

УДК 543.4:54-412.2

**К ВОПРОСУ О ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ ФОТО-  
МЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИТРИТ-ИОНОВ**

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

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

На примере фотометрического определения нитрит-ионов по реакции диазотирования *p*-нитроанилина и его азосочетания с хромотроповой кислотой изучено влияние времени стояния растворов при рН 1—3 на воспроизводимость результатов. Установлена причина получения заниженных результатов при выдерживании растворов  $\text{NO}_2^-$  при температурах 18 и 98°С и рН 1—3: побочные реакции  $\text{HNO}_2$  с протонами с выделением  $\text{NO}$ . Даны практические рекомендации по оптимизации условий определения.

Методика фотометрического определения ионов  $\text{NO}_2^-$  в виде азосоединения оптимизирована с использованием физико-химических методов исследования. Показано [1—3], что лучшей диазосоставляющей является *p*-нитроанилин, а лучшими азосоставляющими — резорцин или хромотроповая кислота. Изучена кинетика диазотирования *p*-нитроанилина [2, 3] и его азосочетания. Достоинства предлагаемых методик состоят в возможности диазотирования при комнатной температуре и в нетоксичности *p*-нитроанилина. При использовании хромот-

роповой кислоты в качестве азосоединения оптимальные интервалы кислотности и реакции диазотирования и азосочетания совпадают (рН 1—3). При этом конечный продукт — хромотроп 2В — имеет один максимум светопоглощения при 510 нм в широком интервале рН 1—8 и высокий молярный коэффициент поглощения  $3,70 \cdot 10^4$  [3].

Разработаны методики определения нитрит-ионов с использованием этих аналитических форм методами непрерывного проточного анализа [4] и осциллографической полярографии [5] с преде-

лами обнаружения 46 и 0,7 нг/мл соответственно. Методики применены для определения  $\text{NO}_2^-$  в виноградном вине [4, 5] и в объектах окружающей среды — почве, снеге, водопроводной воде [6].

Нитрит-ионы являются одним из продуктов восстановления нитрат-ионов, их содержание в воде и продуктах питания строго нормируется. Так, для питьевой воды ПДК составляет для  $\text{NO}_3^-$  45,0 мг/мл, для  $\text{NO}_2^-$  3,3 мг/мл [7]; допустимые содержания ионов  $\text{NO}_3^-$  в почве — 130 мг/мл, овощах и фруктах — 60—1400 мг/мл; допустимое суточное потребление человеком — 5 мг/г [8].

Из разнообразных методов определения нитратов и нитритов при их совместном присутствии самыми доступными являются фотометрические, большинство из которых основано на образовании азосоединений. На первом этапе определяют фотометрически ионы  $\text{NO}_2^-$ ; затем восстанавливают ионы  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$  и определяют сумму этих ионов, а содержание  $\text{NO}_3^-$  находят по разности. Отсюда видна важность высокой чувствительности методик и их хороших метрологических характеристик. Не менее важна высокая экспрессность определения, складывающаяся из пробоподготовки и скорости отдельных стадий определения — восстановления  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$ ; диазотирования п-нитроанилина и азосочетания с резорцином или хромотроповой кислотой.

Данная работа посвящена оценке воспроизводимости определения ионов  $\text{NO}_2^-$  в отсутствие ионов  $\text{NO}_3^-$  с использованием

аналитической формы — хромотропа 2В (п-нитробензолазохромотроповой кислоты) как более перспективной. Высокая чувствительность и селективность определения показана в цитированных работах.

### Экспериментальная часть

*Реагенты.* Растворы  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KNO}_2$  (0,1 М) готовили по точной навеске высушенных при  $110^\circ\text{C}$  до постоянной массы препаратов квалификации х.ч. (ГСО 6094—91 и ГСО 5239—90 на  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NO}_2^-$  соответственно). Универсальная буферная смесь содержала 0,04 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; раствор  $\text{NaOH}$  (0,2 М) готовили по навеске и стандартизовали титриметрически. Раствор виноградной кислоты (1 М) готовили по навеске  $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  квалификации ч.д.а. Раствор для определения  $\text{NO}_2^-$ ; реагент ШИВА-1 готовили, как описано ранее [6]. Все реагенты имели квалификацию чистоты не ниже ч.д.а.

