

Modified Gran's Plot Method for Calibrationless Potentiometric Nitrate Determination

V. Doroshchuk^{†*}, B. Oliinyk[‡], S. Alekseev[†]

[†]Taras Shevchenko National University of Kyiv, 64/13 Volodymyrska str., 01601 Kyiv, Ukraine;

*e-mail: doroshchuk.v@gmail.com

[‡]Institute of Analytical Sciences, UMR-5280, Claude Bernard University of Lyon, 5 rue de la Doua, 69100 Villeurbanne, France

Received: September 14, 2020; Accepted: May 21, 2022

DOI: 10.17721/moca.2022.70-80

This article demonstrates a new approach of multiple additions direct potentiometric determination of nitrate ion in natural and potable freshwater. The main feature of this approach is no need to pre-calibrate the electrode and to use the slope in the calculations. The experimental procedure is very similar to one of classic potentiometric titration. To test and illustrate the approach, ion-selective electrodes with tridodecylmethylammonium nitrate as ion-exchanger in plasticized membrane were produced. The application of the proposed mathematical algorithm for processing of data obtained by the method of multiple standard additions simplifies and speeds up the analysis by reducing the number of required manipulations, while maintaining high accuracy of analysis. The work of the method and calculation algorithm were tested on real samples of natural river water taken from the rivers Saone and Rhone (Lyon, France); possibility of nitrate determination in low mineralized natural waters at the level of 10 mg L⁻¹ corresponding to 1/5 of maximum allowable concentration was shown.

Keywords: potentiometry, nitrate-ion, Gran's plot, natural water, ion-selective electrode, addition methods

Модифікований метод Грана для безкалібровочного потенціометричного визначення нітратів

В. Дорошчук^{†*}, Б. Олійник[‡], С. Алексєєв[†]

[†]Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Володимирська 64/13, Київ, 01601, Україна;

*e-mail: doroshchuk.v@gmail.com

[‡]Інститут аналітичних наук, UMR-5280, Університет імені Клода Бернара міста Ліон, Де ла Доуа 5, 69100 Вілльербан, Франція

Надійшла: 14 вересня 2020 р.; Прийнята: 21 травня 2022 р

DOI: 10.17721/moca.2022.70-80

Представлена стаття демонструє новий підхід до прямого потенціометричного визначення нітрату у питній та природній прісній воді за методом багатократної добавки. Особливістю запропонованого підходу є відсутність необхідності попередньої побудови калібрувального графіку та використання кутового коефіцієнту електродної функції при обробці результатів аналізу. Процедура проведення вимірювання подібна до класичного потенціометричного титрування. Для перевірки та ілюстрації підходу в лабораторних умовах було виготовлено нітрат-селективний електрод з іонообмінником тридодецилметиламоній нітратом у пластифікованій мембрані. Застосування запропонованого математичного алгоритму обробки даних прямої потенціометрії, отриманих методом багатократної стандартної добавки, дозволяє спростити та пришвидшити аналіз за рахунок зменшення кількості необхідних маніпуляцій, зберігаючи при цьому високу точність аналізу. Роботу методу та розрахункового алгоритму проілюстровано на зразках природної річкової води, відібраних з річок Сона та Рона, м. Ліон, Франція; показано можливість визначення нітрату у природних водах низької мінералізації на рівні 10 мг/л, що відповідає 1/5 ГДК.

Ключові слова: потенціометрія, нітрат, метод Грана, природні води, іон-селективний електрод, метод добавок

Нітрат-аніон є одним з типових неорганічних компонентів, що міститься у природних водах. Його присутність обумовлена як природними причинами, так і діяльністю людини. Зазвичай сезонні підвищення вмісту нітратів у воді пов'язані із внесенням мінеральних добрив на поля під час сільськогосподарських робіт [1]. Високий вміст нітрату у природній воді є одним з факторів, що погіршують природне біорізноманіття, стимулюють ріст синьо-зелених водоростей [2], шкодять риbam [3,4] та багатьом іншим гідробіонтам (комахам, молюскам, тощо) [5,6]. Підвищена концентрація нітрату у питній воді шкідлива для здоров'я людини, оскільки може призводити до ряду захворювань, зокрема метгемоглобінемії [7] та онкологічних захворювань [8]. Саме тому вміст нітратів у питній та природній воді важливо регулярно контролювати; у більшості країн гранично допустима концентрація (ГДК) нітратів у питній воді становить близько 50 мг/л.

Наразі для рутинного моніторингу вмісту нітрату у водах найширшого розповсюдження набули спектрофотометрія в ультрафіолетовому діапазоні (УФ-спектрофотометрія) [9,10] та пряма потенціометрія з використанням іон-селективних електродів [11]. Це викликано низькою вартістю, простотою та швидкістю виконання аналізів. Однак, кожен з цих методів має ряд недоліків, які обмежують їх застосування у певних випадках. УФ-спектрофотометрія має вищу чутливість, ніж пряма потенціометрія. Проте, метод УФ-спектрофотометрії непридатний для аналізу розчинів, що мають високий рівень світлорозсіяння чи поглинання УФ-випромінювання, наприклад харчових продуктів, стічних вод, вод з високим вмістом органічних сполук, мінералізацією, мутністю тощо. Вплив подібних чинників на результати визначення нітрату потенціометричним методом значно менший чи відсутній. Проведення потенціометричного аналізу не вимагає використання дорогого обладнання, що робить метод в цілому значно дешевшим за УФ-спектрофотометрію. Потенціометрія є одним з широко вживаних аналітичних методів для портативних та мініатюрних сенсорних/мультисенсорних систем, в тому числі й автономних. Основні переваги її використання: легкість виробництва електродів необхідного розміру та форми, низька вартість виготовлення електродів, вимірювального обладнання та надзвичайно низьке енергоспоживання.

Тим не менше, потенціометрія має і свої обмеження. Перш за все це не дуже високі коефіцієнти селективності нітрат-селективних електродів до заважаючих іонів (нітритів, хлоридів, перхлоратів), що ускладнює аналіз вмісту нітрату в їх присутності. Крім того, нітрат-селективні електроди схильні до деградації з часом, а кутовий коефіцієнт нахилу електродної

функції (КК) значною мірою залежить як від самого електроду, так і від загального складу розчину, що аналізується. Остання особливість призводить до суттєвої похибки вимірювання вмісту нітрату у водах методом прямої потенціометрії при калібруванні електроду за зовнішнім стандартом [12].

