

УДК 635.1/6:641.15:543.257.1

## ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИТРАТОВ В СВЕЖИХ ОВОЩАХ

П. М. СМИРНОВ, С. Д. БАЗИЛЕВИЧ, Л. В. ОБУХОВСКАЯ, В. В. КРАСНОЩЕКОВ

(Кафедра агрономической и биологической химии)

Развитие овощеводства открытого и защищенного грунта на современном этапе требует применения большого количества минеральных удобрений, в том числе азотных. При этом особую остроту приобретает вопрос о качестве получаемой продукции, к важнейшим показателям которого относится содержание свободных нитратов. Последние являются составной частью растений и присутствуют в них постоянно, однако избыточное количество их крайне нежелательно и может привести к отрицательным последствиям. Продовольственной и сельскохозяйственной комиссией ФАО/ВОЗ установлено предельно допустимое количество потребления нитратов с пищей в сутки — 500 мг [12]. Отсюда понятна целесообразность постоянного строгого контроля за содержанием нитратного азота в растениях. В связи с этим необходимо располагать оптимальным методом определения нитратов в свежих овощах. В настоящее время существует довольно много методов, в основном фотометрических [3—5, 8, 9, 11 и др.], которые можно использовать для определения нитратов в растениях, однако большинство из них или очень трудоемки или непригодны для анализа свежих овощей, имеющих окрашенные вытяжки [8].

В последние годы все более перспективными становятся потенциометрические методы анализа с применением ионселективных электродов. Фирма «Орион» выпускает около 30 типов таких электродов, выполняющих различные функции [10]. Однако у нас этот метод еще не получил достаточного распространения.

Для установления количества нитратов в свежем растительном материале нами была модифицирована методика потенциометрического определения нитратного азота, разработанная применительно к сухим образцам [7].

Электрод, используемый для определения нитратов, синтезирован в МХТИ им. Д. И. Менделеева на основе жидких анионитов, в которых в качестве чувствительных элементов применяются соли четвертичных аммониевых оснований  $[(C_8H_{17})_4N^+]A_{\pi}^-$  или  $[(C_{10}H_{21})_4N^+]A_{\pi}^-$ . Он представляет собой мембрану, где активность этого иона постоянна, и отделяющую внутренний раствор, проницаемую только для  $NO_3^-$ , от наружного, в котором определяется концентрация  $NO_3^-$ .

Сразу же после погружения электрода в анализируемый раствор начинается движение ионов в направлении раствора с более низкой активностью подвижного иона. Так как ионы несут заряд, то в мембране возникает потенциал, препятствующий дальнейшему перемещению ионов. В конечном счете устанавливается равновесие, при котором потенциал внутри мембраны точно соответствует значению, необходимому для предотвращения дальнейшего движения ионов.

Чтобы измерить мембранный потенциал, обеспечивается электрический контакт с внутренним раствором. Для этого используют вспомогательный электрод, а для контакта с внешним раствором — электрод сравнения (измерительный электрод). Вспомогательным электродом является хлорсеребряный, а измерительным — ионселективный электрод на нитраты.

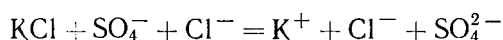
Высокоомный вольтметр подключают к выводам вспомогательного электрода и электрода сравнения для измерения разности потенциалов (ЭДС) согласно уравнению Нернста.

Перед работой электродную систему необходимо откалибровать по стандартным растворам ( $10^{-1}$ — $10^{-5}$  М  $\text{KNO}_3$  или  $\text{NaNO}_3$ ). По данным калибровки строят график зависимости ЭДС от концентрации, который используют в качестве рабочей кривой для определения концентрации ионов в растворе.

Внутри электрода заливают растворы  $\text{KNO}_3$  и  $\text{KCl}$  в концентрации  $10^{-1}$  М и соотношении 1 : 1. Перед работой нитратный электрод вымачивают в растворе  $\text{KNO}_3$  или  $\text{NaNO}_3$  в течение 2—3 ч. Новый электрод требует более продолжительного вымачивания.