*Аппаратура.* Значение pH контролировали стеклянным электродом ЭСЛ-11 ГО5 на потенциометре рН-340 или иономере ЭВ-74. Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре СФ-46 или фотоэлектроколориметре КФК-2 в стеклянных кюветках ( $l = 1$  см).

### Результаты и их обсуждение

Как отмечено выше, определение ионов  $\text{NO}_2^-$  по реакции образования азосоединения включает 2 стадии [2, 3]: 1) диазотирование п-нитроанилина ионами  $\text{NO}_2^-$ ; 2) азосочетание п-нитроанилин-диазония. На выход продуктов

вливают температура и кислотность среды. Стадия (1) протекает в кислой среде (рН 1—3) и включает протонирование исходного амина. Нитрит-ионы являются анионами слабой кислоты  $\text{HNO}_2$  (рК = 3,40), а концентрация ионов  $\text{NO}_2^-$  является функцией рН. Как показано нами [10], потенциал системы  $\text{NO}_3^- \text{—} \text{NO}_2^-$  сильно зависит от кислотности в области рН диазотирования (рН 1—3), поэтому реакцию протонирования нитрита можно рассматривать как побочную при диазотировании п-нитроанилина. При  $\text{pH} \leq 1$  протонируется весь п-нитроанилин, а  $\text{NO}_2^-$  количественно превращается в  $\text{HNO}_2$ , при  $\text{pH} \geq 3$  п-нитроанилин протонируется незначительно, а  $\text{HNO}_2$  находится практически в диссоциированном виде в форме  $\text{NO}_2^-$ . Поэтому внутри граничных условий  $1 < \text{pH} < 3$  оптимальным значением является  $\text{pH} \approx 2$ . Воспроизводимость результатов должна зависеть от времени измерения оптической плотности растворов после их приготовления.

В мерные колбы емкостью 25 мл вводили: 0, 2,5, 5,0, 7,5 и 10,0 мл  $1,5 \cdot 10^{-4}$  М раствора  $\text{NO}_2^-$ ; 5 мл буферного раствора с рН 1, 2, 3, 5 мл раствора реагента ШИВА-1 — и забывали до метки водой, через 5—30 мин измеряли оптическую плотность. Для создания рН 1 вводили 2,5 мл 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , для получения рН 2 и рН 3 — 5 мл универсальной буферной смеси и соответственно 1,5 и 7,0 0,2 М  $\text{NaOH}$ .

Уравнения градуировочных графиков имеют вид:

$$A = 1,63 \cdot 10^4 c + 0,01 \text{ (рН 1),}$$

$$A = 3,00 \cdot 10^4 c + 0,03 \text{ (рН 2),}$$

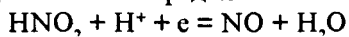
$$A = 2,13 \cdot 10^4 c + 0,02 \text{ (рН 3),}$$

где  $c$  — концентрация  $\text{NO}_2^-$  моль/л.  
Оптическую плотность измеряли на СФ-46 ( $l = 1$  см).

Из полученных результатов (табл. 1, 2) можно сделать следующие выводы: 1) градуировочные графики при постоянной кислотности линейны в изученном диапазоне концентраций нитрит-ионов при измерении оптической плотности через строго фиксированный интервал времени; 2) оптическая плотность растворов при одной концентрации  $\text{NO}_2^-$  постепенно увеличивается и через 20 мин становится практически постоянной; 3) чувствительность определения  $\text{NO}_2^-$  возрастает в зависимости от рН в ряду: рН 2 < рН 3 < рН 1; 4) при одной длине волны (510 нм) чувствительность определения  $\text{NO}_2^-$  не зависит от используемого прибора (СФ-46, КФК-2,  $l = 1$  см). Поэтому выбраны как оптимальные: рН 2; измерение оптической плотности через 30 мин после приготовления растворов.

