

Богдана КОПАНИЦЯ, студ.
e-mail: bogdana.kop@gmail.com
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Владислав САМПЛАВСЬКИЙ, студ.
e-mail: svv180@knu.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Наталія СМІК, канд. хім. наук, доц.
ORCID ID: 0000-0002-7788-8744
e-mail: nataliasmyk@knu.ua
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

МОДИФІКОВАНИЙ ВУГІЛЬНО-ПАСТОВИЙ ЕЛЕКТРОД ЯК ПОТЕНЦІОМЕТРИЧНИЙ ДАТЧИК ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ НІТРАТ-ІОНІВ

Вступ. Нітрати є основним джерелом нітрогену для синтезу протеїнів мікроорганізмами. З іншого боку, їхні великі кількості можуть викликати евтрофікацію водойм і отруєння живих організмів. Тому розроблення надійних, швидких і дешевих методів визначення нітратів в об'єктах різної природи є актуальним завданням.

Потенціометрія, завдяки простоті апаратури, швидкості отримання результатів і можливості застосування *in situ*, вигідно відрізняється від інших методів аналізу. Вугільні пасти, модифіковані неорганічними іонообмінниками, є перспективним матеріалом для виготовлення іон-селективних електродів. Тому метою дослідження було розроблення NO_3^- -чутливого вугільно-пастового електрода, модифікованого четвертинною амонієвою сіллю.

Методи. Дослідження властивостей отриманого електрода проводили потенціометричним методом згідно з рекомендаціями IUPAC. Як аналітичний сигнал використовували потенціал досліджуваного електрода, виміряний відносно 3,5 М хлоридсрібного електрода порівняння.

Результати. Було оптимізовано склад вугільної пасти, визначено основні характеристики модифікованого електрода й оптимальні умови його застосування. Установлено, що аналітичний відгук електрода із вмістом модифікатора 20 % за масою лінійно залежить від концентрації NO_3^- -іонів у діапазоні від $1,5 \cdot 10^{-1}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л із нахилом нернстівської функції $0,062 \pm 0,007$ В/ра(NO_3^-), мінімальна визначувана концентрація становить $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Відгук електрода не залежить від рН у діапазоні від 2,5 до 9,8 та іонної сили в діапазоні від $1 \cdot 10^{-3}$ до 0,2. Рівновага електродної реакції досягається за 25 с (концентрація NO_3^- $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л) і 15 с (концентрація NO_3^- $1 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л). З'ясовано, що мінімальний заважаючий вплив на електродну функцію здійснює Cl^- . Електрод було застосовано для визначення NO_3^- в овочах методом прямої потенціометрії. Отримані результати показали задовільну правильність і відтворюваність.

Висновки. Запропоновано NO_3^- -селективний електрод на основі вугільної пасти з додаванням четвертинної амонійної солі, іммобілізованої на поверхні силікагелю. Ураховуючи високу вибірковість, чутливість і швидкість відгуку, розроблений електрод придатний для визначення нітратів у питних водах різної мінералізації та овочевій продукції після мінімальної пробопідготовки. Повністю твердотільна конструкція робить його ідеальним для виготовлення мініатюрних датчиків для автоматизованих систем вимірювання вмісту NO_3^- -іонів на місці відбору проб і в потоці.

Ключові слова: потенціометричний сенсор; силікагель, модифікований четвертинною амонійною сіллю; модифікований вугільно-пастовий електрод; визначення нітрату; овочі.

Вступ

Нітроген – найпоширеніший елемент в атмосфері, він становить приблизно 80 % повітря. У процесі нітрифікації він перетворюється на нітрат-іон. Протягом багатьох десятиліть нітрати широко застосовувалися як добрива у сільському господарстві. Надмірне й безперервне їхнє використання призвело до забруднення вод, ґрунтів і продуктів харчування. Разом із продуктами харчування і водою нітрат-іони потрапляють до організму людини. Помірне споживання нітратів має позитивні ефекти для людського організму, а саме поліпшення кровотоку, зниження артеріального тиску (Hord, Nang, Bryan, 2009). Однак надмірні їхні кількості можуть призводити до розвитку низки захворювань, зокрема гастриту, раку, хвороби Паркінсона й метемоглобінемії (Jaksyn, Gonzalez, 2006).

