и неорганические компоненты соков. Использовано два метода расчета — метод градуировочного графика и метод добавок в расчетном и графическом вариантах. Относительное стандартное отклонение при определении 22,5—142,5 мг/кг нитрит-ионов не превышает 0,067.

Положение азота в Периодической системе элементов определяет многообразие его форм в природных и промышленных объектах. Многие из его соединений безвредны, но известны и отнюдь не безвредные, которые различны по токсичности и их содержание необходимо постоянно и тщательно контролировать. В неорганических соединениях азот проявляет степень окисления от +5 (нитраты) до —3 (аммиак, соли аммония). Известны соединения, включающие полярные степени окисления азота в одном соединении, например, NH_4NO_3 . В органических соединениях разнообразие форм азота еще больше, а их токсичность в ряде случаев очень высока (нитрозамины), либо не доказана (некоторые белки). Круговорот азота в природе затрагивает и органические и неорганические соединения азота как живой, так и неживой природы. Взаимопревращение соединений и его скорость зависят от многих факторов, в том числе и от деятельности человека.

В погоне за высокими урожаями и прибылью человек расширяет применение азотных удобрений. При этом частично, а иногда и полностью игнорируются ограниченные возможности круговорота азота в природе, в результате агробиоценозы нередко загрязняются токсичными формами азота. Поэтому существует общая задача по снижению токсичности искусственных удобрений и способов их использования. Полагают, например, что замена токсичного нитрата аммо-

ния на мочевины (карбамид), быстро разлагающуюся под влиянием тепла и влаги на аммиак и углекислый газ, снижает вредное влияние синтетического азота на жизнь.

Проблема загрязнения почв, вод, продуктов питания нитратами и нитритами стоит особенно остро. В организме человека и животных первые в результате ферментации восстанавливаются до нитритов, нитриты же являются высокотоксичными соединениями. Нитриты взаимодействуют с гемоглобином крови, при этом нарушаются дыхание на клеточном уровне, а значит, и жизнедеятельность всего организма. Под действием некоторых ферментов нитриты превращаются в канцерогенные нитрозамины.

Сильные различия в токсичности нитрат- и нитрит-ионов обуславливают и различия в их предельно допустимых концентрациях (ПДК) в различных объектах. Для питьевой воды норма ПДК для нитратов и нитритов составляет соответственно 45 и 3,3 мг/л [1]. Для человека допустимая норма потребления нитрат-ионов 150—200 мг в день, предельно допустимая — 500, токсичная для взрослых — 600, для грудных детей — 10 мг в день.

Содержание неорганического азота в некоторых сельскохозяйственных продуктах при соотношении $\text{N} : \text{NO}_3^- = 1 : 4,43$ составляет (мг/кг): арбузы — 10—130, баклажаны — 20—60, горошек зеленый — 5—20, дыни — 10—110, капуста белокочанная — 15—

650, кабачки — 90—160, картофель — 10—220, лук зеленый — 10—300, морковь — 40—500, огурцы — 20—120, патиссоны — 40—200, перец сладкий — 10—80, редис — 100—600, тыква — 70—300, фасоль — 5—200, чеснок — 10—70 [5].

Источниками поступления неорганического азота в растения являются азотсодержащие удобрения и вода для полива, в том числе снеговая и дождевая. В связи с этим важно контролировать содержание нитратов и нитритов как в воде для полива, так и в частях растений, используемых в пищу.

Поскольку нитриты существенно токсичнее нитратов и являются продуктами восстановления последних, по-видимому, целесообразнее определять содержание нитрит-ионов. Причем методы их определения более разнообразны, как правило, проще, чувствительнее, доступнее.

Нами разработаны методики определения нитритов по реакции диазотирования п-нитроанилина и его азосочетания с хромотроповой кислотой [2, 6, 7], применяемые для водных растворов [8] и объектов окружающей среды — почвы, снега и водопроводной воды [9].

