

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В ЧАЕ МЕТОДОМ ИОННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКИМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ

Лыжова А.И., Юсенко Е. В., Полынцева Е.А.

научный руководитель канд. хим. наук Калякина О.П.

Сибирский федеральный университет

Проведено определение оксалат-ионов в присутствии некоторых неорганических анионов в чае методом двухколоночной ионной хроматографии на высокоэффективном жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu) с кондуктометрическим детектором.

Щавелевая кислота содержится во многих продуктах и напитках, таких как щавель, шпинат, темный шоколад и др. Среди напитков со значительным количеством оксалатов выделяют чай, который по потреблению является вторым напитком в мире после воды. Роль щавелевой кислоты в организме человека весьма значительна, поскольку ее соединения являются ответственными за стабильность биологических мембран, но ее избыток образует нерастворимые соли кальция и магния, формирующие почечные камни. Поэтому целью работы была разработка методики для определения щавелевой кислоты в объектах сложного состава, в частности, в чае методом ионной хроматографии.

Экспериментальная часть

В работе использовали высокоэффективный жидкостной хроматограф LC-20 Prominence (Shimadzu) с кондуктометрическим детектором. Изучена возможность применения для идентификации оксалатов двух хроматографических колонок: 120x5 мм КанК-Аст-14 мкм (элюент: 1,9 мМ Na₂CO₃+2,4 мМ NaHCO₃, скорость потока элюента 1,5 мл/мин) и 250x4 мм Shodex IC SI-90 4E-9 мкм (элюент: 1,8 мМ Na₂CO₃+1,7 мМ NaHCO₃, скорость подачи 1,0 мл/мин). В обеих системах применяли подавительную колонку: 200x6 мм СПС-SAC – 50 мкм, температура термостата 33 °С, объем вводимой пробы 20 мкл. Управление прибором и обработку хроматограмм осуществляли с помощью программы LCsolution на персональном компьютере.

Модельные растворы смеси анионов, содержащие фторид-, хлорид-, фосфат-, нитрат- и сульфат-ионы, готовили из ГСО, внося соответствующие аликвоты растворов в мерные колбы и доводя до метки деионизованной водой. Раствор оксалат-ионов с концентрацией 1 г/л готовили путем растворения точной навески щавелевой кислоты (Sigma-Aldrich) в деионизованной воде. Градуировочные растворы (0,01-20 мг/л) делали последовательным разбавлением модельных растворов непосредственно перед анализом.

Образцы чая различных марок и производителей заваривали по ISO 3103. Для этого брали 2 г сухого чая и 100 мл деионизованной воды температурой 100 °С, выдерживали 6 мин. После чего декантировали, фильтровали от механических примесей, разбавляли в 10 раз и подвергали хроматографическому анализу.

Результаты и их обсуждение

В работе использовали две хроматографические колонки, отличающиеся природой сорбента и представляющие собой центрально-привитой ионит (ЦПИ) в случае КанК-Аст и поверхностно-привитой ионит (ППИ) в случае Shodex IC SI-90. Предварительные эксперименты на ЦПИ показали, что время удерживания оксалат-ионов на нем составило 13,73±0,01 мин и их определению мешают сульфат-ионы (t_R=12,20±0,04 мин) даже при эквимольных соотношениях, разрешение пиков составило R_s=0,91. Исследования по улучшению степени разделения (изменение скорости элюирования, состава элюента) не дали удовлетворительных результатов (рисунок 1а). Количественно определять оксалаты

в данных условиях нецелесообразно. Исследовали применение хроматографической системы на основе ППИ для определения оксалатов и установили, что данный сорбент позволяет добиться удовлетворительного разделения сульфат- и оксалат-ионов даже при 20-ти кратном избытке сульфат-ионов (рисунок 1б, таблица 1).

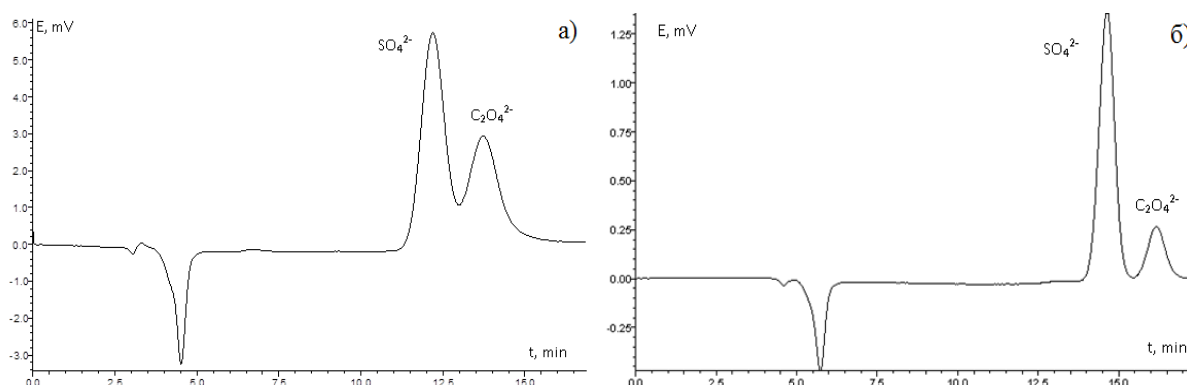


Рисунок 1. Хроматограммы модельных растворов сульфат- и оксалат-ионов а) с использованием ЦПИ ($C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 1/1$); б) с использованием ППИ ($C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 5/1$)