Селективность ионселективного электрода зависит от коэффициентов распределения основного и мешающего иона между водной фазой и мембраной. Установлено, что на показания электрода, т. е. на его потенциал, влияют ряд ионов ( $\text{J}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) и практически не воздействуют ионы сульфата. Из перечисленных мешающих ионов в растениях в большом количестве встречаются лишь хлориды [6]. При определении нитратов в растительных объектах, содержащих хлориды, последние необходимо удалять из раствора, например, путем осаждения их в виде труднорастворимой соли, но в данном случае противоион, переходящий в раствор, не должен мешать определению нитратов. Учитывая это, а также основываясь на произведении растворимости солей, можно заключить, что для осаждения хлоридов целесообразно использовать сульфаты серебра и ртути.

Поскольку произведение растворимости  $P_{\text{AgCl}_2} < P_{\text{AgSO}_4}$ , а  $P_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} < P_{\text{Hg}_2\text{SO}_4}$ , равновесие реакции



смещается вправо и сульфаты, выделяющиеся в раствор в количестве, эквивалентном осажденным хлоридам, не мешают определению нитратов.

Для осаждения хлоридов мы пользовались раствором сульфата серебра. Предварительно в контрольных вытяжках, приготовленных с использованием растворов  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  различной концентрации — от 0,1 до 0,4 %, определяли содержание  $\text{NO}_3^-$ . В испытуемых вытяжках при увеличении концентрации сульфата серебра с 0,2 до 0,4 % содержание нитратного азота не изменялось. Следовательно, концентрация сульфата серебра, равная 0,2 %, вполне обеспечивает полное осаждение хлоридов в растительной вытяжке.

В растениях с коротким периодом вегетации (салатные капусты, горчицы, редис) не обнаружены хлориды, мешающие определению нитратов. Не найдены они и в растительных объектах с длинным периодом вегетации (морковь, свекла, кабачки, огурцы), при выращивании которых не применялись удобрения, содержащие хлор. Однако у средне- и позднеспелых сортов кочанной капусты, удобрявшейся хлористым калием, хлориды содержались в значительном количестве.

Таким образом, необходимо предварительное проведение качественной реакции на наличие хлоридов в растительной вытяжке с помощью обычных реактивов. При обнаружении ионов хлора проводят осаждение их с помощью предложенных соединений.

Содержание нитратов в овощах (мг %), определенное с помощью прямого потенциометрирования и фотометрии

Объект анализа	Прямое потенциометрирование		Фотометрия (дисульфифеноловый метод)	
	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ошибка метода, %	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ошибка метода, %
Редис	100±3,8	3,8	120±9,4	8,0
Капуста листовая	300±6,5	2,2	274±5,1	5,1

Анализ проводится следующим образом. Средняя проба овощей [4] измельчается: листовые овощи мелко режутся ножом из нержавеющей стали и перемешиваются; корнеплоды натираются на пластмассовой терке. Навеска измельченного растительного материала заливается водой в соотношении 1:5—1:10 (при наличии хлоридов вместо воды используется 0,2 % раствор сульфата серебра) и доводится до гомогенного состояния на гомогенизаторе. После 15—20-минутного настаивания раствор фильтруется. В готовом фильтрате определяется содержание нитратов с помощью нитратселективного электрода на потенциометре, который настраивается на измерение ЭДС (в мВ). Электрод реагирует на концентрацию нитратов в растворе от 10<sup>-1</sup> до 10<sup>-4</sup> М (прямой отрезок рабочей кривой).

Содержание нитратов (в процентах) рассчитывается по формуле

$$\frac{C \cdot 62 \cdot V \cdot 100}{H},$$

где  $C$  — концентрация NO<sub>3</sub> в растворе, г-ион/л; 62 — молекулярная масса NO<sub>3</sub>,  $V$  — объем раствора, мл;  $H$  — навеска растительного материала, мг.

Для выявления преимуществ потенциометрического метода нами было проведено сравнение его с традиционным фотометрическим дисульфифеноловым методом в модификации Даниловой [3]. Последний предполагает возможность устранения мешающих окрашенных органических соединений, присутствующих в растительных объектах, что достигается путем 2-часового кипячения вытяжек на водяной бане с перекисью водорода. Этот способ длителен и трудоемок.