Ці проблеми визнані в усьому світі, для їхнього подолання відповідними міжнародними й урядовими організаціями, до складу яких входять усі промислово розвинені країни, були обґрунтовані норми вмісту нітратів і розроблені програми для контролю їхнього вмісту в об'єктах навколишнього середовища, питній воді та продуктах харчування. Згідно із (Chunbo, Yinghe, Yang, 2020) вміст нітратів у питній воді не має перевищувати 806 мкмоль/л, а у продуктах харчування – 500 мг/кг. В Україні вміст нітрат-іонів у воді регулюється (Державні санітарні норми, 2010) на загальноприйнятому рівні, а

норми їхнього вмісту в деяких продуктах харчування значно вищі. Зокрема, у зелених овочевих культурах (Державні гігієнічні правила, 2013) (салат, шпинат, шавель, петрушка, селера, кінза, кріп) припускається 1500 мг/кг (для вирощених у відкритому ґрунті) і 3000 мг/кг (для закритого ґрунту). Отже, розроблення чутливих, експресних методів визначення нітратів, придатних для застосування безпосередньо на місці відбору проб, є актуальним завданням. Ускладненням при розробленні таких методів є високий вміст заважаючих компонентів у матриці зразка. Основними лабораторними методами визначення нітратів є хроматографія, флуоресцентна спектроскопія і проточно-інжекторна спектрометрія. Ці методи забезпечують низьку межу виявлення і високу вибірковість, але для виконання потребують умов стаціонарної лабораторії, складної апаратури, значних затрат часу й висококваліфікованого персоналу. При розробленні методів аналізу на місці відбору проб перспективними здаються електрохімічні методи завдяки простоті й мініатюрності апаратури, миттєвому відгуку й високій селективності, широкому діапазону визначуваних концентрацій і можливості застосування у забарвлених і каламутних середовищах, мінімальній пробопідготовці й низькій енергозатратності.

Як чутливі датчики для потенціометричного визначення нітратів використовують іон-селективні електроди (ICE). Зазвичай чутливим елементом ICE є полімерна

мембрана, до складу якої входить підходящий іонофор, що забезпечує транспорт лише досліджуваного іона між зовнішнім і внутрішнім розчинами. Використання таких мембран дозволяє проводити аналіз без порушення складу досліджуваного розчину. Головним їхнім недоліком є нетривалий термін служби. Натомість твердоконтактні електроди на основі модифікованої вугільної пасти позбавлені цього недоліку, також їх легко готувати й регенерувати, вони мають стабільний відгук і низький омичний опір (Kalcher et al., 1995). Вугільно-пастові електроди (ВПЕ) застосовують для визначення низки неорганічних і органічних сполук (Svancara et al., 2001) на місці відбору проб і в автоматизованих системах контролю, зокрема (Stani, Girousi, 2011; Schwarz et al., 2019). Чутливість і вибірковість ВПЕ як датчиків у потенціометрії визначається типом і способом внесення модифікатора у вугільну пасту. Відомо (Nadzhafova et al., 2005), що силікагелі СГ із нековалентно закріпленими на поверхні четвертинними амонійними солями (ЧАС) застосовують як ефективні неорганічні аніонообмінники. Наприклад, для сорбційно-спектроскопічного визначення аніонних поверхнево активних речовин і металів у вигляді ацидокомплексів застосовували СГ з іммобілізованим дидециламіноетил-бета-тридецил амоній іодидом (Запорожець та ін., 1995; 2007), а іммобілізований на СГ тетрадециламоній нітрат – для визначення фосфат-іонів (Zaporozhets et al., 1998).

Представлена робота присвячена розробленню чутливого елемента на основі ВПЕ, модифікованого ЧАС-СГ, для потенціометричного визначення нітрат-іонів у продуктах харчування, зокрема овочах і зелені.

Методи

У роботі використовували бідистильовану воду; калій нітрат, сульфат, фосфат; натрій хлорид; калій-алюміній сульфат; хлоридну кислоту й калій гідроксид кваліфікації х. ч., спектрально чисте вугілля ОСЧ-8-4 (В), вазелінове масло фарм., силікагель Мерск, розмір пор – 60 Å (СГ).

Вихідні розчини готували розчиненням точних навязок солей у воді.

Іммобілізацію тетрадециламоній нітрату (ТДАН) на поверхню СГ і визначення кількості закріпленого ТДАН проводили за методикою (Zaporozhets et al., 2011). У подальшій роботі використовували СГ із ємністю за ТДАН 25 ммоль/г.