Таблица 1. Изучение мешающего влияния сульфат-ионов на определение оксалатов

Определяемый ион	Время удерживания t_R , мин	Ширина пика у основания W_b , мин	Степень разрешения R_s	Определяемый ион	Время удерживания t_R , мин	Ширина пика у основания W_b , мин	Степень разрешения R_s
$C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 1/1$				$C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 20/1$			
SO_4^{2-}	14,26	0,86	1,64	SO_4^{2-}	14,50	0,90	1,58
$C_2O_4^{2-}$	15,76	0,97		$C_2O_4^{2-}$	15,98	0,99	
$C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 2/1$				$C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 30/1$			
SO_4^{2-}	14,24	0,88	1,61	SO_4^{2-}	14,37	0,99	1,13
$C_2O_4^{2-}$	15,71	0,95		$C_2O_4^{2-}$	15,82	1,60	
$C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 5/1$				$C_{SO_4^{2-}} / C_{C_2O_4^{2-}} = 50/1$			
SO_4^{2-}	14,40	0,93	1,59	SO_4^{2-}	14,42	0,87	1,01
$C_2O_4^{2-}$	15,92	0,99		$C_2O_4^{2-}$	15,86	1,99	

Выборочные метрологические характеристики методики определения оксалат-ионов с использованием ППИ представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики методики определения оксалат-ионов с использованием ППИ ($n=3$; $p=0,95$)

Время миграции t_R , мин	Уравнение градуировочного графика	r	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
15,83±0,01	$S=0,0002 \cdot S + 0,0419$	0,9998	0,06-20	0,03

Разработанная методика апробирована при анализе черного и зеленого крупнолистового чая различных марок и производителей.

На рисунке 2 представлены хроматограммы черного и зеленого чая "Indu". Компоненты идентифицировали по их временам удерживания, сравнивая хроматограмму образца и модельного раствора.

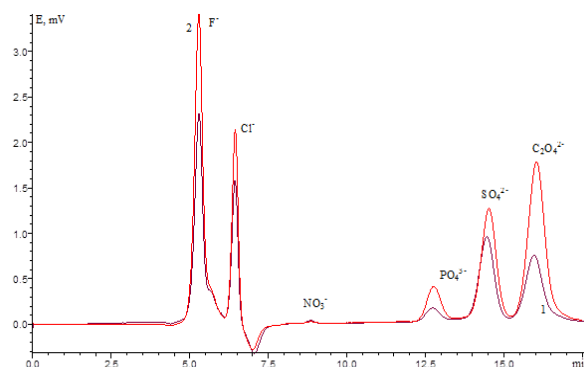


Рисунок 2. Хроматограммы образцов зеленого (1) и черного (2) чая «Indu». Разделяющая колонка Shodex IC SI-90 (250×4 мм). Элюент: 1,8 мМ Na₂CO₃ + 1,7 мМ NaHCO₃, скорость подачи элюента 1,0 мл/мин

В результате исследования в пробах чая помимо оксалат-ионов были идентифицированы фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат-, сульфат-ионы. Присутствие в образцах чая нитрат-, фосфат-, сульфат-ионов может быть объяснено использованием различных удобрений и пестицидов при выращивании растения, последние из которых в больших содержаниях вредны для человека. Результаты анализа образцов чая представлены в таблице 3.

Таблица 3. Результаты анализа образцов чая (n=3; p=0,95)

Название чая	Категория чая	C±ΔC, мг/л				
		Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
Rowford	Черный	45±2	1,48±0,04	38±2	42±2	89±4
	Зеленый	28±1	0,95±0,03	25±1	46±2	53±2
Riston	Черный	31±1	< ПО	42±2	42±2	99±5
	Зеленый	20±1	1,11±0,03	35±1	39±2	84±4
Ahmad	Черный	23±1	< ПО	24±1	21±1	63±3
	Зеленый	14,5±0,7	0,24±0,01	6,7±0,3	22±1	34±2
Принцесса Нури	Черный	30±1	0,85±0,02	45±2	46±2	98±5
Принцесса Ява	Зеленый	28±1	1,37±0,04	28±1	60±3	66±3
Tess	Черный	35±1	0,34±0,01	41±2	43±2	113±5
	Зеленый	26±1	0,44±0,01	18,9±0,9	44±2	43±2
Indu	Черный	29±1	0,35±0,01	38±2	48±2	114±5
	Зеленый	21±1	0,72±0,02	14,8±0,7	37±2	50±2
Curtis	Черный	26±1	< ПО	50±2	55±2	116±5
	Зеленый	15,6±0,8	0,56±0,02	17,9±0,9	469±23	16,7±0,8
Da Hong Pao	Черный	35±1	0,51±0,02	25±1	37±2	64±3
Tie Guan Yin	Зеленый	16,5±0,8	0,25±0,01	9,5±0,5	28±1	21±1

Согласно литературным данным отличие черного чая от зеленого заключается в наличии стадии окисления, на которой компонентный состав чайного листа претерпевает значительные изменения. Зеленый чай не подвергается окислительным процессам, что объясняет в нем значительно более низкую концентрацию оксалатов, чем в черном чае.

Правильность и воспроизводимость результатов проверены методом «введено-найдено» (таблица 4).

Таблица 4. Результаты определения оксалат-ионов методом ионной хроматографии (n=3; p=0,95)

Концентрация в пробе чая, мг/л	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S _r
113±5	5	118±6	0,03
	10	123±6	0,03
	20	133±7	0,04

Выводы

1. Разработана селективная методика количественного определения щавелевой кислоты в чае методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием.
2. Данная методика позволяет одновременно с оксалатами определять хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионы.
3. Предел обнаружения разработанной методики определения щавелевой кислоты – 0,03 мг/л, диапазон определяемых содержаний - 0,06-20 мг/л.
4. Методика может быть использована для анализа объектов сложного состава - пищевых продуктов.