Данная работа посвящена определению нитрит-ионов в соках огурцов и томатов.

Следует отметить, что соки овощей и фруктов являются более сложной матрицей по сравнению с водой и талым снегом. Они часто имеют повышенную кислотность, окрашены, включают пос-

торонные ионы, которые могут влиять на определение основного компонента. В отличие, например, от воды, при определении нитритов в соках приходится учитывать кислотность, создаваемую присутствием органических кислот — лимонной, яблочной, иногда щавелевой, и тщательно соблюдать оптимальную кислотность при образовании аналитической формы — п-нитробензолазохромотроповой кислоты. Как показано нами ранее [3], на условия восстановления нитрат-ионов влияет кислотность раствора, присутствие микроэлементов и органических кислот, а для получения устойчивой аналитической формы необходимо диазотирование, азосочетание проводить при комнатной температуре и рН 2, создаваемом универсальной буферной смесью на основе фосфорной, уксусной и борной кислот [4].

Экспериментальная часть.

Реагенты. Раствор KNO_2 (250 мкг/л NO_2^-) готовили по точной навеске высушенного при температуре 110°С до постоянной массы препарата квалификации х.ч. или кратным разбавлением раствора ГСО (ГСО 5239—90). Универсальная буферная смесь содержала по 0,04 М H_3PO_4 , CH_3COOH , H_3BO_3 ; раствор NaOH (0,2 М) готовили по навеске и стандартизировали титрометрически. Раствор для фотометрического определения нитрит-ионов (реагент ШИВА-1) готовили по рекомендации [9]: в колбе,

емкостью 100 мл, смешивали 40 мл 0,01 М раствора хромотроповой кислоты, 8 мл $5 \cdot 10^{-3}$ М раствора п-нитроанилина в 25% ацетоне, 20 мл 1 М HCl, 25 мл 4 М раствора KBr, 5 мл 0,05 М раствора ЭДТА и разбавляли до метки. Раствор хранили в склянке из темного стекла и использовали в течение недели. При массовых анализах использовали сухой препарат реагента ШИВА-1 для определения нитрит-ионов, содержащий все перечисленные выше компоненты в указанных пропорциях. Навеску 0,5 г препарата ШИВА-1 растворяли в 50 мл дистиллированной воды, переносили в темную склянку и хранили при комнатной температуре. Препарат ШИВА-1 устойчив в сухом виде не менее года, в растворах — около 10 дней.

Аппаратура. Кислотность растворов контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-11Г-05 на потенциометре рН-340 или иономере ЭВ-74 после настройки по гидрофталатному (рН 4,01) или гидротартратному (рН 3,56) стандартным растворам. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-46 или фотоэлектроколориметре КФК-2 в стеклянных кюветах ($l = 1$ см).

Результаты и их обсуждение

Из двух возможных аналитических форм — п-нитробензолазореорцин (п-НБАР) и п-нитробензолазохромотроповая кислота (хромотроп 2В) — для определения нитрита в соках овощей нами выбрана последняя. По чувствительности обе формы близки, так

же как и по селективности. Определению не мешают большие количества различных катионов и анионов неорганических и органических кислот [10—12]. Реакции diaзотирования протекают при рН 1—2 и при комнатной температуре. Однако реакция азосочетания с резорцином протекает при рН 5—10, и молярный коэффициент поглощения аналитической формы зависит от рН. Реакция азосочетания с хромотроповой кислотой происходит при рН 1—3. Молярный коэффициент поглощения аналитической формы при рН 2—12 постоянен. Растворы аналитической формы хромотроп 2В не выцветают на свету в течение 1—1,5 лет, что позволяет в дальнейшем готовить стандартный ряд и пользоваться им в течение 1 года в тест-варианте обнаружения и определения нитрит-ионов.

Объекты анализа в данной работе — огурцы и томаты — содержат не менее 90% жидкости с плотностью около 1 г/см³, поэтому полученное содержание нитрит-ионов можно отнести как к объему взятого на анализ сока, так и к массе исходного продукта до измельчения.