Потенціометричні дослідження проводили за допомогою потенціометра "Еконікс – Експерт" із розробленим іон-селективним електродом, комерційно доступними скляним рН-чутливим (ЭС-10302) або плівковим нітрат-селективним (ЭЛИС-121N03) робочими електродами та стандартним хлоридсрібним електродом (ЭСр-10103/3,5) порівняння. Зважування виконували на електронних аналітичних терезах KERN and Shon GmbH (Німеччина).

Попередньо було встановлено, що для приготування вугільно-пастового електрода з відтворюваними властивостями потрібно змішати ретельно подрібнений графіт і зв'язувальну речовину (вазелінове масло) у масовому співвідношенні 5 : 1 (1,0 г вугілля, 0,2 г вазелінового масла). Для приготування модифікованого ВПЕ графітовий порошок попередньо змішували із силікагелем з іммобілізованим тетрадециламоній нітратом (ТДАН-СГ) у масовому співвідношенні графіт : ТДАН-СГ 1 : 10 чи 1 : 5, після чого додавали необхідну кількість зв'язувальної речовини. За тримач вугільної пасти було обрано трубку із хімічно інертного полімеру. Ущільнення проводили за допомогою поршня. Площа робочої поверхні електрода становила 20 мм². Електричний контакт було реалізовано за допомогою мідного диска, припаяного до внутрішньої поверхні поршня. Робочу поверхню електрода вирівнювали й активізували шляхом полірування

на м'якому фільтрувальному папері. Після цього електрод промивали водою. Між вимірюваннями електрод зберігали в розчині 0,1 моль/л калій нітрату.

Для кількісної характеристики вибірковості отриманого електрода застосовували метод змішаних розчинів (метод сталої концентрації заважаючого іона) згідно з рекомендаціями IUPAC (Gulbault, 1981). Для цього готували серії розчинів, у кожній з яких створювали однакову концентрацію заважаючого (X^{n-}) і змінну в широких межах концентрацію досліджуваного іона (NO_3^-). У кожному розчині серії вимірювали потенціал досліджуваного електрода (ЕВПЕ) відносно хлоридсрібного електрода (ХСЕ). За отриманими даними для кожної серії будували криву в координатах "ЕВПЕ, мВ – $pC(NO_3^-)$ ", за перегином якої визначали вміст X^{n-} , за якого потенціал досліджуваного електрода не залежить від вмісту NO_3^- . Потенціометричний коефіцієнт селективності розраховували за формулою

$$k_{NO_3^-/X^{n-}}^{пот} = \frac{C(NO_3^-)}{\frac{Z(NO_3^-)}{Z(X^{n-})} \cdot C(X^{n-})}$$

де $C(NO_3^-)$, моль/л – концентрація нітрат-іонів, за якої спостерігається злам на графіку, $C(X^{n-})$, моль/л – концентрація заважаючого іону в розчинах серії, $Z(NO_3^-)$ та $Z(X^{n-})$ – заряди нітрат- і заважаючого іонів.

Пробопідготовку продуктів харчування проводили за методикою (Kong Thoo Lin et al., 2005). Для цього промиті й подрібнені зразки овочів висушували при температурі 65 °С до повітряно-сухого стану. Далі зважували по 0,500 г висушених зразків, перемішували із 50,0 мл бідистильованої води протягом 30 хв. Отримані водні витяжки фільтрували крізь фільтр "червона стрічка", відбирали 5,0 мл середньої порції фільтрату, переносили в колбу на 25,0 мл, додавали необхідну кількість хлоридної кислоти і натрій хлориду для створення оптимального рН та іонної сили й доводили бідистильованою водою до мітки.

Результати

У попередніх дослідженнях було встановлено, що немодифікований ВПЕ не дає відгуку на зміну складу розчину, а потенціал електрода на основі вугільної пасти з додаванням СГ та ТДАН-СГ, виміряний відносно ХСЕ, змінюється при зануренні в розчини з різною концентрацією одно- та двозарядних аніонів. Лінійну залежність потенціалу комірки залежно від $Iga(NO_3^-)$ спостерігали лише при застосуванні ВПЕ, модифікованого ТДАН-СГ. Саме цю систему детально досліджували в подальшій роботі, контролюючи вплив низки факторів на аналітичний відгук ВПЕ. Згідно з рекомендаціями IUPAC (Gulbault, 1981) як аналітичний відгук було обрано рівноважний потенціал електрода. Спершу було оптимізовано співвідношення вугілля : модифікатор (В : ТДАН-СГ) у вугільній пасті. Мінімальну визначувану концентрацію, область виконання і нахил нерівності функції, час установлення і стабільність відгуку визначали за градувальним графіком, отриманим при вимірюванні рівноважного потенціалу в серії розчинів нітрат-іонів у межах концентрацій від 10^{-7} до 10^{-1} моль/л. Отримані результати наведено в табл. 1.

