

Determination of the Content of Sulfate Ions in Drinking and Mineral Waters and Oxalate Ions in Tea with Direct Potentiometry Method

E.M. Rakhman'ko¹, Yu.V. Matveichuk^{2*}

¹ Belarussian State University, Leningradskay, 14, 220030, Minsk, Belarus;

² Mogilev State University of Food Technologies, Shmidta, 3, 2120127, Mogilev, Belarus;

*e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Received: January 20, 2015; Accepted: June 8, 2015

The analytical methods for determining oxalate and sulfate ions in tea, mineral and drinking waters, respectively, with direct potentiometry in a variant of the calibration curve using film oxalate and sulfate-selective electrodes based on the higher of quaternary ammonium salts, which membrane plasticized with 1-bromonaphthalene, were developed. To increase the affinity of the hydrophilic SO_4^{2-} and $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions to the hydrophobic phase of the membrane and to increase of the electrode selectivity to basic ion ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ and SO_4^{2-}) was injected into the neutral carrier membranes - heptyl ester n-trifluoroacetylbenzoic acid. The relative deviation S_r results of detection sulfate ions in drinking and mineral waters is 4-9%, the oxalate ions in tea is not more than 7% and is not more than 5% (as determined by the method of additives). Gravimetric determination of sulphate ions as the reference methods of analysis was used. Accuracy and reproducibility of results of $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ions determination were tested with additive method with followed diluting.

Keywords: ion-selective electrode, direct potentiometry, oxalate ions, sulfate ions, quaternary ammonium salts

Определение содержания сульфат-ионов в питьевой и минеральных водах и оксалат-ионов в чае методом прямой потенциометрии

Е.М. Рахманько¹, Ю.В. Матвейчук^{2*}

¹ Белорусский государственный университет, ул. Ленинградская, 14, 220030, Минск, Беларусь

² Могилевский государственный университет продовольствия, пр-кт Шмидта, 3, 212027, Могилев, Беларусь;

*e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Получена: 20 января 2015 г; Принята в печать: 8 января 2015

Разработаны аналитические методики определения оксалат- и сульфат-ионов в чае, минеральной и питьевых водах, соответственно, методом прямой потенциометрии в варианте градуировочной кривой с использованием пленочных оксалат- и сульфат-селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей, мембраны которых пластифицированы 1-бромнафталином. Для увеличения сродства гидрофильных ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-} к гидрофобной фазе мембраны и селективности электродов к основным ионам ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и SO_4^{2-}) в состав мембран вводили нейтральный переносчик – гептиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты. Относительное стандартное отклонение S_r результатов определения сульфат-ионов в минеральной и питьевой водах составляет 4–9%, оксалат-ионов в чае не превышает 7% и не превышает 5% (при определении по методу добавок). В качестве референтных методов анализа использовали гравиметрическое определение сульфат-ионов. Правильность и воспроизводимость результатов определения $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ проверяли методом добавок с последующим разбавлением.

Ключевые слова: ионоселективный электрод, прямая потенциометрия, оксалат-ионы, сульфат-ионы, четвертичные аммониевые соли

Щавелевая кислота и ее соли содержатся во многих продуктах питания, таких как петрушка, свекла, шпинат, ревень, кофе, чай, шоколад и др. [1-3]. Нерастворимые оксалаты кальция и магния способны накапливаться в виде камней в мочевом

пузыре и почках, оказывая неблагоприятное влияние на сердечно-сосудистую систему и приводя к различным патологиям [1]. Вместе с тем, оксалаты играют важную роль в организме человека, отвечая за стабильность биологических

мембран.

Сульфат-ионы – это одни из самых распространенных ионов, содержащиеся в минеральной, водопроводной, морской, питьевой водах, атмосферных осадках и др. [4]. Сульфаты в большом количестве содержатся во внутриклеточном пространстве, входят в состав многих биологически активных веществ и необходимы для обезвреживания токсических соединений в печени.