Подготовка пробы. Овощи моют, подсушивают, измельчают на пластмассовой терке, отжимают через марлю сок, либо при необходимости фильтруют через бумажный фильтр или центрифугируют. Аликвотную часть сока 1,0 мл помещают в градуированную пробирку емк. 10 мл, и далее поступают, как описано при определении нитрит-ионов в соках.

Построение градуировочного графика. В градуиро-

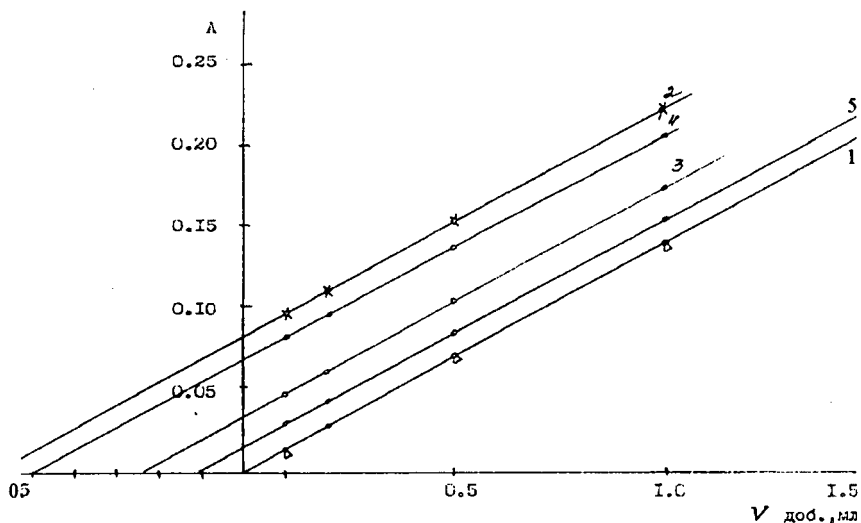
ванные пробирки емк. 10 мл с притертыми пробками вводят 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 мл стандартного раствора с концентрацией 250 мкг/л нитрит-ионов, 2,5 мл раствора ШИВА-1, 5 мл универсальной буферной смеси с pH 2, разбавляют до

метки водой, перемешивают и через 30 мин измеряют оптическую плотность относительно воды. По полученным данным (табл. 1) строят градуировочный график (рисунок, кривая 1) в координатах объем — оптическая плотность.

Таблица 1

Оптические плотности растворов для градуировочного графика и растворов с соком

Объект анализа	Оптическая плотность при объеме добавки, мл				
	0,1	0,2	0,5	1,0	1,5
Раствор для градуировочного графика	0,014	0,030	0,070	0,140	0,210
Сок огурца из теплицы	0,097	0,110	0,154	0,220	0,289
Сок огурца на грунте	0,046	0,060	0,104	0,173	0,240
Сок томата из теплицы	0,081	0,095	0,137	0,206	0,276
Сок томата на грунте	0,028	0,042	0,084	0,153	0,223



Градуировочные графики для определения нитрит-ионов в отсутствие сока овощей (1) и те же графики в присутствии 1 мл сока огурца, выращенного в теплице (2) и в открытом грунте (3); в присутствии 1 мл сока томата, выращенного в теплице (4) и в открытом грунте (5).

Колориметр КФК-2, 510 нм, l = 1 см, измерено относительно воды.

Введенного объема реагента ШИВА-1 достаточно для связывания 750 мкг нитрит-ионов, при этом оптическая плотность не будет превышать 0,58, т.е. будет находиться в оптимальном интервале. При содержании нитрит-ионов на уровне 25—375 мкг в объеме 10 мл достаточно 1,25 мл раствора ШИВА-1.