Видно (табл. 1), що кращі аналітичні властивості має електрод із масовим співвідношенням В : ТДАН-СГ 1 : 5. Електрод саме такого складу використовували в подальших дослідженнях. Було помічено, що протягом шести тижнів використання електрод не втрачав активності. У разі збільшення часу відгуку або зменшення чутливості поверхню електрода можна легко активувати, знявши зовнішній шар пасти шляхом полірування на фільтрувальному папері.

Таблиця 1

Основні характеристики розроблених нітрат-селективних електродів

В : ТДАН-СГ	ΔС лінійності ГГ**, моль/л	Нахил ГГ**, В/рС	С _{мін} , моль/л	Час відгуку, с за рС(NO ₃ ⁻)			Стабільність, мВ/день
				5–7	3–5	1–3	
1 : 10	1·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻⁵	0,04±0,01	1·10 ⁻⁵	30	25	20	3
1 : 5	1·10 ⁻¹ – 8·10 ⁻⁶	0,050±0,009	8·10 ⁻⁶	30	20	15	2
1 : 5*	1,5·10 ⁻¹ – 1·10 ⁻⁵	0,062±0,007	1·10 ⁻⁵	25	20	15	2

* у присутності 1·10⁻¹ моль/л NaCl у фоновому розчині;

** градувальний графік.

Оскільки властивості поверхні СГ (ступінь дисоціації ОН-груп, розподіл зарядів) визначаються кислотністю середовища, з яким він контактує, то було досліджено вплив рН розчину на потенціал досліджуваного електрода в розчинах із двома різними концентраціями калій нітрату. Необхідну кислотність створювали додаванням невеликої розрахованої кількості НСІ і КОН і перевіряли потенціометричним методом із застосуванням скляного рН-чутливого електрода. Результати наведено на рис. 1.

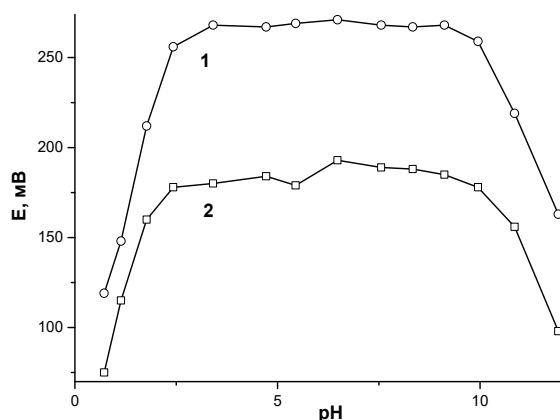


Рис. 1. Вплив рН на електродну функцію ВПЕ модифікованого ТДАН-СГ.
C(NO₃⁻), моль/л: 1·10⁻⁶ (1), 1·10⁻³ (2)

Іонна сила досліджуваного розчину також є одним із основних чинників, які визначають активність визначуваного компонента, отже, її вплив на аналітичний сигнал

також потребує оптимізації. Для цього в розчинах із концентрацією KNO₃ 1·10⁻³ М додаванням розрахованої кількості концентрованого розчину створювали концентрацію NaCl в інтервалі від 1·10⁻³ до 0,3 моль/л, занурювали досліджуваний електрод і вимірювали його потенціал відносно хлоридсрібного електрода порівняння. Установлено, що за концентрації менше 0,2 моль/л хлорид не впливає на потенціал електрода. Збільшення вмісту KCl призводило до зменшення аналітичного відгуку, імовірно, унаслідок часткового витіснення нітрат-іонів з активних іон-обмінних центрів ТДАН-СГ. У ході подальших досліджень вимірювання проводили в розчинах із вмістом 0,1 моль/л KCl як індиферентного електроліту. Як видно з даних, що наведені в табл. 1, аналітичні характеристики запропонованого електрода у присутності індиферентного електроліту майже не змінилися.

Вплив вихідної концентрації нітрат-іонів на аналітичний відгук досліджуваного електрода вивчали в діапазоні від 1·10⁻⁷ до 1 моль/л. Лінійність нернстівської функції з нахилом 0,062±0,007 В/ра(NO₃⁻) зберігалася у діапазоні від 1,5·10⁻¹ до 1·10⁻⁵ моль/л.