В настоящее время для определения оксалат-ионов применяют такие методы как титрование, УФ-спектрофотометрия, капиллярный электрофорез, хемилюминесценция, высокоэффективная жидкостная (ВЭЖХ), газовая хроматография (ГХ), ионная хроматография с кондуктометрическим или УФ-спектрофотометрическим детектированием, жидкостная хроматография с флуоресцирующим детектированием. Анализ методом ГХ требует сложной и длительной пробоподготовки с предварительной дериватизацией. В методе ВЭЖХ со спектрофотометрическим детектированием определять щавелевую кислоту нерационально, так как она не имеет четкого максимума поглощения и ее спектр схож со спектром воды [1, 5–8].

Для определения сульфат-ионов используют гравиметрию, методы ионной и электрофоретической хроматографии, турбидиметрию [9, 10]. Наиболее широкое применение в определении $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} находит ионная хроматография [6, 7, 10, 11]. Однако, большинство из перечисленных выше методов определения $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} требует наличия достаточно дорогостоящих приборов и расходных материалов. В связи с этим актуальной является разработка экспрессных и простых в аппаратурном оформлении методик определения $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} . Перспективной в этом плане выглядит потенциометрия с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ). рН-Метр-иономер можно отнести к широко распространенным лабораторным приборам, который к тому же выпускается в Республике Беларусь на «Гомельском заводе измерительных приборов».

Разработка новых ионоселективных электродов (ИСЭ) и совершенствование ранее созданных ИСЭ на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), синтез новых ЧАС являются одними из самых приоритетных направлений научной деятельности сотрудников кафедры аналитической химии Белгосуниверситета (Минск) на протяжении многих десятков лет.

Известные ИСЭ, зачастую, апробируются в анализе модельных водных растворов. Так, в [12, 13] предлагается использовать ИСЭ на основе комплекса Ni(II) с N.N'-бис(салицилиден)-2,2-диметилпропан-1,3-диамином [12] и на основе комплекса Cu(II) с азомacroциклическим лигандом [13] для определения $C_2O_4^{2-}$ в модельных растворах.

Описание референтных методов определения $C_2O_4^{2-}$ также не приводится. Зачастую, определение SO_4^{2-} предлагается проводить методом потенциометрического титрования, что предполагает работу с более концентрированными по SO_4^{2-} -ионам растворами или проведение предварительного концентрирования.

Определение сульфат-ионов электродом [14] проводится методом осадительного (титрант 0.01 моль/л $BaCl_2$) потенциометрического титрования. Стандартное отклонение результатов определений составляет 0.6–0.7%. Однако, определяемая концентрация SO_4^{2-} находилась на достаточно высоком уровне – 0.01 моль/л.

Сульфат-селективный электрод [15] использовали для определения SO_4^{2-} в кристаллических веществах, таких как сульфат солбутамола и парамомидина методом потенциометрического титрования раствором $BaCl_2$. В качестве референтного использовали гравиметрическое определение SO_4^{2-} .

Электрод [16] использовали в анализе реального объекта – минеральных вод различных торговых марок методом прямой потенциометрии в варианте градуировочного графика. В работе не использовали референтных методов определения SO_4^{2-} . Полученные данные по содержанию сульфат-ионов сравнивали только с информацией, приведенной на этикетках минеральных вод.

Целью настоящей работы являлась разработка аналитических методик определения оксалат- и сульфат-ионов методом прямой потенциометрии с использованием пленочных $C_2O_4^{2-}$ - и SO_4^{2-} -ИСЭ на основе ЧАС, определение их метрологических характеристик и апробация на образцах черного и зеленого непакетированного чая, питьевой и минеральных вод. Полученные в работе результаты сравнивали с результатами референтного метода (гравиметрии), с информацией, приведенной на этикетках. Правильность и воспроизводимость результатов определения $C_2O_4^{2-}$ проверяли методом добавок.