Використання методу внутрішнього стандарту дозволяє суттєво зменшити похибку визначення. Тим не менше, розрахунок концентрації нітрату за допомогою типових методів одноразової стандартної добавки [13,14,15], подвійної стандартної добавки [16] та багатократної стандартної добавки за методом Грана [17], у відповідності із рівнянням Нернста [18] потребує відомого значення КК. Так, при розрахунку за методом Грана, похибка у значенні КК лише в 1 мВ призводить до похибки у значенні концентрації близько 0,6% [18]. Тому для точного розрахунку концентрації необхідно знати реальне значення КК у аналізованому розчині безпосередньо в момент вимірювання. Як було вказано вище, це значення може суттєво відрізнятись від величин, взятих з градуального графіку або паспортних даних електроду.

Позбутись похибок прямої потенціометрії, пов'язаних із невизначеністю значення КК, видається можливим із застосуванням спеціального математичного алгоритму обробки даних, отриманих методом багатократної стандартної добавки [19]. Цей алгоритм, що базується на удосконаленому методі Грана, полягає у розрахунку двох спеціальних допоміжних функцій із виміряних потенціалів індикаторного електроду у аналізованому розчині та розчинах із внесеними добавками, концентрації стандарту, об'ємів аліквоти досліджуваного розчину та внесених добавок. Використавши отримані значення функцій, як координати точок, отримаємо пряму, нахил якої відповідає концентрації визначуваного іону. При цьому відомості про реальне значення КК електродної функції для цього розрахунку не потрібні.

Описаний підхід було апробовано для аналізу свинцю, хлориду та інших іонів у модельних розчинах [19]; пізніше, у роботі [20], запропоновано ряд модифікацій для покращення його метрологічних характеристик. При цьому прикладів застосування модифікованого методу Грана для визначення нітрату нами знайдено не було.

Таким чином, дана робота має на меті проілюструвати можливість використання модифікованого методу Грана для потенціометричного визначення нітрату у питній та природній прісній воді за методом багатократної добавки без побудови калібрувального графіку. Фактично, за експериментальним оформленням такий підхід є подібним до класичного потенціометричного

титрування, проте замість титранту порційно вводиться розчин стандартної добавки. Додатковою перевагою цього підходу є можливість використання іон-селективних електродів, стандартний потенціал та коефіцієнт нахилу електродної функції яких відрізняються від паспортних значень, тобто частково нівелюються такі джерела похибок, як деградація електродів та вплив температури. Оскільки надалі ми плануємо використовувати запропонований підхід у портативних мультисенсорних системах, дослідження проводилися із самостійно виготовленими нітрат-селективними електродами з чутливою плівкою на основі пластифікованого ПВХ та тридодецилметиламоній нітрату. Такі електроди є найбільш близькими до нітрат-чутливих елементів, які планується вводити до мультисенсорної системи.

Експериментальна частина

Реактиви. Для виготовлення нітрат-селективної плівки використовували тетрагідрофуран (>99%), тритолілфосфат (ТТФ) (>95%), полівінілхлорид високої молекулярної маси (Aldrich) та тридодецилметиламоній нітрат (ТДДМА) торгової марки Selectophore, Merck, Франція. Використані у роботі неорганічні солі мали чистоту не нижче «ЧДА». Всі водні розчини готували на деіонізованій воді ($\geq 18 \text{ M}\Omega$).

Виготовлення іон-селективного електрода. Для виготовлення полімерних плівок, селективних до нітрат-аніону, готували розчин 250 мг ПВХ, 700 мг ТТФ та 60 мг ТДДМА-нітрату у 4 мл тетрагідрофурану. Одержаний розчин наливали всередину скляного кільця діаметром 32,0 мм, розташованого на гладкій скляній поверхні, і лишали на 24 години при кімнатній температурі та атмосферному тиску до повного висихання. З одержаних гнучких прозорих плівок мали товщину близько 1 мм, вирізали диски діаметром 13 мм, які закріплювали у порці розбірного корпусу електрода, виготовленого з фторопласту. Як внутрішній електрод порівняння використовували срібний дріт ($\varnothing 1 \text{ мм}$), попередньо вкритий шаром AgCl методом анодування ($I = 15\text{--}40 \text{ мА/см}^2$, $t = 30 \text{ хв}$, у темряві) у розчині 0.1 моль/л NaCl з добавкою NaOH (до pH 11-12) за методикою [21]. Внутрішній розчин іон-селективного електрода містив 0.01 М KNO_3 та 0.01 М KCl. У всіх подальших потенціометричних дослідженнях використовували саме цей іонселективний електрод.

Дослідження параметрів іон-селективного електрода. Всі потенціометричні вимірювання проводили за допомогою pH-метру Mettler Toledo F20/Five Easy у режимі вимірювання потенціалу (режим «mV»). Як електрод порівняння використовували двоключовий Ag/AgCl електрод виробництва Metrohm (Швейцарія) типу 6.0726.100 з внутрішнім резервуаром, заповненим

3 М хлоридом калію та зовнішнім електролітичним ключем, заповненим 1 М ацетатом літію. Згідно до рекомендацій ЕРА [22], всі потенціометричні вимірювання проводили при перемішуванні розчинів магнітною мішалкою з тефлоновою оболонкою, у більшості випадків стале значення потенціалу встановлювалось за час до 1 хв.

Для отриманого нітрат-селективного електрода встановлювали діапазон лінійності та коефіцієнти селективності до типових заважаючих іонів: Cl^- , HCO_3^- , NO_2^- , HPO_4^{2-} та SO_4^{2-} . Для встановлення діапазону лінійності вимірювали значення потенціалу у розчинах, що містили KNO_3 у діапазоні концентрацій від 10^{-6} М до 1 М. Коефіцієнти селективності визначали за методом змішаних розчинів зі сталюю концентрацією 0.01 М заважаючого іона [23].

Приготування розчинів із сталим значенням іонної сили. Значення іонної сили вихідного розчину має суттєвий вплив на величину вимірюваного потенціалу іон-селективного електрода та визначається вмістом всіх розчинених у воді компонентів. Для усунення цього ефекту було застосовано додавання так званого буферу іонної сили (БІС) – розчин алюмокалієвого галуноу. Введення високої концентрації багатозарядних іонів, до яких електрод є індиферентним, нівелює вплив фонових компонентів розчину та фіксує загальне значення іонної сили. Для цього до 92 мл аналізованого розчину додавали 8 мл 0.23 М алюмокалієвого галуноу. Розчини стандартної добавки, які використовувались для аналізу таких зразків, розбавляли БІС у аналогічному співвідношенні. Це дозволяє спростити процедуру обрахунку результатів (див. нижче).

Вимірювання вмісту нітрат-іону у модельних розчинах за методом багатократної стандартної добавки. Модельні розчини виготовляли шляхом розведення стандартного розчину KNO_3 з вмістом нітрату 1000 мг/л. Для моделювання концентрацій нітрату, типових для природних та питних вод, використовували серію розчинів з вмістом нітрату 1-20 мг/л, а розчини з 50 та 100 мг/л нітрату відповідали концентрації на рівні ГДК та 2ГДК.