Определение нитрит-ионов в соках. В 5 градуированных пробирок емк. 10 мл вводят по 1,0 мл сока огурцов или томатов, 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 1,5 мл стандартного раствора с концентрацией 250 мкг/л нитрит-ионов и далее поступают, как указано при построении градуировочного графика. Полученные оптические плотности приведены в табл. 1. Содержание нитрит-ионов рассчитывают одним из указанных далее методов.

Метод градуировочного графика. Измеряют оптическую плотность раствора. Общее содержание нитрит-ионов находят по градуировочному графику. Из полученного содержания вычитают добавку нитрит-ионов, разность равна содержанию нитритов в аликвотной части пробы.

Метод добавок (графический вариант). Градуировочный график с добавками нитрит-ионов продолжают влево от оси ординат до пересечения с осью абсцисс в отрицательной области. Точка пересечения соответствует объему добавки данной концентрации, а их произведение равно содержанию нитрит-ионов в пробе (табл. 2).

Метод добавок (расчетный вариант). Из оптической плотности раствора с добавкой вычитают оптическую плотность добавки. По разности и градуировочному графику находят содержание нитрит-ионов в пробе.

Данные табл. 2 указывают на хорошую сходимость результатов, полученных разными вариантами расчета. Погрешность определения 22,5—142,5 мг/кг нитритов не превышает 0,067. Метрологическая оценка результатов приведена в табл. 3. Методика характеризуется отсутствием систематической погрешности, относительное стандартное отклонение не превышает 0,067. Во всех случаях содержание нитрит-ионов выше в овощах, выращенных в теплицах. Это может быть объяснено большей производительностью теплиц, поскольку урожай собирают в течение года несколько раз и для подкормки используют минеральные удобрения в течение всего срока выращивания.

Разработанную нами методику можно использовать и для определения нитрит-ионов в соках картофеля, капусты, яблок сортов Антоновка и Штрейфлинг. При анализе интенсивно окрашенных в красный цвет соков необходимо готовить два раствора-свидетеля. В первом содержится все компоненты, необходимые для определения нитритов, но отсутствует анализируемый сок. Во втором содержится аликвотная часть анализируемого сока, но нет компонентов для определения нитритов. Оптическую плотность этих двух растворов измеряют относительно воды: складывают оптические плотности, полученную сумму вычитают из оптической плотности раствора, содержащего аликвотную часть сока и все компоненты для определения, измеренной относительно воды.

Для получения правильных и воспроизводимых результатов очень важно получать аналитическую форму при оптимальной

Таблица 2

Результаты определения нитрит-ионов в соках овощей
(добавка содержит 250 мкг/л NO₂; n = 5; P = 0,95)

Объект анализа	Характеристика	Добавка нитрит-ионов, мл					Среднее
		0,1	0,2	0,5	1,0	1,5	
Раствор для градуировочного графика	A ₁	0,014	0,030	0,070	0,140	0,210	—
Сок огурца из теплицы	Оптическая плотность с добавкой A ₂	0,097	0,110	0,0154	0,220	0,289	—
	A ₂ —A ₁	0,083	0,080	0,084	0,080	0,079	0,082±0,003
	Найдено V NO ₂ , мл	0,58	0,57	0,58	0,57	0,56	0,57±0,02
	Найдено C NO ₂ , мкг/кг	—	—	—	—	—	142,5±5,0
Сок огурца на грунте	A ₂	0,046	0,060	0,104	0,173	0,240	—
	A ₂ —A ₁	0,032	0,030	0,034	0,033	0,030	0,032±0,003
	V, мл	0,23	0,22	0,24	0,23	0,22	0,23±0,02
	C, мкг/кг	—	—	—	—	—	60,0±5,0
Сок томата из теплицы	A ₂	0,081	0,095	0,137	0,206	0,276	—
	A ₂ —A ₁	0,067	0,065	0,067	0,066	0,066	0,066±0,002
	V, мл	0,47	0,45	0,47	0,46	0,46	0,46±0,02
	C, мкг/кг	—	—	—	—	—	115,0 5,0
Сок томата на грунте	A ₂	0,028	0,042	0,084	0,153	0,223	—
	A ₂ —A ₁	0,014	0,012	0,014	0,013	0,013	0,013±0,002
	V, мл	0,10	0,08	0,10	0,09	0,09	0,09±0,01
	C, мкг/кг	—	—	—	—	—	22,5±2,0

Примечание. Методом добавок в графическом варианте в этих же соках найдено 150,0; 60,0; 125,0; 25,0 мкг/кг нитрит-ионов соответственно.