Материалы и методики исследований

Реагенты: поливинилхлорид (ПВХ, Fluka), све-жеперегнаный тетрагидрофуран (ТГФ, ч.д.а.), пластификаторы: дидецилфталат (ч.д.а.), о-нитро-фенилдециловый эфир (ч.д.а.), 1-бромнафталин (рис.1) (ч.д.а.), дибутилфталат (Sigma-Aldrich), HCl х.ч., $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ч.д.а., $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ ч.д.а., $NaNO_3$ х.ч., K_2SO_4 х.ч., $NaClO_4$ х.ч., $NaSCN$ ч.д.а. $Na_2C_2O_4$ фиксанал, NaCl х.ч., H_3PO_4 ч.д.а., гептиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты (ГЭТФАБК, нейтральный переносчик, рис.1), анионообменники (ЧАС) в бромидной форме: тринилоктадециламмоний (ТНОДА), 3.4.5-трисдодецилоксибензилтриоктадециламмоний (ТОД), 3.4.5-трисдодецилоксибензил-триметиламмоний (ТМ, рис. 1), 3.4.5-трисдо-

децилоксибензилтриэтиламмоний (ТЭ), 3.4.5-трисдодецилоксибензилтрибутиламмоний (ТБ), 4(3.4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмоний (ДЦФБТМ, рис. 1).

ЧАС и ГЭТФАБК синтезировали на кафедрах аналитической и органической химии Белгосуниверситета, опираясь на методики [17].

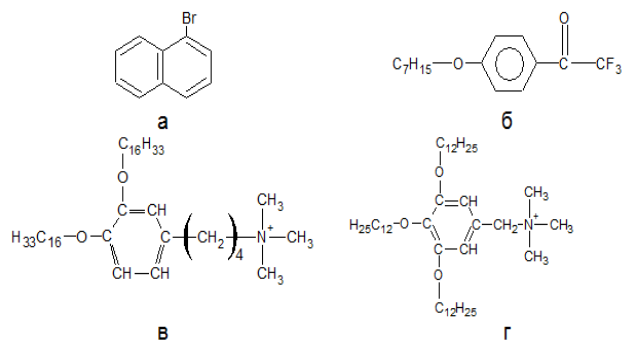


Рис.1. Формулы некоторых используемых веществ: а – 1-БН, б – ГЭТФАБК, в – катион ДЦФБТМ, г – катион ТМ.

Мембраны изготавливали согласно методике [18]: в промытом 0.1 моль/л раствором HCl стеклянном бюксе в течение 10 мин перемешивали ЧАС (5% масс.), ПВХ (33% масс.), пластификатор (42% масс.), нейтральный переносчик (20% масс.). К смеси прибавляли свежеперегранный ТГФ и перемешивали на магнитной мешалке еще в течение 2 ч. После этого раствор выливали на гладкую стеклянную пластинку, на которую для предотвращения растекания раствора ставили тефлоновые круглые цилиндры высотой около 2 см и диаметром 4–4.5 см. Пластинку, прикрытую листом фильтровальной бумаги, оставляли в вытяжном шкафу на сутки до полного испарения ТГФ. Затем из эластичной пленки вырезали диски требуемого размера и наклеивали на торцы ПВХ трубок клеем, который представляет собой вязкий раствор ПВХ в ТГФ. Толщина пленочных мембран составляла около 0.5 мм. Внутрь SO₄²⁻-СЭ заливали раствор, содержащий 0.01 моль/л раствор K₂SO₄ и 0.01 моль/л H₃PO₄, внутрь C₂O₄²⁻-СЭ – раствор 0.01 моль/л Na₂C₂O₄, который доводили до pH≈5 раствором 0.01 моль/л H₃PO₄ для преобладания доли двухзарядной формы аниона (pK₂(H₂C₂O₄)=4.27 [19]). Электроды вымачивали в течение суток в 0.1 моль/л растворах соответствующих солей. Электродом сравнения служил хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, для измерения pH применяли стеклянный электрод ЭСП-43-07, потенциал исследуемой электрохимической ячейки измеряли цифровым иономером И-160 при 18±1⁰С. Коэффициенты селективности (K_{i,j}^{Pot}) определяли методом отдельных растворов и рассчитывали по уравнению [4]:

$$K_{i,j}^{Pot} = \frac{(E^0_j - E^0_i) \cdot 2}{\theta}$$

где E⁰_i – потенциал в растворах основных ионов C₂O₄²⁻ и SO₄²⁻, мВ; E⁰_j – потенциал в растворах мешающих ионов, мВ; $\theta = \frac{2,3 \cdot R \cdot T}{F}$.