Для кожного модельного розчину вимірювали потенціал у «нульовій точці», тобто без додавання стандартної добавки (E_s). Після цього додавали стандартну добавку розчину нітрату, реєстрували потенціал у отриманому розчині (E_n , де n – порядковий номер добавки), та додавали наступну добавку, використовуючи піпет-дозатор. Весь експеримент проводили при сталому перемішуванні розчину, значення потенціалу записували через 1 хвилину після додавання добавки (за цей час потенціал досягав сталого значення). Об'єм (V) та концентрацію розчину стандартної добавки (C_s) варіювали для встановлення оптимальних умов проведення експерименту. Додавання стандартної добавки повторювали від 5 до 20 разів, залежно

від її об'єму та концентрації.

Вимірювання вмісту нітрат-іону у зразках річкової води за методом багатократної стандартної добавки. Зразки річкової води були відібрані з річок Рона та Сона (м. Ліон, Франція). Проби відбирались у одноразові поліпропіленові контейнери об'ємом 1 л без консервації, аналіз здійснювався у день відбору проб.

Зразки річкової води у 100 мл мірних колбах змішували з БІС. З отриманого розчину відбирали аликвоту об'ємом 25 мл (V_0). Аналогічно до модельних розчинів вимірювали потенціал для вихідного розчину (E_s) та розчину після додавання кожної стандартної добавки (E_n). Концентрація розчину добавки (C_s) складала 1 М, а об'єм разової добавки (V_n) 50 мкл, всього в кожну аликвоту додавали по 10 стандартних добавок.

Розрахунок вмісту нітрат-іону. Обробку даних, отриманих за методом багатократної добавки, проводили згідно алгоритму, описаному у роботі [19]. Для кожного значення потенціалу у розчині з добавкою E_n розраховували величину $\Delta E = E_n - E_s$. З цієї величини одержували значення допоміжних функцій:

$$X = \frac{(V_0 + V)10^{\frac{\Delta E}{S_e}} - V_0}{H} \quad Y = \frac{C_s V}{H},$$

$$H = \Delta E (V_0 + V) 10^{\frac{\Delta E}{S_e}}$$

де $S_e = 59.16$ мВ (теоретичний кутовий коефіцієнт за температури 298.15 К). За одержаними значеннями будували залежність $Y = f(X)$ яку за методом найменших квадратів екстраполювали рівнянням прямої. Кутовий коефіцієнт нахилу цієї прямої дорівнює визначуваній концентрації нітрату. За рахунок еквівалентного розведення аликвоти зразку та розчину стандартної добавки БІС отримані значення не потребують перерахунку для врахування розведення тощо.

Додатково розраховували теоретичне значення коефіцієнту нахилу електродної функції з отриманого з екстрапольованої прямої нульового значення коефіцієнту зсуву.

Вимірювання вмісту нітрат-іону у зразках річкової води за референтною спектрофотометричною методикою. Розраховані концентрації нітрат-іону порівнювали із значеннями, отриманими референтним спектрофотометричним методом з сульфаніламідом у діапазоні 520-560 нм [24]. Аналіз проводився за допомогою автоматичного аналізатора (SEAL AutoAnalyzer AA100, SEAL Analytical, Inc., США) в режимі аналізу неперервного потоку (FIA). Розчин органічного реагенту для аналізу готували шляхом розчинення в мірній колбі (500 мл) 5 г сульфаніаміду, 0.5 г N-(1-нафтил)етилендіамін

гідрохлориду та 50 мл ортофосфорної кислоти. Концентрацію нітрату визначали за різницею сумарної концентрації нітрату та нітриту ($C_{NO_3^- + NO_2^-}$) та концентрації нітриту ($C_{NO_2^-}$).

Для встановлення концентрації нітриту як носій використовували деіонізовану воду. В потік носія (2 мл/хв) вносили аликвоту зразка (100 мкл) та змішували з потоком розчину органічного реагенту (0.6 мл/хв).

Для встановлення сумарної концентрації нітрату та нітриту аликвоту зразка (10 мкл) вносили у потік носія (0.8 мл/хв), який містив буферну суміш (0.25 моль/л імідазолу, 2.5 мкл мідного купоросу) та додатково розводили потоком носія (2.0 мл/хв). Для відновлення нітратів до нітритів одержану суміш пропускали через кадмієвий редуктор (заповнений гранулятом). Подальше визначення проводили аналогічно до визначення нітриту.

Вимірювання вмісту нітрат-іону у зразках річкової води за методом прямої потенціометрії. Вихідний розчин нітрату калію концентрацією 1 М готували за точною наважкою. Шляхом послідовного розведення з нього готували розчини з вмістом нітрату 10^{-1} М, 10^{-2} М, 10^{-3} М, 10^{-4} М, 10^{-5} М та 10^{-6} М. Для отримання градувального графика до 46 мл розчину відповідної концентрації додавали 4 мл 0.23 М розчину алюмокалієвого галуна та вимірювали потенціал ІСЕ при постійному перемішуванні. Результати вимірювань лінеаризували за методом найменших квадратів.

Аналіз зразків річкової води здійснювався аналогічно до градувальних розчинів, у день відбору проб. Для кожного вимірюваного розчину проводили не менше 5 паралельних вимірювань. Пряму потенціометрію проводили з використанням виготовленого електроду.

Результати та обговорення

Властивості нітрат-селективного електроду. Селективність виготовленої нами мембрани до нітрат-аніонів зумовлена наявністю в ній сполуки, здатної обмінювати іони - тридодецилметиламоній нітрату (рис. 1). Гідрофобний катіон четвертинної амонійної солі зумовлює її міцне утримання у мембрані та, як наслідок, стабільність роботи електроду. Тому дана сполука активно використовується для виготовлення нітрат-чутливих сенсорів [25,26]; та забезпечує цілком достатню селективність визначення концентрації нітрату у низькомінералізованих зразках. Згідно до літературних даних [27], робочий діапазон рН нітратселективних електродів на основі тридодецилметиламоній нітрату досить широкий (рН 3.5-10), що дозволяє використовувати їх для аналізу питної та природної води без коригування рН.

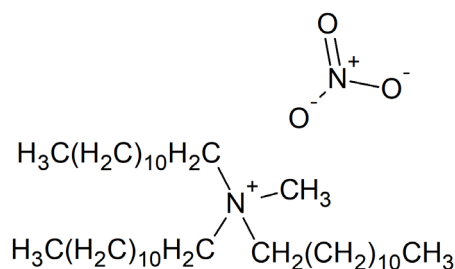


Рис. 1. Структурна формула тридодecilметиламоній нітрату.