Найбільш важливим параметром будь-якого потенціометричного сенсора є його відгук на вміст визначуваного іона за присутності в розчині інших іонів. Його кількісною характеристикою є потенціометричний коефіцієнт вибіркової. Вибірковість запропонованого електрода щодо низки неорганічних аніонів визначали методом змішаних розчинів, як описано в попередньому розділі, для двох різних концентрацій нітрат-іонів. Результати наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Потенціометричні коефіцієнти вибіркової запропонованого у представленій роботі (А), раніше описаного в роботі (Nezamzadeh-Ejhi, Nematollahi, 2011) (Б) модифікованих ВП і комерційно доступного NO₃-селективного плівкового (паспорт ГРБА.4184.015 ПС) (В) електродів

X ⁿ⁻	А		Б	В
	C(NO ₃ ⁻), моль/л			
	1·10 ⁻⁴	1·10 ⁻²		
Cl ⁻	4,0	5,1	0,39	2,3
HPO ₄ ²⁻	3,1	4,3	—	—
SO ₄ ²⁻	2,5	3,4	0,18	3,1
NO ₂ ⁻	1,9	2,1	—	—
C ₃ HO(COOH)(COO) ₂ ²⁻ + C ₃ HO(COOH) ₂ (COO) ⁻ (Cit ⁻ + Cit ²⁻)	1,4	2,0	—	—
C ₆ H ₇ O ₆ ⁻ (Ask ⁻)	1,3	2,0	—	—
I ⁻	1,2	2,0	0,6	—

Характеристики запропонованого електрода дозволяють застосовувати його при визначенні вмісту нітрат-іонів у реальних об'єктах, зокрема питній воді, овочах і нітратних добривах.

Пробопідготовку овочів проводили за описаною вище методикою, визначення вмісту нітрат-іонів в екстракті – методом прямої потенціометрії із застосуванням запропонованого електрода за градувальним

графіком (рис. 2). Розрахунок вмісту нітрату в продуктах проводили за формулою

$$\text{ВМІСТ}_{\text{NO}_3^-, \text{г/кг}} = \frac{C(\text{NO}_3^-) \cdot 1,25 \cdot V_{\text{витяжки}} \cdot M_r(\text{NO}_3^-)}{m_{\text{наважки}}}$$

де C(NO₃⁻), моль/л – концентрація нітрат-іонів у досліджуваному розчині, визначена за градувальним графіком, л – об'єм водної витяжки з підготовленої проби овочів, M_r(NO₃⁻), г/моль – молекулярна маса нітрат-іону, г – маса наважки підготовленої проби овочів.

Для перевірки правильності результатів вміст нітратів у тих самих пробах овочів проводили за стандартною іонметричною методикою (ДСТУ 4948 : 2008, 2008). Визначення ґрунтується на екстракції нітратів

з аналізованого матеріалу 1 %-м розчином алюмокалієвих галунів і подальшим вимірюванням їхнього вмісту в екстракті за допомогою нітрат-селективного електрода із плівковою мембраною ЭЛИС-121NO₃. Результати наведено в табл. 3.

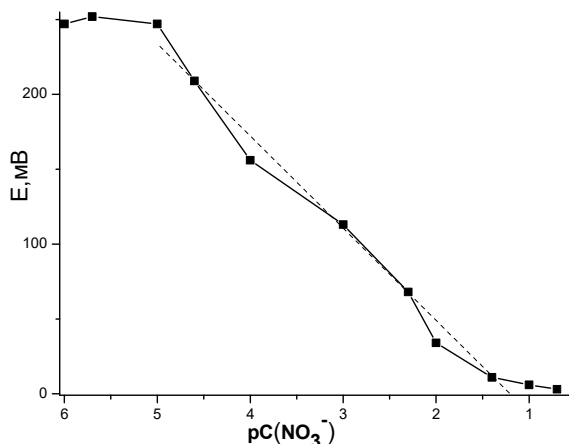


Рис. 2. Градувальний графік для визначення вмісту нітрату в розчині. С(КCl) = 1·10⁻¹ моль/л, рН 5±1

Результати визначення вмісту нітрату в зелених овочевих культурах (n=5, P=0,95)

Таблиця 3

Зразок	вміст NO ₃ ⁻ , г/кг	
	Із запропонованим електродом	За стандартним методом (ДСТУ 4948 : 2008, 2008)
Рукола	0,55±0,01	0,53±0,01
Шпинат	0,83±0,02	0,84±0,01
Кріп	0,61±0,02	0,63±0,02
Салат ромен	0,95±0,02	0,95±0,01
Морква	0,81±0,01	0,82±0,02
Огірок	1,32±0,02	1,34±0,01