Результаты исследований и их обсуждение

В предварительном эксперименте был оптимизирован состав мембран C₂O₄²⁻ и SO₄²⁻ – СЭ, % масс.: 33% поливинилхлорид (фирма Fluka), 20% гептиловый эфир п-трифторацетилбензойной кислоты, 5% ЧАС (4(3.4-дицетоксифенил)бутилтриметиламмоний хлорид или трис-3.4.5-додецилокси)бензилтриметиламмоний бромид), 42% 1-бромнафталин (ч.д.а.). Введение в состав мембран C₂O₄²⁻ и SO₄²⁻-СЭ нейтрального переносчика (ГЭТФАБК) способствует значительному увеличению как сродства гидрофильных ионов C₂O₄²⁻ и SO₄²⁻ к фазе мембраны (высшим ЧАС), так селективности ИСЭ к основным ионам (C₂O₄²⁻ и SO₄²⁻) [9, 20].

Уменьшение коэффициента селективности и НПО достигалось по мере улучшения стерической доступности обменного центра ЧАС, входящего в состав мембран: от триоктадецильной ЧАС (ТОД) к триметильной ЧАС (ТМ), и особенно при переходе к еще более стерически доступному ионообменнику ДЦФБТМ (рис.1), т.е. в ряду ЧАС: ТОД<ТНОДА<ТБ<ТЭ<ТМ<ДЦФБТМ происходит уменьшение НПО электродами и уменьшение K_{i,j}^{Pot} (увеличивается селективность к потенциалопределяющим ионам в присутствии мешающих).

При оптимизации состава мембран были апробированы различные по природе (основности пластификаторы мембран). Полученная зависимость изменения (уменьшения) коэффициентов селективности (а также и уменьшения НПО) от природы пластификатора коррелирует с изменением основности последних в ряду: ДБФ>ДДФ>о-НФДЭ>1-БН.

1-Бромнафталин имеет наименьшую из всех четырех пластификаторов диэлектрическую проницаемость (ε=4÷4.99 [21]). Сродство гидрофильных ионов к анионообменникам увеличивается по мере снижения сольватирующей способности растворителя. Этот эффект является неожиданным, т.к. обычно константы обмена гидрофильных ионов снижаются при переходе к инертным растворителям. Очевидно, это обусловлено слабой сольватацией оксалатных или сульфатных участков ЧАС пластификатором 1-БН, связанной с их стерической недоступностью из-за экранирования радикалами ЧАС.

Были определены аналитические характеристики электродов с оптимизированным

составом мембран: нижний предел обнаружения (моль/л), наклон электродной функции (мВ/декаду), время отклика (с) и время жизни электрода (мес.). Результаты представлены в табл. 1.

В табл. 2, 3 даны основные характеристики некоторых известных $C_2O_4^{2-}$ -СЭ и SO_4^{2-} -СЭ.

Таблица 1. Аналитические характеристики $C_2O_4^{2-}$ -СЭ и SO_4^{2-} -СЭ.

Характеристика	$C_2O_4^{2-}$ -СЭ	SO_4^{2-} -СЭ
Предел обнаружения, моль/л	$1.0 \cdot 10^{-7}$	$1.9 \cdot 10^{-7}$
Наклон электродной функции, мВ	29.0 ± 0.5	29.0 ± 0.5
Время отклика, с	30	30
Время жизни, мес.	6	6
Рабочий диапазон pH	4.5–6.5	2–6

Таблица 2. Аналитические характеристики SO_4^{2-} -СЭ.