На рис.2 наведено отриману залежність потенціалу електрода від концентрації нітрат-іонів у розчині. Лінійний діапазон електродної функції становить $10^{-5}..10^{-1}$ М, що не поступається типовим значенням для нітрат-селективних електродів промислового виробництва, а КК цієї залежності (56.25 ± 0.50 мВ) близький до теоретичного значення з рівняння Нернста при температурі вимірювання ($\sim 20^\circ\text{C}$). Виготовлені нами електроди за умови низької мінералізації води придатні для визначення нітратів на рівні 1 мг/мл, що значно нижче за ГДК нітрату у питній воді (50 мг/л).

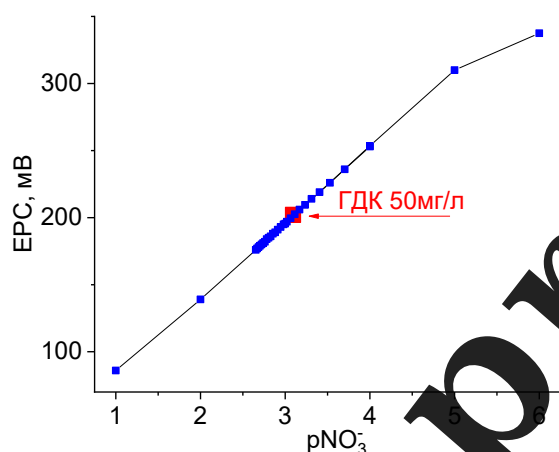


Рис.2. Залежність EPC від pNO_3 для розчинів KNO_3 у деіонізованій воді.

Логарифми коефіцієнтів селективності для отриманих електродів (табл.1), були обраховані за методом змішаних розчинів у присутності 10^{-2} М заважаючого іону (рис.3). Як видно з таблиці 1, коефіцієнти селективності виготовленого електрода близькі до відповідних коефіцієнтів для плівок на основі тридодecilметиламоній нітрату, що наведені у літературних джерелах [28, 29].

Отже, виготовлений електрод за характеристиками близький до комерційно-доступних нітрат-селективних електродів, та придатний для вимірювання концентрації нітрату у прісних водах як методом прямої потенціометрії, так і методами, що передбачають внесення стандартної добавки, за умови, якщо концентрації типових заважаючих іонів дорівнюють або незначно перевищують встановлені для них значення ГДК.

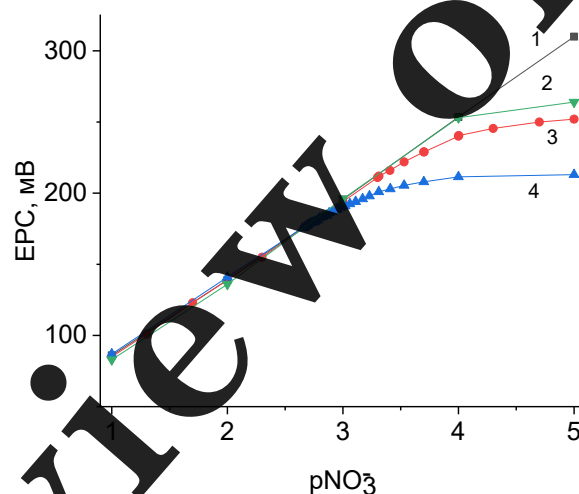


Рис.3. Залежність EPC від pNO_3 для розчинів KNO_3 у: 1. Деіонізованій воді; 2. 0.01M NaHCO_3 ; 3. 0.01M KCl ; 4. у 0.01M NaNO_2 .

Таблиця 1. Логарифми коефіцієнтів селективності для отриманих електродів.

Заважаючий аніон	$\log K_{\text{NO}_3^-, A}^{\text{Pot}}$	
	Експериментальні значення	Літературні значення
Cl^-	-1.3	-2.1
HCO_3^-	-0.7	-
NO_2^-	-3.0	-3.1
HPO_4^{2-}	-2.7	-3.4
SO_4^{2-}	-3.0	-3.2

Вимірювання концентрації нітрату за умови сталої іонної сили розчину. Відмінність у значенні іонної сили розчинів може зумовити значну похибку при визначенні нітрату методом прямої потенціометрії. До того ж, незважаючи на високу розчинність нітратів переважної більшості металів, нітрат у твердих зразках (харчові продукти, ґрунт) може знаходитися у іонно-зв'язаній формі. Тому, з метою стабілізації значення іонної сили та руйнування іонних комплексів, у переважній більшості методик визначення нітрату у досліджувані проби додають значний надлишок сульфату. На пострадянському просторі для цього

прийнято використовувати алюмокалієві галуни у вигляді 1% (ГОСТ13496.19-93, ГОСТ 26951-86, ГОСТ 34570-2019 та МВ 5048-89) та навіть 10% розчину (ГОСТ 23268.9-78) у перерахунку на кристалогідрат. Відповідно до рекомендацій Mettler Toledo та методу 9210a United States Environmental Protection Agency [22] сульфат додають у вигляді 1 мл 2 М розчину сульфату амонію на 50 мл зразку.

Обрана нами концентрація алюмокалієвого галуни (8 мл 0.23М розчину на 100 мл проби) відповідає його загальній концентрації $1.84 \cdot 10^{-2}$ М або 0.87% мас. у перерахунку на кристалогідрат, що ідентично до робочої концентрації галуни за ГОСТ13496.19-93.

Залежність ЕРС комірки від для серії розчинів із сталою іонною силою представлено на рис. 4. Аналогічно до представлених на рис. 3, ця крива складається із двох ділянок: для концентрацій нітрату більших за 10 мг/л - це Нернстівська лінійна залежність з КК 56.5 мВ/рNO₃; а для менших концентрацій спостерігається значне відхилення від лінійності, зумовлене заважаючим впливом сульфат-аніону. Отже, за умови такої концентрації фоновому електроліту вимірювання коректно проводити для розчинів, що містять 10 мг/л нітрату або більше, що відповідає 1/5 його ГДК для питної води.

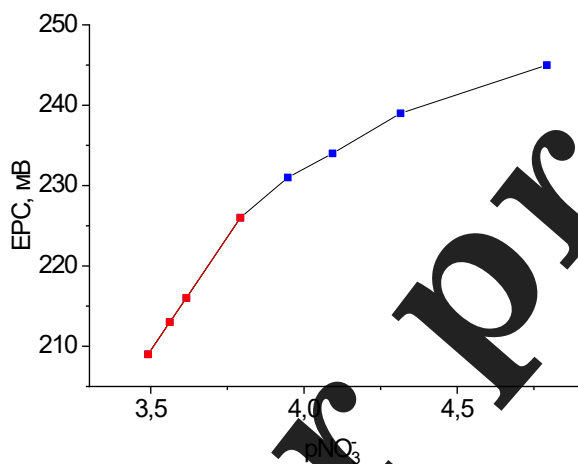


Рис. 4. Залежність ЕРС від для розчинів KNO₃ у присутності алюмокалієвого галуни.