При изучении кинетики образования хромотропа 2В было показано [3], что скорость азосочетания гораздо выше скорости диазотирования. Поэтому приведенные выше зависимости мы относим к влиянию условий на стадию диазотирования.

При изучении влияния рН на потенциалы системы [10] мы высказали предположение о возможности протекания побочной реакции в кислых средах



Именно такой реакцией можно объяснить снижение чувствитель-

Подчинение закону Бера растворов хромотропа 2В при различной исходной кислотности п-нитроанилина и времени стояния перед азосочетанием (СФ-46,  $l = 1$  см)

| Время, мин  | Оптическая плотность при концентрации $\text{NO}_2^- \cdot 10^3 \text{ M}$ |       |       |       |       |
|-------------|--|-------|-------|-------|-------|
|             | 0  | 1,5   | 3,0   | 4,5   | 6,0   |
| <i>pH 1</i> |  |       |       |       |       |
| 5           | 0,005  | 0,200 | 0,300 | 0,583 | 0,890 |
| 10          | 0,005  | 0,200 | 0,357 | 0,608 | 0,899 |
| 15          | 0,005  | 0,256 | 0,430 | 0,690 | 0,963 |
| 20          | 0,005  | 0,260 | 0,491 | 0,725 | 0,985 |
| 25          | 0,005  | 0,260 | 0,500 | 0,740 | 0,985 |
| 30          | 0,005  | 0,262 | 0,504 | 0,761 | 1,050 |
| <i>pH 2</i> |  |       |       |       |       |
| 5           | 0,010  | 0,356 | 0,621 | 0,810 | 1,030 |
| 10          | 0,010  | 0,425 | 0,756 | 1,025 | 1,360 |
| 15          | 0,010  | 0,440 | 0,862 | 1,150 | 1,629 |
| 20          | 0,010  | 0,440 | 0,893 | 1,293 | 1,629 |
| 25          | 0,010  | 0,452 | 0,920 | 1,354 | 1,765 |
| 30          | 0,010  | 0,465 | 0,920 | 1,362 | 1,805 |
| <i>pH 3</i> |  |       |       |       |       |
| 5           | 0,007  | 0,264 | 0,593 | 0,793 | 0,994 |
| 10          | 0,007  | 0,290 | 0,600 | 0,922 | 1,053 |
| 15          | 0,007  | 0,335 | 0,605 | 0,960 | 1,223 |
| 20          | 0,007  | 0,340 | 0,638 | 0,960 | 1,360 |
| 25          | 0,007  | 0,340 | 0,640 | 0,962 | 1,360 |
| 30          | 0,007  | 0,340 | 0,651 | 0,984 | 1,360 |

ности определения  $\text{NO}_2^-$  при  $\text{pH} < 2$ . Этой реакции способствует и повышение температуры, поскольку растворимость  $\text{NO}$  в воде очень мала. Для подтверждения данного предположения были поставлены следующий эксперимент.

В мерные колбы емкостью 25 мл вводили по 5 мл  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  раствора  $\text{NO}_2^-$  и по 20 мл буферных растворов ( $\text{pH} 1-3$ ). После перемешивания брали по 5 мл растворов в мерные колбы емкостью 25 мл и оставляли при комнатной температуре на 10, 20 и 30 мин. Затем вводили по 5 мл

раствора реагента ШИВА-1, разбавляли до метки водой и через 30 мин измеряли оптическую плотность. Во второй серии растворы в мерных колбах емкостью 25 мл нагревали в кипящей воде 2—10 мин, быстро охлаждали, вводили по 5 мл раствора реагента ШИВА-1 и далее поступали, как в первой серии. Результаты приведены в табл. 3, 4.