Характеристика	SO_4^{2-} -СЭ [14]	SO_4^{2-} -СЭ [15]	SO_4^{2-} -СЭ [16]
НПО, моль/л	$2.5 \cdot 10^{-6}$	$4.0 \cdot 10^{-6}$	–
Диапазон линейности, моль/л	–	$1.0 \cdot 10^{-1}$ $- 6.3 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$ $- 4 \cdot 10^{-2}$
Наклон электродной функции, мВ	28.5 ± 0.5	-29.7	-29.6 ± 0.8
Время отклика	20 с	< 6 с	< 1 мин
Рабочий диапазон pH	4.5–10.0	2.5-9.5	4–7

Таблица 3. Аналитические характеристики $C_2O_4^{2-}$ -СЭ.

Характеристика	$C_2O_4^{2-}$ -СЭ [12]	$C_2O_4^{2-}$ -СЭ [13]
НПО, моль/л	$6.3 \cdot 10^{-7}$	$1.0 \cdot 10^{-7}$
Диапазон линейности, моль/л	$1.0 \cdot 10^{-6}$ $- 1.0 \cdot 10^{-1}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$ – $6.0 \cdot 10^{-1}$
Наклон электродной функции, мВ	-28.7 ± 1.0	-29.0 ± 1.0
Время отклика, с	–	10–15
Рабочий диапазон pH	2.0-7.8	2.0-10.5
Время жизни, мес.	–	> 2

Для определения $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} в минеральной, питьевой водах и чае использовали $C_2O_4^{2-}$ - и SO_4^{2-} -СЭ с оптимизированным составом мембран. Проведение апробации ИСЭ и разработка методики прямого потенциометрического определения $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} на образцах чая и воды обусловлено тем, что вода является первым по популярности напитком, содержащим SO_4^{2-} -ионы, чай – вторым напитком в рейтинге

самых употребляемых жидкостей и находится в списке продуктов с высоким содержанием оксалатов [1].

Определение SO_4^{2-} в минеральных и питьевой водах. Результаты определений представлены в табл. 4. Для разрушения сульфатных комплексов кальция и уменьшения мешающего влияния однозарядных ионов пробы минеральной воды «Боровая» разбавляли в 100 раз, пробы минеральной воды «Аквилия» – в 10 раз, пробы питьевой воды «Вонаква» не разбавляли, поддерживая концентрацию SO_4^{2-} на уровне $1.0 \cdot 10^{-4}$ моль/л (согласно данным, приведенным на этикетке вод). Для устранения мешающего влияния CO_3^{2-} пробы воды подкисляли 0.01 моль/л раствором H_3PO_4 до pH=2.7–2.8. Для сравнения использовали гравиметрию, причем пробы питьевой воды «Вонаква» предварительно упаривали в 5 раз [22]. Концентрацию SO_4^{2-} находили методом прямой потенциометрии в варианте градуировочной кривой ($n=7$, $p=0.95$).

Полученные в работе результаты имеют меньшую относительную ошибку определений (Sr, %) по сравнению с литературными данными по определению сульфат-ионов в минеральной воде [24].

Методика определения ионов $C_2O_4^{2-}$ в чайной заварке. Образцы зеленого и черного чая заваривали по ISO 3103 [23], для чего взвешивали 2.00 г сухого чая и заливали его 100 мл кипящей дистиллированной воды, выдерживали 6 мин. Затем декантировали экстракт через бумажный фильтр в мерную колбу на 100 мл, тщательно отжимая чайные листья. В исходных образцах чайной заварки pH=6.10–6.45. pH исследуемых образцов чая доводили до 5.0–5.2 с помощью 0.01 М раствора H_3PO_4 .

Согласно [1] в чайной заварке помимо ионов $C_2O_4^{2-}$ присутствуют ионы SO_4^{2-} , Cl^- , фосфаты. Разработанные электроды высокоселективны в присутствии Cl^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} . В предыдущих исследованиях [4], а также в результате предварительного эксперимента установлено, что определению $C_2O_4^{2-}$ не мешают ионы SO_4^{2-} (табл. 5).