Математичні основи модифікованого методу Грана. Можливість використання методу прямої потенціометрії для кількісного аналізу пов'язана із Нернстівською поведінкою електрохімічної комірки, що складається із індикаторного електрода та електрода порівняння. Потенціал іон-селективного електрода в такій комірці описується рівнянням (1):

$$E_s = E_0 + S \cdot \log \alpha + S \cdot \log C_x, \quad (1)$$

де E_s – вимірюваний потенціал електрода, E_0 – стандартний електродний потенціал, S – КК, α – коефіцієнт активності іону, C_x – концентрація

визначуваного іону у зразку. У загальному випадку значення E_0 , S та α можуть залежати як від загального складу аналізованого розчину, так і від властивостей та передісторії електрода. Підходи, що базуються на використанні методу внутрішнього стандарту, дозволяють створити умови, за яких значення E_0 , S та α є незмінними в ході вимірювань. Отже, результати таких вимірювань є набагато точнішими у порівнянні із підходами, що базуються на калібруванні електрода за зовнішнім стандартом. Єдиною суттєвою причиною помилок у вимірюваннях за методом внутрішнього стандарту є невизначеність величини S .

Математичний алгоритм модифікованого методу Грана дозволяє розрахувати концентрацію визначуваного іону з даних прямої потенціометрії, отриманих методом багаторазової стандартної добавки, описано у роботі Хенга Лі [19].

Згідно рівняння (1) для розчину аліквоти визначуваної речовини об'ємом V_0 , до якого додано розчин добавки об'ємом V_n та концентрацією C_s , потенціал E_n становитиме:

$$E_n = E_0 + S \cdot \log \alpha + S \cdot \log \frac{C_x V_0 + C_s V_n}{V_0 + V_n} \quad (2)$$

Віднімаючи рівняння (1) від рівняння (2) можна отримати рівняння (3), що не містить значень параметрів E_0 та α :

$$E_n - E_s = \Delta E = S \cdot \left(\log \frac{C_x V_0 + C_s V_n}{V_0 + V_n} - \log C_x \right) \quad (3)$$

Потенціювання рівняння (3) та введення заміни та дозволяє отримати рівняння (4):

$$\frac{C_s V_n}{H} = \frac{\ln 10 \cdot C_x}{L} + C_x \frac{(V_0 + V_n) 10^{\frac{\Delta E}{S}} - V_0}{H} \quad (4)$$

Вводячи у рівняння (4) заміни:

$$Y = \frac{C_s V_n}{H} \quad \text{та} \quad X = \frac{(V_0 + V_n) 10^{\frac{\Delta E}{S}} - V_0}{H}$$

та отримуємо рівняння прямої (5), у якому C_x є кутовим коефіцієнтом.

$$Y = \frac{\ln 10 \cdot C_x}{L} + C_x X \quad (5)$$

Важливою особливістю цього рівняння є можливість обрахунку X та Y безпосередньо з експериментальних даних (експериментальні значення E_n , E_s , C_s , та V_0). Одержавши залежність $Y = f(X)$ для серії добавок різного об'єму, її лінеаризують за методом найменших квадратів та розраховують шукану величину концентрації C_x .

Типовий графік $Y = f(X)$, одержаний для

модельного розчину (20 мг/л нітрату у присутності БІС) представлено на рис.5. Кутовий коефіцієнт прямої, одержаної шляхом лінеаризації залежності на рис. 5 за методом найменших квадратів, складає $3.23 \cdot 10^4$, що відповідає 20 мг/л ($3.23 \cdot 10^4$ моль/л) нітрат-іону і з високою точністю збігається з реальним значенням концентрації.

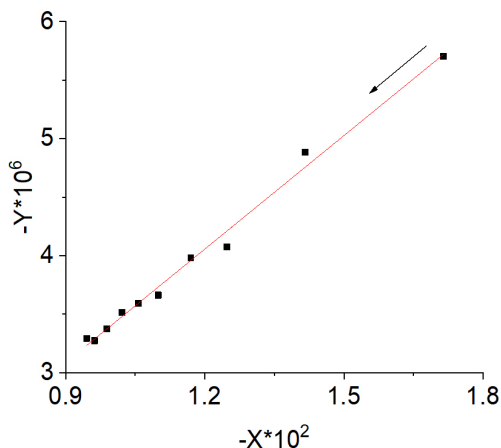


Рис. 5. Залежність $Y = f(X)$ для модельного розчину 20 мг/л KNO_3 ($V_0 = 25$ мл), до якого послідовно додавали 10 добавок ($V_n = 0.05$ мл) стандартного розчину KNO_3 ($C_s = 1$ М), розрахункове значення S складає 58.35 мВ/ pNO_3^- .

Слід звернути увагу, що послідовність експериментальних точок на рис.5 відповідає напрямку стрілки на графіку. Із зростанням об'єму доданого стандартного розчину відстань між точками на графіку суттєво зменшується через зменшення зміни потенціалів $E_n - E_{n-1}$ для кожної наступної добавки. Відхилення від лінії тренду також зазвичай зменшується з кожною наступною добавкою. Тому важливим є встановлення їх точного положення, що вимагає як точного вимірювання об'ємів добавок стандарту, так і високої точності вимірювання потенціалу.

Додатковим контролним параметром, що дозволяє оцінити, чи знаходяться виміряні потенціали і відповідні концентрації нітрату у лінійному діапазоні електродної функції, є оцінка розрахункового нахилу електродної функції. Теоретичний кутовий коефіцієнт електродної функції можна розрахувати з рівняння (5). Оскільки $(\ln 10 \cdot C_x)/L$ буде дорівнювати нульовому коефіцієнту зсуву екстрапольованої прямої $Y = f(X)$ можемо розрахувати значення L , яке в свою чергу і містить кутовий коефіцієнт електродної функції який можна розрахувати за рівнянням (6).

$$S = (L \cdot S_e)/(L + S_e) \quad (6)$$

Наприклад для модельного розчину 20 мг/л KNO_3 для якого на рис.5 наведена залежність $Y = f(X)$ теоретичний кутовий коефіцієнт складає 58.35 мВ/ pNO_3^- .

Вимірювання вмісту нітрат-іону у модельних розчинах за методом багатократної стандартної добавки. Підхід, проілюстрований вище, застосовували для вимірювання та розрахунку вмісту нітрат-іону у модельних розчинах. Оскільки математичний алгоритм обрахунку результату аналізу можна теоретично застосовувати при будь якій кількості добавок більше 2 (в межах лінійної, Нернстівської, залежності потенціал – $\log C_x$), одним з основних завдань було встановити оптимальну кількість та об'єм добавок, а також концентрацію розчину стандарту.