Дискусія і висновки

З рис. 1 видно, що оптимальна область рН становить від 2,5 до 9,8 для обох концентрацій NO₃⁻. За рН > 9,8 потенціал електрода зменшується, імовірно внаслідок того, що починає руйнуватися кремнеземна матриця модифікатора. За рН < 2,5 зменшується ступінь дисоціації ОН-груп силікагелю, ЧАС частково змивається з поверхні та втрачає іонообмінні властивості (Zaporozhets, 2000). Далі дослідження проводили за рН 5±1.

Чутливість запропонованого датчика (1,0 ммоль/л) краща за чутливість комерційно доступного ЭЛИС-121NO₃ із плівковою мембраною (1,5 ммоль/л, паспорт ГРБА.4184.015 ПС).

Видно (табл. 2), що загалом двовалентні іони сильніше впливають на аналітичний відгук досліджуваного електрода. Аномально висока вибірковість щодо хлорид-іонів, імовірно, пояснюється особливостями їхньої взаємодії із четвертинною амонійною сіллю ТДАН, яку було застосовано для отримання мінерального іонообмінника на основі СГ. Для уточнення цього питання потрібні додаткові дослідження. Порівняно із твердоконтактним ВПЕ, модифікованим цеолітом з іммобілізованим гексадецилтриметиламоній бромідом (Nezamzadeh-Ejhi, Nematollahi, 2011), запропонований електрод має кращу вибірковість щодо всіх досліджуваних іонів. Характеристики запропонованого електрода дозволяють застосовувати його при визначенні вмісту нітрат-іонів у реальних об'єктах, питній воді, овочах і нітратних добривах після мінімальної пробопідготовки.

Висока вибірковість досліджуваного електрода до іонів Cl⁻ відкриває перспективу для розроблення на його

основі чутливого датчика для визначення вмісту нітратів у морських водах. Крім того, повністю твердотільна конструкція робить його ідеальним для виготовлення мініатюрних датчиків для автоматизованих систем вимірювання вмісту нітрат-іонів на місці відбору проб і в потоці (Cuartero and Crespo, 2018).

Видно (табл. 3), що результати, отримані із застосуванням розробленого ICE, узгоджуються з результатами визначення нітратів за стандартною методикою. Відтворюваність результатів перевірена за 3s-критерієм, похибка не перевищує 2 %. Усі перевірені зразки за вмістом нітратів відповідають чинним в Україні нормам.

Отже, введення у вугільну пасту тетрадециламоній нітрату, нековалентно іммобілізованого на поверхні силікагелю, дозволяє отримати аніон-селективний ВПЕ, чутливий до іонів нітрату. Запропонований електрод характеризується достатньою чутливістю, високою селективністю і відтворюваністю результатів, задовільним часом відгуку й терміном придатності. Такі характеристики розробленого електрода дозволяють запропонувати його для застосування в аналізі питної і природних вод різної мінералізації, а також низки продуктів харчування. Результати визначення вмісту нітратів у шести зразках овочів запропонованим і стандартним методом збігаються в межах статистичної похибки.

Внесок авторів: Наталія Смик – концептуалізація, методологія, написання – перегляд і редагування; Богдана Копаниця – валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Владислав Самплавський – валідація даних.