Ионы $H_2PO_4^-$ не влияют на потенциал электродов в диапазоне концентраций $1.0 \cdot 10^{-7}$ – $1.0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, т.е. зависимость потенциала $C_2O_4^{2-}$ -СЭ и SO_4^{2-} -СЭ от концентрации $H_2PO_4^-$ представляет собой прямую, параллельную оси абсцисс, независимо от природы ЧАС, что подтверждает возможность использования для создания определенного pH анализируемого раствора разбавленной ортофосфорной кислоты.

Перхлорат-ионы относятся к высокогидрофобным ионам и превосходят по этому свойству такие органические ионы, как ацетат-, бензолсульфонат-, салицилат-, трихлорацетат- и др., поэтому согласно [24] если электрод проявляет селективность к потенциалопределяющим ионам в

присутствии перхлорат-ионов, то селективность к ним в присутствии органических ионов будет еще более высокой.

Селективность $C_2O_4^{2-}$ -СЭ к $C_2O_4^{2-}$ в присутствии ионов SO_4^{2-} остается невысокой, что может влиять на потенциал ИСЭ, поэтому дальнейший ход анализа был следующим. Измеряли потенциал электрохимической ячейки (E_1), обусловленный суммарным содержанием ионов SO_4^{2-} и $C_2O_4^{2-}$ в чайной заварке, при $pH=5.0-5.2$ ($n=4$, $p=0.95$). По градуировочному графику (в координатах $E-\lg C(C_2O_4^{2-})$) находили общую концентрацию ионов SO_4^{2-} и $C_2O_4^{2-}$. Доводили pH в образцах заварки до $pH=2.5-2.8$ с помощью раствора

H_3PO_4 (при таком pH ионы $C_2O_4^{2-}$ не находятся в двухзарядной форме и $C_2O_4^{2-}$ -электрод имеет отклик только на ионы SO_4^{2-}). Затем вновь измеряли потенциал электрохимической ячейки (E_2), обусловленный наличием мешающих ионов SO_4^{2-} . По градуировочному графику находили концентрацию ионов SO_4^{2-} ($C(SO_4^{2-})$). Концентрацию $C(C_2O_4^{2-})$ находили из уравнения [25]:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{2} \cdot \lg(C(C_2O_4^{2-}) + K_{C_2O_4^{2-}, SO_4^{2-}}^{pot} \cdot C(SO_4^{2-})).$$

Концентрацию $C(C_2O_4^{2-})$ пересчитывали в мг/л (табл. 6).

Таблица 4. Результаты прямого потенциометрического и гравиметрического определения SO_4^{2-} в водах.

Вода	Этикетка, мг/л	Найдено, мг/л		
		гравиметрически	потенциометрически	Sr, %
«Боровая»	800–1400	1075 ± 2	1083 ± 44	4.1
«Аквілія»	300–400	334 ± 1	319 ± 19	5.9
«bonaqua»	не более 50	32.5 ± 0.5	34.5 ± 6.7	9.2

Таблица 5. Коэффициенты селективности $C_2O_4^{2-}$ -СЭ и SO_4^{2-} -СЭ на основе различных ЧАС (пластификатор мембран – 1-бромнафталин).

ЧАС	$\lg K_{C_2O_4^{2-}, j}^{Pot}$					$\lg K_{SO_4^{2-}, j}^{Pot}$	
	SO_4^{2-}	Cl^-	HPO_4^{2-}	NO_3^-	ClO_4^-	Cl^-	HPO_4^{2-}
	ДЦФБТМ	-0.5	-2.9	-1.15	-2.0	-0.8	-2.85
ТМ	-0.35	-2.7	-0.7	-1.7	-0.8	-2.5	-0.4
ТЭ	-	-2.5	-0.6	-	-	-2.2	-0.4
ТБ	-	-1.9	-0.5	-	-	-1.5	-0.3
ТНОДА	-	-1.5	-0.3	-	-	-1.2	-0.2

Таблица 6. Результаты прямого потенциометрического определения $C_2O_4^{2-}$ в непакетированном зеленом и черном чае.