Випробувавши кілька концентрацій стандарту було встановлено, що використання стандарту з малою концентрацією нітрату ($C_s = 0.1$ М) не дозволяє проводити вимірювання, ймовірно через вплив фактору розведення вимірювального розчину і порівняно малу зміну потенціалу електрода. При лінійній екстраполяції $Y = f(X)$ результат вимірювання нітрату був незадовільним, а коефіцієнт кореляції Пірсона низьким. Натомість при використанні стандартного розчину високої концентрації ($C_s = 1$ М) нітрат-іону були отримані придатні для обрахунку залежності $Y = f(X)$. Тому для подальших вимірювань використовували такий стандартний розчин.

Були випробувані три різні об'єми добавок стандартного розчину: 0.1 мл, 0.05 мл та 0.02 мл. В усіх випадках загальний доданий об'єм розчину стандарту був близький (0.6-0.5 мл). На рис.6 наведено діаграму залежності відносної похибки разового вимірювання від кількості добавок для трьох різних об'ємів добавок.

Можна побачити, що для об'єму добавки 0.1 мл похибка стабільно велика, а для об'ємів 0.05 мл та 0.02 мл похибка суттєво зменшується за зростанням кількості добавок.

Причинами цього є відмінні похибки разового вимірювання об'єму добавки та відмінна накопичувальна похибка загального доданого об'єму добавки для кожного з апробованих випадків.

Тому подальші вимірювання вмісту нітрату у модельних розчинах проводились з об'ємом разової добавки 0.05 мл та загальним об'ємом добавок 0.5 мл, що відповідає 10-ти добавкам. У Таблиці 2 наведено деякі результати вимірювань модельних розчинів та їх статистичні характеристики, де $C(\text{NO}_3^-)$ - очікувана концентрація нітрату у мг/л, $\bar{C}$ - середнє значення для серії з п'яти паралельних вимірювань аліквот відповідного розчину, S – середньоквадратичне відхилення, V – коефіцієнт варіації, S_x – середньоквадратичне відхилення середнього арифметичного, μ - довірчий інтервал, $D_{\text{відносна}}$ – відносна похибка проведеного вимірювання.

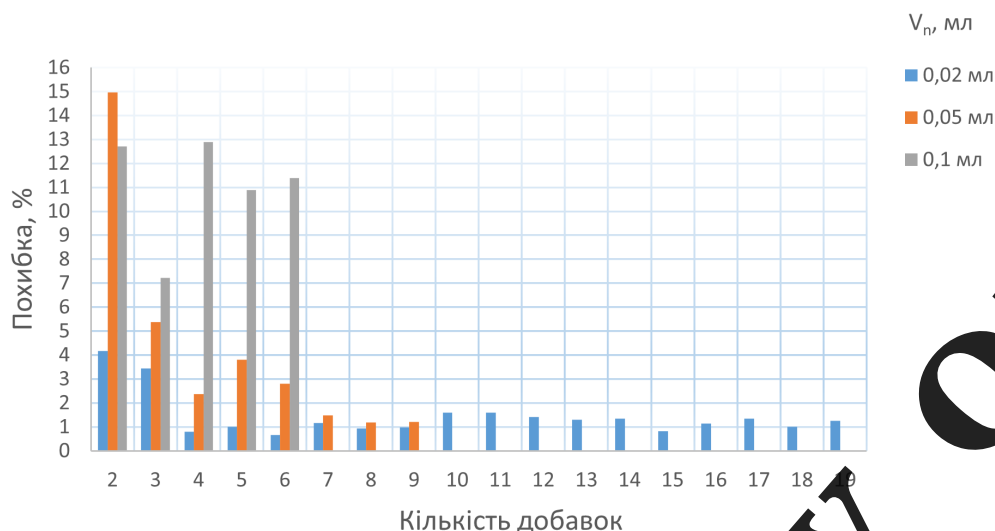


Рис. 6. Діаграма залежності середньої відносної похибки від об'єму та кількості разових добавок.

Таблиця 2. Результати вимірювань та деякі статистичні параметри для модельних розчинів нітрат-іону відомої концентрації, $n=5$, $r=0.95$.

$C(NO_3^-)$, мг/л	$\bar{X}$, мг/л	S , мг/л	V , %	S_x , мг/л	μ , мг/л	$3 \cdot S$, мг/л	D відносна, %
0	8.0	0.21	2.6	0.093	0.34	0.63	-
1	8.1	0.24	2.9	0.11	0.38	0.71	-
3	8.3	0.18	2.1	0.080	0.29	0.54	-
5	8.4	0.17	2.0	0.075	0.27	0.50	-
7	8.1	0.11	1.4	0.051	0.18	0.34	-
10	9.8	0.17	1.8	0.077	0.27	0.51	2.1
15	15.2	0.16	1.1	0.074	0.26	0.49	1.2
17	16.6	0.46	2.8	0.21	0.74	1.4	2.1
20	20.3	0.18	0.90	0.082	0.29	0.55	1.4
50	51.0	0.74	1.5	0.33	1.2	2.2	2.0
100	102	1.2	1.2	0.53	1.9	3.5	2.1

За низьких концентрацій нітрату можемо бачити значне завищення фінального результату розрахунку. В цьому випадку значення E_s визначається впливом сульфату, присутнього у розчині ЕРС. За концентрації нітрату близько 10 мг/л вплив нітрату на значення E_s переважає вплив сульфату і стає можливим проведення вимірювання така поведінка повністю відповідає встановленому коефіцієнту селективності та експериментальним даним наведеним на рис. 4.

Для оцінки нижньої межі вимірювань результати вимірювання розчинів з вмістом нітрату 1-7 мг/л було прийнято за значення рівня фоновому сигналу, та застосувавши відомий підхід $3 \cdot \sigma$, припустити, що межа кількісного визначення лежить в межах 9-10 мг/л нітрат іону.

Таким чином можна стверджувати про те, що

проілюстрований підхід можна застосовувати для встановлення концентрацій нітрат-іону більше 10 мг/л, а також успішно встановлювати вміст нітрату на рівні ГДК та 2·ГДК.

В цілому розроблена процедура за технікою виконання подібна до класичного потенціометричного титрування: стандартний розчин KNO_3 додають маленькими порціями і реєструють значення доданого об'єму стандартного розчину та ЕРС після встановлення рівноваги. Проте, якщо для кривої титрування будь яка математична обробка має на меті встановлення точки еквівалентності, то в підході, що демонструється розрахунок концентрації аналіту проводиться за коефіцієнтом нахилу прямої, одержаної в ході математичної обробки первинних даних (концентрації стандартного розчину, об'єму аліквоти, об'ємів добавок та зміни

ЕРС комірки).