Таблица 3

Метрологические характеристики результатов определения нитрит-ионов в соках овощей разработанным методом (n = 5)

Объект анализа	Найдено NO ₂ , мкг/кг	S, мкг/кг	S _r
Огурцы из теплицы	142,5±5,0	4,0	0,028
Огурцы на грунте	60,0±5,0	4,0	0,067
Томаты из теплицы	115,0±5,0	4,0	0,035
Томаты на грунте	22,5±2,0	0,8	0,035

кислотности рН 2. Рекомендуется на отдельной аликвотной части сока по рН-метру определить необходимое количество универсальной буферной смеси или 0,2 М раствора NaOH для создания рН 2, а потом вводить 5 мл универсальной буферной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 2874—82. «Вода питьевая». — 2. *Иванов В. М., Ширинова А. Г.* Химико-аналитические свойства изомерных арилазодноксидбензолов. — *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия*, 1991, т. 32, № 5, с. 486—491. — 3. *Иванов В. М., Князев Д. А., Маркина В. М.* Потенциалы системы $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ при переменной кислотности. — *Изв. ТСХА*, 1997, № 2, с. 158—164. — 4. *Иванов В. М., Князев Д. А., Маркина В. М.* К вопросу о воспроизводимости фотометрического определения нитрит-ионов. — *Изв. ТСХА*, 1998, № 4, с. 195—201. — 5. *Соколов О.* Нитраты под строгий контроль. — *Наука и жизнь*, 1988, № 8, с. 69—72. — 6. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* п-нитробензолазохромотроповая кислота как новая потенциальная аналитическая форма для определения нитрита. — *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия*, 1992, т. 33, № 1, с. 63—68. — 7. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Кинетика образования

и химикоаналитические характеристики перспективных аналитических форм азосоединений при фотометрическом определении нитрит-ионов. — *Журн. аналит. химии*, 1994, т. 49, № 3, с. 266—273. — 8. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Реагент для колориметрического и фотометрического определения нитритов в водных растворах. Патент РФ № 2038579 с приоритетом от 03.11.92. БИ № 18.(27.06.95). — 9. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Фотометрическое определение нитратов и нитритов в объектах окружающей среды. — *Вестн. Моск. ун-та, сер. 2, Химия*, 1996, т. 37, № 3, с. 267—272. — 10. *Ширинова А. Г., Родионова Т. В., Иванов В. М. и др.* Непрерывный проточный анализ. Фотометрическое определение нитрит-ионов. — *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, № 1, с. 55—60. — 11. *Ширинова А. Г., Прохорова Г. В., Иванов В. М. и др.* Полярографическое определение нитрит-ионов в виноградном вине. — *Журн. аналит. химии*, 1993, т. 48, № 1, с. 176—183. — 12. *Ширинова А. Г., Иванов В. М.* Определение нитрат-ионов в виде п-нитробензоазохромотроповой кислоты (хромотроп 2В) после восстановления до нитрит-ионов медненным кадмием. — *Журн. аналит. химии*, 1996, т. 51, № 7, с. 721—729.

Статья поступила 25 февраля 1998 г.

SUMMARY

The technique of photometric determining the amount of nitrite-ions in juice of cucumbers and tomatoes grown in the open ground and in a greenhouse has been developed.

Two methods of calculation have been used: the method of graduation schedule and the method of additions in calculative and graphical variants.