Список використаних джерел

- Державні гігієнічні правила і норми (2013, 2020). *Регламент максимальних рівнів окремих забруднюючих речовин у харчових продуктах (наказ № 368 від 13.05.2013)*. Зі змінами (наказ МОЗ України від 22.05.2020 № 1238). https://zakononline.com.ua/documents/show/347397_656916
- Державні санітарні норми та правила (2010). *Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПіН 2.2.4-171-10)* (наказ МОЗ України від 01.07.2010 № 452/7747). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
- ДСТУ 4948:2008 (2008). *Фрукти, овочі та продукти їх перероблення. Методи визначення вмісту нітратів*. З поправкою (наказ від 26.03.2008 № 101 "Про затвердження національних стандартів, внесення змін до національних стандартів, скасування нормативних документів та внесення змін до наказів Держспоживстандарту від 18.05.2007 № 104 та від 05.07.2007 № 144). http://online.budstandart.com.ua/catalog/doc-page?id_doc=83097
- Запорожець, О. А., Зинько, Л. С., Качан, І. А. (2007). Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде. *Журн. аналит. химии*, 62, 1271–1275.
- Запорожець, О. А., Наджафова, О. Ю., Зубенко, О. І., Іщенко, В. Б., Трачевський, В. В., Сухан, В. В. (1995). Застосування четвертинної амонійної солі для концентрування важких металів у вигляді ацидокомплексів. *Укр. хім. журн.*, 61, 64–69.
- Паспорт ГРБА.4184.015 ПС. Электрод ионоселективный ЭЛИС-121N03. ООО "Измерительная техника". [https://www.izmtch.ru/upload/Instr\(electrod\)/ES-1/elis_121N03.pdf](https://www.izmtch.ru/upload/Instr(electrod)/ES-1/elis_121N03.pdf)
- Chunbo, Jiang, Yinghe, He, Yang Liu. (2020). Recent advances in sensors for electrochemical analysis of nitrate in food and environmental matrices. *Analyst*, 145, 5400–5413. DOI: 10.1039/D0AN00823K (Critical Review)
- Cuartero, M. and Crespo, G. A. (2018). All-solid-state potentiometric sensors: A new wave for in situ. *Current Opinion in Electrochemistry*, 10, 98–106. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2018.04.004>
- Gulbault, G. G. (1981). Recommendations for publishing Manuscripts on Ion-selective Electrodes. *Pure & Appl. Chem.*, 53, 1907–1912. <https://publications.iupac.org/pac-2007/1981/pdf/5310x1907.pdf>
- Hord, N. G., Tang, Y., Bryan, N. S. (2009). Food sources of nitrates and nitrites: the physiologic context for potential health benefits. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 90 (1), 1–10. DOI: 10.3945/ajcn.2008.27131
- Jaksyn, P., Gonzalez, C. A. (2006). Nitrosamine and related food intake and gastric and oesophageal cancer risk: A systematic review of the epidemiological evidence. *World J Gastroenterol*, 12(27), 4296–4303. <https://doi.org/10.3748/wjg.v12.i27.4296>
- Kalcher, K., Kauffmann, J. M., Wang, J., Svancara, I., Vytras, K., Neuhold, C., Vaild, Z. (1995). Sensors Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis: A Review with Particular Emphasis on the Period 1990–1993. *Electroanalysis*, 7(1), 5–22. DOI: 10.1002/elan.11400070103
- Kong, Thoo Lin P., Araujo, A. N., Montenegro, M. S. B. S. M., Peres-Olmos, R. (2005). New PVC Nitrate-Selective Electrode: Application to Vegetables and Mineral Waters. *J. Agric. Food Chem.*, 53 (2), 211–215. DOI: 10.1021/jf049227u
- Nadzhafova, O. Yu., Zaporozhets, O. A., Rachinska, I. V., Fedorenko, L. L. and Yusupov, N. (2005). Silica gel modified with lumogallion for aluminum determination by spectroscopic methods. *Talanta*, 67 (4), 767–772. DOI: 10.1016/j.talanta.2005.04.002
- Nezamzadeh-Ejhi, A., Nematollahi, Z. (2011). Surfactant modified zeolite carbon paste electrode (SMZ-CPE) as a nitrate selective electrode. *Electrochimica Acta*, 56, 8334–8341. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.07.013
- Schwarz, J., Enseleit, U., Trommer, K., Mertig, M. (2019). All-Solid-State Ion-Selective Electrodes Based on Graphite Paste for Determination of Calcium(II) and Nitrate. *International Journal of Chemistry*, 11(2), 156–163.
- Stani, Z. and Girousi, S. (2011). Carbon Paste Electrodes in Potentiometry: The State of the Art and Applications in Modern Electroanalysis (A Review). *Sensing in Electroanalysis*, 6, 89–128. URL: <http://hdl.handle.net/10195/42535>
- State hygienic rules and norms (2013, 2020). *Regulation of maximum levels of certain pollutants in food products* (order №368 from 13.05.2013). With changes. (Order of the Ministry of Health of Ukraine from 22.05.2020 № 1238). https://zakononline.com.ua/documents/show/347397_656916
- State sanitary norms and rules (2010). *Hygienic requirements for drinking water intended for human consumption (ДСанПіН 2.2.4-171-10)*. (Order of the Ministry of Health of Ukraine from 01.07.2010 № 452/7747). <https://zakon.rada.gov.ua/laws/show/z0452-10#Text>
- Svancara, I., Vytras, K., Barek, J., Zima, J. (2001). Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31(4), 311–345. DOI: 10.1080/20014091076785 Corpus ID: 95843094
- Zaporozhets, O. A., Kachan, I. A., Zinko, L. S., Bas, J. P. and Davydov, V. I. (2011). Interaction of Molybdo-Phosphoric and Molybdo-Antimono-Phosphoric Heteropoly Acids with Silica Gels Modified with Aliphatic and Heterocyclic Quaternary Ammonium Salts. *Adsorption Science & Technology*, 2011, 29 (3), 319–330. DOI: 10.1260/0263-6174.29.3.319
- Zaporozhets, O. A., Nadzhafova, O. Yu., Verba, V. V., Dolenko, S. A., Keda, T. Ye., Sukhan, V. V. (1998). Solid phase reagents for the determination of anionic surfactants in water. *Analyst*, 123, 1583–1586. DOI: 10.1039/a708811f
- Zaporozhets, O. A., Shulga, O. V., Nadzhafova, O. Yu., Turov, V. V., Sukhan, V. V. (2000). The nature of the binding of high-molecular weight aminoammonium and quaternary ammonium salts with the amorphous silica surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 168(2), 103–108. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00492-6
- Zaporozhets, O. A., Zinko, L. S., Kachan, I. A. (2007). The solid-phase reagents for the determination of the phosphorus and organic reductants in water. *Zhurn. analit. khimii*, 62, 1271–1275 [in Russian].