Додатково підвищити точність визначення C_x можливо, використовуючи наступні підходи:

- Додаткова оптимізація параметрів аналізу (C_s , V_n , кількість точок);
- Проведення статистичної оцінки координат кожної розрахованої точки та відкидання грубих похибок, що доцільно робити у разі достатньої кількості (> 5) експериментальних значень;
- Збільшення кількості паралельних вимірювань.

Вимірювання вмісту нітрату у зразках річкової води. Придатність запропонованого підходу для застосування у реальних умовах було перевірено шляхом аналізу вмісту нітрату у двох зразках річкової води (Франція). Аналіз проводили для свіжовідібраних проб без додаткової пробопідготовки, для кожної проби проводили по п'ять паралельних вимірювань (рис.7). Одержані результати концентрації нітрат іонів порівняно з відповідними даними за спектрофотометричною методикою (табл.3).

Встановлений вміст нітриту у зразках річкової води виявився нижчим за межу кількісного визначення використаного спектрофотометричного методу (< 0.01 мг/л). Враховуючи коефіцієнт селективності (Табл.1), такий вміст нітриту не заважатиме визначенню нітратів потенціометричним методом.

Можна бачити, що для обох зразків значення концентрації нітрату, визначені потенціометричним методом, з застосуванням вищеописаного підходу, у межах довірчого інтервалу збігаються із

значеннями, отриманими референтним методом. Розкид значень, отриманих для зразку з р. Рона, пов'язаний виключно з точністю вимірювання потенціалу та об'ємів в ході експерименту. Для зразку з р. Сона розкид дещо більший, що може бути викликано більшою концентрацією заважаючих домішок у зразку. Так, при додаванні до цього розчину галуни спостерігалось помітне помутніння, яке могло бути пов'язано з коагуляцією органічних домішок, осадженням CaSO_4 або іншими причинами. Тим не менше, точність визначення концентрації нітрату у зразку з р. Сона є цілком достатньою для практичного застосування даного методу.

Порівнюючи наведені у Таблиці 3 результати, отримані різними методами, видно, що запропонований підхід не поступається прямій потенціометрії та може застосовуватись для вимірювання вмісту нітрату у зразках природної води. Проте разове вимірювання з використанням описаного підходу швидше та простіше, а також може бути реалізоване у автоматичному режимі та не вимагає щоденного калібрування.

Для оцінки коректності отриманих даних додатково було розраховано теоретичний нахил електродної функції з урахуванням отриманих потенціалів та виміряної концентрації нітрату. Для зразків річкової води середнє значення теоретично розрахованого коефіцієнту нахилу електродної функції становили 57.0 мВ/рNO_3^- для зразка з р. Сона та 56.8 мВ/рNO_3^- для зразка з р. Рона, що корелює з кутовим коефіцієнтом градуального графіка виготовленого електроду 56.5 мВ/рNO_3^- у

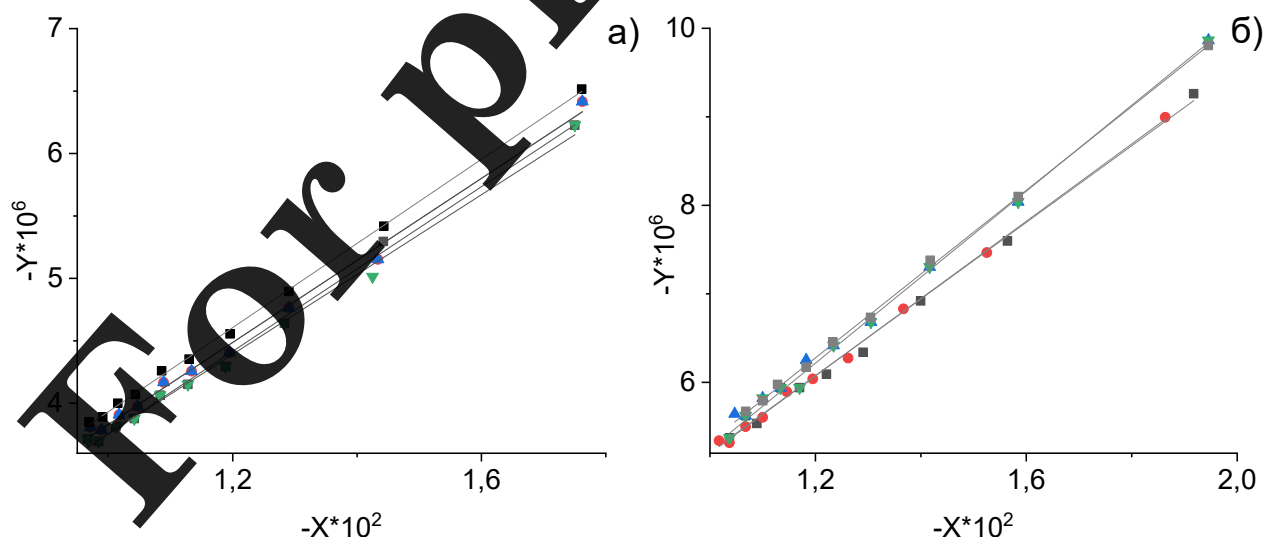


Рис. 7. Залежності $Y = f(X)$ для зразків природної річкової води ($V_0 = 25$ мл), до яких послідовно додавали по 10 добавок ($V_n = 0.05$ мл) стандартного розчину KNO_3 ($C_s = 1 \text{ M}$). Зразки відібрано з річки Сона (а) та Рона (б).

Таблиця 3. Концентрації нітрат-іонів у річковій воді визначені методом багатократної стандартної добавки, референтною методикою відповідно до EN ISO 13395 та методом прямої потенціометрії.

Зразок	Встановлена концентрація нітрату, мг/л		
	Метод багатократної добавки n=5, p=0.95	Референтний метод n=5, p=0.95	Пряма потенціометрія n=6, p=0.95
р. Рона, Франція	21±1	21.2±0.1	20.5±0.5
р. Сона, Франція	29±2	30.4±0.1	28.1±0.6

присутності БІС.