Используя найденный нами в оптимальных условиях молярные коэффициенты поглощения хромотропа 2В при переменной кислотности исходного раствора

Таблица 2

Молярные коэффициенты поглощения ( $\epsilon \cdot 10^4$ ; 510 нм) хромотропа 2В при различной кислотности исходной смеси растворов  $\text{NO}_2^-$  и п-нитроанилина ( $n = 4$ ;  $P = 0,95$ )

| $\text{CNO}_2^- \cdot 10^5, \text{M}$ | СФ-46             | КФК-2             |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|
| <i>pH 1</i>                           |                   |                   |
| 1,5                                   | 1,71              | 1,86              |
| 3,0                                   | 1,66              | 1,56              |
| 4,5                                   | 1,68              | 1,66              |
| 6,0                                   | 1,70              | 1,58              |
| —                                     | $1,69 \pm 0,04^*$ | $0,16 \pm 0,04$   |
| <i>pH 2</i>                           |                   |                   |
| 1,5                                   | 3,03              | 2,40              |
| 3,0                                   | 3,03              | 2,93              |
| 4,5                                   | 3,00              | 2,80              |
| 6,0                                   | 3,00              | 2,83              |
| —                                     | $3,02 \pm 0,07^*$ | $2,74 \pm 0,07^*$ |
| <i>pH 3</i>                           |                   |                   |
| 1,5                                   | 2,22              | 2,10              |
| 3,0                                   | 2,11              | 2,10              |
| 4,5                                   | 2,20              | 2,10              |
| 6,0                                   | 2,20              | 2,11              |
| —                                     | $2,20 \pm 0,05^*$ | $2,10 \pm 0,05^*$ |

\*Среднее.

Таблица 3

Оптическая плотность растворов хромотропа 2В при разной кислотности и времени стояния исходного раствора  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{CNO}_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $18 \pm 1^\circ \text{C}$ )

| pH | 10 мин | 20 мин | 30 мин |
|----|--------|--------|--------|
| 1  | 0,500  | 0,381  | 0,210  |
| 2  | 0,900  | 0,720  | 0,650  |
| 3  | 0,630  | 0,500  | 0,371  |

Таблица 4

Оптическая плотность растворов хромотропа 2В при разных кислотности и времени стояния исходного раствора  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{CNO}_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ;  $98 \pm 2^\circ \text{C}$ )

| pH | 2 мин | 4 мин | 6 мин | 8 мин | 10 мин |
|----|-------|-------|-------|-------|--------|
| 1  | 0,435 | 0,372 | 0,210 | 0,154 | 0,095  |
| 2  | 0,830 | 0,731 | 0,502 | 0,332 | 0,264  |
| 3  | 0,544 | 0,470 | 0,381 | 0,250 | 0,105  |

п-нитроанилина и данные табл. 3, 4, мы рассчитали степень протекания побочных реакций ( $R$ , %) при различном времени выдерживания раствора  $\text{NO}_2^-$  и при переменной кислотности (табл. 5).

Из этих результатов следует ряд практических рекомендаций: 1) растворы  $\text{NO}_2^-$  низких концентраций ( $\leq 10^{-4} \text{ M}$ ) лучше готовить непосредственно перед употреблением, а исходные растворы (ГСО)

Таблица 5

Интенсивность протекания побочных реакций (R, %) при разной кислотности, температуре и времени стояния исходного раствора  $\text{NO}_2^-$  ( $\text{CNO}_2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ )

| Время стояния, мин                                      | R, % |
|---|------|
| <i>Температура <math>18 \pm 1^\circ \text{C}</math></i> |      |
| <i>pH 1</i>   |      |
| 10  | 3,3  |
| 20  | 23,3 |
| 30  | 56,7 |
| <i>pH 2</i>   |      |
| 10  | 1,7  |
| 20  | 23,3 |
| 30  | 25,0 |
| <i>pH 3</i>   |      |
| 10  | 6,7  |
| 20  | 23,3 |
| 30  | 43,3 |
| <i>Температура <math>98 \pm 2^\circ \text{C}</math></i> |      |
| <i>pH 1</i>   |      |
| 2   | 13,3 |
| 4   | 26,7 |
| 6   | 56,7 |
| 8   | 66,7 |
| 10  | 83,0 |
| <i>pH 2</i>   |      |
| 2   | 8,3  |
| 4   | 20,0 |
| 6   | 45,0 |
| 8   | 63,7 |
| 10  | 71,6 |
| <i>pH 3</i>   |      |
| 2   | 16,7 |
| 4   | 28,3 |
| 6   | 40,6 |
| 8   | 62,3 |
| 10  | 83,0 |

разбавлять водой с pH 5; 2) определение  $\text{NO}_2^-$  по реакции образования азосоединения лучше выполнять при температуре не выше  $20^\circ \text{C}$ ; 3) целесообразнее к раствору реагента ШИВА-1 в мерных колбах для приготовления стан-

дартного ряда добавлять буферный раствор с pH 2, затем раствор  $\text{NO}_2^-$ , разбавлять до метки водой и измерять оптическую плотность через 30 мин. При определении  $\text{NO}_2^-$  в жидкостях с низким содержанием pH (соки овощей и фруктов) желательно их предварительно консервировать буферными растворами с pH ~ 2 во избежание побочных реакций и занижения результатов определения ионов  $\text{NO}_2^-$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов В.М., Ширинов А.Г. Химико-аналитические свойства изомерных арилазодиоксибензолов. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1991, т. 32, № 5, с. 486—491. — 2. Ширинова А.Г., Иванов В.М. п-Нитробензолазорезозорцин как новая потенциальная аналитическая форма для определения нитрита. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1992, т. 33, № 1, с. 63—68. — 3. Ширинова А.Г., Иванов В.М. Кинетика образования и химико-аналитические характеристики перспективных аналитических форм азосоединений при фотометрическом определении нитрит-ионов. — Журн. аналит. хим., 1994, т. 49, № 3, с. 266—273. — 4. Ширинова А.Г., Родионова Т.В., Иванов В.М., Беклемишев М.К., Золотов Ю.А. Непрерывный проточный анализ. Фотометрическое определение нитрит-ионов. Журн. аналит. хим., 1993, т. 48, № 1, с. 55—60. — 5. Ширинова А.Г., Прохорова Г.В., Иванов В.М., Осипова Е.А., Чебуков Д.Е. Полярографическое определение нитрит-ионов в виноградном вине. — Журн. аналит. хим., 1993,

т. 48, № 1, с. 176—183. — 6. *Ширинова А.Г., Иванов В.М.* Фотометрическое определение нитратов в объектах окружающей среды. — Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия, 1996, т. 3, № 3, с. 267—272. — 7. ГОСТ 2874—82. Вода питьевая. — 8. *Ширинова А.Г., Иванов В.М.* Определение нитрат-ионов в виде п-нитробензолазохромotropовой кислоты (хромотроп 2В) после восстановления до нитрит-ионов медненным кадмием. — Журн. аналит. хим., 1996, т. 51, № 7, с. 721—729. — 9. *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. — 10. *Иванов В.М., Князев Д.А., Маркина В.М.* Потенциалы системы  $\text{NO}_3^-$  —  $\text{NO}_2^-$  при переменной кислотности. — Изв. ТСХА, 1997, вып. 2, с. 158—164.

*Статья поступила 19 июня 1997 г.*

## SUMMARY

Based on photometric analysis of nitrite-ions by reaction of azocopulation of p-nitroaniline and its azocombination with chromotropic acid, the effect of exposition of solutions at pH 1—3 and 18°С on reproducibility of the results has been investigated.

The reason for the reduced results obtained by such technique in side reactions of  $\text{HNO}_3$  with proton producing  $\text{NO}$ . Recommendations for optimizing the analysis are suggested.