Отримано редакцією журналу / Received: 02.05.23
 Прорецензовано / Revised: 08.06.23
 Схвалено до друку / Accepted: 21.06.23

Bogdana KOPANYTSA, Student
e-mail: bogdana.kop@gmail.com
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Vladyslav SAMPLAVSKY, Student
e-mail: svv180@knu.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Nataliia SMYK, PhD (Chem.), Assoc. Prof.
ORCID ID: 0000-0002-7788-8744
e-mail: nsmyk@chem.univ.kiev.ua
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE AS A SENSOR FOR POTENTIOMETRIC DETECTION OF NITRATES

Background. Nitrate is one of common contaminants in food. Potentiometry has short response time and low requirement of sample preparation, high selectivity and sensitivity, ease operation and miniaturization. So, it is a promising method for the rapid detection of nitrates in various environmental matrices. An all-solid-state ion-selective electrodes based on modified carbon paste possess advantages such as ease preparation and regeneration, stable response and low Ohmic resistance. makes it suitable anion exchanger. Therefore, carbon paste electrode modified with such quaternary ammonium salt adsorbed onto silica gel could show good response to nitrates.

Methods. The properties of the prepared electrode were studied by the potentiometric method according to the IUPAC recommendations. The potential of the investigated electrode, measured relative to the 3,5 M silver chloride reference electrode, was used as an analytical signal.

Results. The electrode proposed was fully characterized in terms of composition, response time, ionic strength and usable pH range. The electrode with mass ratio carbon: modifier 1 : 5 exhibit linear response to nitrate species in the range of $1,5 \cdot 10^{-4}$ to $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l with Nernstian slope of $0,062 \pm 0,007$ V per decade of nitrate concentration and detection limit of $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l. The analytical response of the electrode to nitrate remains constant in the pH range of 2,5 to 9,8 and in the presence of $1 \cdot 10^{-3}$ to 0,2 mol/l KCl. The response of the electrode reaches to its equilibrium value within 25 s after immersing the electrode in nitrate solution with concentration of $1 \cdot 10^{-7}$ to $1 \cdot 10^{-5}$ mol/l and 15 s in solution of $1 \cdot 10^{-3}$ to $1 \cdot 10^{-1}$ mol/l. Selectivity coefficients showed chloride anions have minimal interfere with the electrode function ($k_{NO_3^-/Cl^-}^{pot} = 1 \cdot 10^{-4}$). The electrode was used for determination of nitrate in vegetables using direct potentiometry method. The validation of results was proved by reference method and the satisfactory results were obtained.

Conclusions. A nitrate-selective electrode based on carbon paste with the addition of quaternary ammonium salt immobilized on the surface of silica gel is proposed. It was established that the modifier gives the electrode an anionic function. Given the high selectivity, sensitivity and speed of response, the developed electrode is suitable for the determination of nitrates in drinking water of various mineralization and vegetable products after minimal sample preparation.

Keywords: potentiometric sensor, quaternary ammonium salt – modified silica gel, modified carbon paste electrode, nitrate determination, vegetable.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.