Висновки

Виготовлено іон-селективний електрод з полімерною мембраною на основі пластифікованого тритолілфосфатом ПВХ з тридодецилметиламоній нітратом. Діапазон лінійності та коефіцієнти селективності до типових заважаючих іонів є співставними з комерційними аналогами та достатніми для прямого потенціометричного

визначення нітрат-іону у питних та прісних природних водах. Застосування модифікованого методу Грана для обробки даних прямої потенціометрії, отриманих методом багатократної стандартної добавки, дозволяє спростити та пришвидшити аналіз за рахунок зменшення кількості необхідних маніпуляцій, зберігаючи при цьому високу точність аналізу. Була показана можливість проведення кількісних визначень нітрату у природних водах низької мінералізації на

Література

1. De Roo H.C. Nitrate fluctuation in ground-water as influenced by use of fertilizer. *Bulletine Connecticut Agr. Exp. Station*, **1980**, 779, 1-13.
2. Klochenko P.D. Metabolizm azotu u prismo vodnih vodoroslej ta jogo rol' u formuvannih ugrupovan' ta jakosti vodi (Avtoreferat dysertacii' dlya n.) *NAN Ukraïny, In-t gidrobiologii*, Kyiv, **2002**, 38 s.
3. Tilak K. S.; Veeraiah K.; Milton Prem Raju J. Effects of ammonia, nitrite and nitrate on hemoglobin content and oxygen consumption of freshwater fish, *Cyprinus Carpio* (linnaeus). *J. Environ. Biol.* **2007**, 28 (1), 45–47.
4. McGurk M. D.; Landry F.; Tang A. Acute and chronic toxicity of nitrate to early life stages of lake trout (*Salvelinus Namaycush*) and lake whitefish (*Coregonus Clupeaformis*). *Environ. Toxicol. Chem.* **2006**, 25 (8), 2187–2196, <https://doi.org/10.1897/05-270r.1>
5. Camargo J. A.; Ward J. V. Short-term toxicity of sodium nitrate (NaNO₃) to non-target freshwater invertebrates. *Chemosphere* **1992**, 24 (1), 23–28. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(92\)90563-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(92)90563-7)
6. Camargo J. A.; Ward J. V. Nitrate (NO₃N) toxicity to aquatic life: a proposal of safe concentrations for two species of nearctic freshwater invertebrates. *Chemosphere* **1995**, 31 (5), 3211–3216. <https://doi.org/10.1016/0045-6535%2895%2900182-8>
7. Fraser, P. Health aspects of nitrate in drinking water. *Stud. Environ. Sci.* **1981**, 12 (C), 103–116. [https://doi.org/10.1016/s0048-9697\(81\)80053-8](https://doi.org/10.1016/s0048-9697(81)80053-8)
8. Oakes D. Nitrate in Water; *Woodhead Publishing Limited*, **1996**.
9. Johnson K. S.; Coletti L. J. In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the

- ocean. *Deep. Res. Part I Oceanogr. Res. Pap.* **2002**, 49 (7), 1291–1305. [https://doi.org/10.1016/S0967-0637\(02\)00020-1](https://doi.org/10.1016/S0967-0637(02)00020-1)
10. Moo Y. C.; Matjafri M. Z.; Lim H. S. New development of optical fibre sensor for determination of nitrate and nitrite in water. *Optik (Stuttg.)* **2016**, 127 (3), 1312–1319. <https://doi.org/10.1016/j.jleo.2015.09.072>
11. Liteanu C.; Stefaniga E.; Hoptrean E. Nitrate-selective liquid membrane electrodes. *Analytical Chem. Review* **1981**, 5(3), 159–184. <https://doi.org/10.1515/REVAC.1981.5.3-4.159>
12. Thompson M.; Ellison S. L. R. A review of interference effects and their correction in chemical analysis with special reference to uncertainty. *Accredit. Qual. Assur.* **2005**, 10 (3), 82–97. <https://doi.org/10.1007/s00769-004-0871-5>
13. Gran G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst*, **1952**, 77, 661-671. <https://doi.org/10.1039/AN9527700661>
14. Vesely J. Analysis with ion-selective electrodes, *Halsted Press*, New York. **1978**.
15. Gran G.; Johansson A. Automatic titration by stepwise addition of equal volumes of titrant. Part VII. *Analyst*, **1981**, 106(231), 1109-1118. <https://doi.org/10.1039/AN9810601109>
16. Bader M. A systematic approach to standard addition methods in instrumental analysis. *Journal of Chemical Education*, **1980**, 57(10), 703-713. <https://doi.org/10.1021/ed057p703>
17. Ilcheva L.; Polianova M.; Dalukov J. Ion-Selective determination of total metal ion concentration in an excess of complexing ligand using the standard additions method. *Analyst*, **1985**, 110 (4), 359–363. <https://doi.org/10.1039/AN9851000359>

18. Budnikov G.K.; Majstrenko V. N.; Vjaselev M. R. *Osnovy sovremennogo jelektrohimicheskogo analiza*. M.: Mir; Binom LZ, **2003**. — 592 s.
19. Li H. Improvement of Gran's plot method in standard addition and subtraction methods by a new plot method. *Anal. Lett.* **1991**, 24 (3), 473–483. <https://doi.org/10.1080/00032719108052919>
20. Michałowski T.; Pilarski B.; Ponikvar-Svet M. New methods applicable for calibration of indicator electrodes. *Talanta*, **2011**, 83 (5), 1530–1537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.067>
21. Craggs A.; Moody G.J.; Thomas J. D. PVC matrix membrane ion-selective electrodes: construction and laboratory experiments. *J. Chem. Educ.* **1974**, 51 (8), 541–544. <https://doi.org/10.1021/ed051p541>
22. Method 9210A. Potentiometric determination of nitrate in aqueous samples with ion-selective electrode, *United States Environmental Protection Agency* **2007**.
23. Umwzawa Y. Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes (Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*, **2000**, 72(10), 1851–2082. <https://doi.org/10.1351/pac200072101851>
24. ISO 13395:1996 Water quality — Determination of nitrite nitrogen and nitrate nitrogen and the sum of both by flow analysis (CFA and FIA) and spectrometric detection, <https://www.iso.org/standard/21870.html>
25. Miller A.J.; Zhen R. G. Measurement of intracellular nitrate concentrations in Chara using nitrate-selective microelectrodes. *Planta*, **1991**, 184 (1), 47–52. <https://doi.org/10.1007/BF00208235>
26. Zhen R.; Koyro H.; Leigh R. A. Compartmental nitrate concentrations in barley root cells measured with nitrate-selective microelectrodes and by single-cell sap sampling. **1991**, 356–361. <https://doi.org/10.1007/BF00201056>
27. Zhen, R. G.; Smith, S. J.; Miller, A. J. A Comparison of Nitrate-Selective Microelectrodes Made with Different Nitrate Sensors and the Measurement of Intracellular Nitrate Activities in Cells of Excised Barley Roots. *J. Exp. Bot.* **1992**, 43 (2), 131–138. <https://doi.org/10.1093/jxb/43.2.131>.
28. Wegmann D.; Weiss H.; Ammann D.; Morf W.E. Anion-selective liquid membrane electrodes based on lipophilic quaternary ammonium compounds. *Microchim. Acta* **1984**, III, 1-16. <https://doi.org/10.1007/BF01204153>
29. Wakida S. Durable poly(vinyl chloride) matrix ion-selective field effect transistors for nitrate ions. *Bunseki Kagaku* **1989**, 38, 510-514. https://doi.org/10.2116/bunsekikagaku.38.10_510