В табл. 1 представлены результаты определения нитратов в редисе и листовой капусте потенциометрическим и фотометрическим методами.

Математическая обработка данных показала достоверную сходимость результатов, полученных обоими методами. Однако потенциометрический метод требует меньших затрат времени.

В настоящее время для определения содержания нитратов в свежей овощной и бахчевой продукции в основном используется разработанная сотрудниками ВНИИОХ [1, 2] модификация арбитражного метода-стандарта, установленного для определения нитратов в мясных продуктах (ГОСТ 8558—68). Этот метод, являющийся одной из модификаций метода Грисса, предусматривает очень простой способ осаждения белковых и красящих веществ с помощью слабой щелочи и 0,45 % сульфата цинка и последующего восстановления нитратов до нитритов в кадмиевой колонке.

Сравнение результатов определения содержания нитратов в овощах, проведенного методом кадмиевой колонки и потенциометрически (табл. 2), показало, что последний не уступает стандартному по точности, но превосходит его по скорости и простоте исполнения. Потен-

Содержание нитратов в овощах (мг %), определенное по методу кадмиевой колонки (метод Грисса) и потенциометрически

Объект исследования	Прямое потенциометрирование		Метод Грисса	
	$\text{NO}_3^-$	ошибка метода, %	$\text{NO}_3^-$	ошибка метода, %
Капуста листовая	$594 \pm 14,7$	2,48	$601 \pm 7,45$	1,24
Свекла столовая:				
образец 1	$280 \pm 1,70$	0,62	$289 \pm 2,27$	0,79
» 2	$590 \pm 17,3$	2,93	$633 \pm 24,04$	3,80
Морковь	$27,4 \pm 1,63$	5,95	$29,6 \pm 0,99$	3,33
Капуста кочанная	$45,1 \pm 3,63$	4,82	$45,0 \pm 1,48$	3,30

потенциометрический метод можно использовать в широком диапазоне концентраций для анализа свежей овощной и бахчевой продукции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вдовина Т. А., Медведева Н. А. Определение нитратов. — Картофель и овощи, 1978, № 1, с. 29—31. — 2. Вдовина Т. А., Медведева Н. А. Методика определения нитратов и нитритов в овощной и бахчевой продукции. — Агрохимия, 1979, № 1, с. 123—129. — 3. Данилова Н. С. Определение нитратов в растительном материале. — Физиол. растений, 1963, № 10, вып. 4, с. 21—23. — 4. Ермаков А. И. Методы биохим. исследования растений. Л.: Колос, 1972. — 5. Капустянский А. Н., Хованов В. Г. Определение нитратов в почве, растениях и тепличных питательных растворах методом восстановления до нитритов. — Агрохимия, 1965, № 7, с. 131—137. — 6. Кейз А. А. Новое о кормлении сельскохозяйственных животных. М.: Колос, 1962. — 7. Менькин В. К., Попадич И. А., Штерман В. С., Буряков Н. Н., Краснощекоев В. В. Определение нитратного азота в кормовых растениях с помощью нитратного ионселективного электрода. — Изв. ТСХА, 1977, вып. 5, с. 221—226. — 8. Роома М. Я., Групп Ж. М., Лутсоа Х. И. Сравнительное изучение количественного определения нитратов в растительном материале. — В кн.: Актуальные проблемы гигиены питания и воды. Тарту, 1976, с. 245—251. — 9. Соболева Е. А. О содержании нитратов в овощах. — Гигиена и санитария, 1968, № 5, с. 63—66. — 10. Back R. — *Analytic. chem.*, 1976, vol. 48, N 5, p. 23—39. — 11. Balks R., Rukers J. — *Landw. Forch.*, 1954, Bd 6, N 2, S. 121—126. — 12. Hansen H. — *Godningen*, 1976, vol. 68, N 7, p. 119—122.

*Статья поступила 16 февраля 1981 г.*

#### SUMMARY

The possibility of rapid estimating the amount of nitrates in fresh vegetables by means of potentiometer with the use of ion-selective electrode has been studied. The comparison of this technique with the common photometric Griss' technique shows significantly similar results. Potentiometric technique is simple in operation and can be used under wide range of concentrations.