Объект	Метод градуировочного графика, мг/л*	Метод добавок**	Источник [1], мг/л***
Черный чай (крупнолистовой):			
Nowshad	109 ± 4 (545 мг/100г чая)	116 ± 6	-
Dilmah	67 ± 5 (335 мг/100г чая)	-	-
Ahmad	56 ± 5 (280 мг/100г чая)	-	63 ± 3
Curtis	97 ± 4 (485 мг/100г чая)	100 ± 5	116 ± 5
Гита (гранулированный)	116 ± 3 (580 мг/100г чая)	127 ± 8	-
Зеленый чай (крупнолистовой):			
Dilmah	58 ± 3 (290 мг/100г чая)	64 ± 4	-
Ahmad	41 ± 4 (205 мг/100г чая)	-	34 ± 2
Curtis	65.5 ± 4.5 (327.5 мг/100г чая)	72 ± 6	16.7 ± 0.8

* относительная ошибка определений Sr не более 7%, ** относительная ошибка определений Sr не более 5%, *** содержание ионов $C_2O_4^{2-}$ определяли методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием на ионитах различного типа.

Правильность и воспроизводимость результатов определения $C_2O_4^{2-}$ проверяли методом добавок с последующим разбавлением через порядок ($n=4$, $p=0.95$) (табл. 6) [25].

Согласно [1] 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, чем можно объяснить более низкую концентрацию

$C_2O_4^{2-}$ в нем по сравнению с черным чаем. Некоторое расхождение полученных нами результатов по содержанию $C_2O_4^{2-}$ в зеленом и черном чае торговых марок «Ahmad» и «Curtis» может быть обусловлено различными партиями продукта и др.

Заключение

Разработаны селективные методики количественного определения сульфат-ионов

в минеральных и питьевой водах и оксалат-ионов в чае (при совместном присутствии $C_2O_4^{2-}$ и SO_4^{2-} в образцах чайной заварки) методом прямой потенциометрии с использованием пленочных $C_2O_4^{2-}$ - и SO_4^{2-} -СЭ на основе высших ЧАС, соответственно. Методики могут быть использованы для анализа объектов сложного состава – пищевых продуктов.

Литература

1. Юсенко Е.В., Лыжова А.И., Калякина О.П., Полинцева Е.А., Ефремов А.А. Определение щавелевой кислоты методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием на ионитах различного типа. *Сорб. и хроматограф. процессы*. 2013, 13(3), 369–376.
2. Rassam M., Laing W. Variation in ascorbic acid and oxalate levels in the fruit of *Actinidia chinensis* tissues and genotypes. *J. Agric. Food Chem.* 2005, 53(6), 2322–2326.
3. Schroder T., Vanhanen L., Savage G. Oxalate content in commercially produced cocoa and dark chocolate. *J. Food Compos. Anal.* 2011, 24(7), 916–922.
4. Lomako S.V., Astapovich R.I., Nozdin-Plotnitskaya O.V., Pavlova T.E., Shi Lei, Nazarov V.A., Okaev E.B., Rakhman'ko E.M., Egorov V.V. Sulfate-selective electrode and its application for sulfate determination in aqueous solution. *Anal. Chim. Acta.* 2006, 562, 216–222.
5. Popoola O.E., Doherty V.F., Odusami J. O., Durowoju O. S. Oxalate content of some Nigerian tubers using titrimetric and UV-spectrophotometric methods. *Acad. J. Agr. Res.* 2014, 2(2), 54–57.
6. Marten S. Determination of Citrate and Oxalate in Urine with IC. *VCL1. KHAUER*. 2007 (www.knauer.net).
7. Carratù B., Ciarrocchi M., Mosca M., Sanzini E. Free amino acids, oxalate and sulphate for honey characterization. *J. ApiProduct ApiMedical Sci.* 2011, 3(2), 81–88.
8. Erdogan B.Y., Nur Onar A. Determination of Nitrates, Nitrites and Oxalates in Kale and Sultana Pea by Capillary Electrophoresis. *J. Anim. Veter. Adv.* 2011, 10(15), 2051–2057.
9. Егоров В.В., Назаров В.А., Окаев Е.Б., Павлова Т.Е. Новый сульфатселективный электрод и его применение в анализе. *Журн. аналит. химии*. 2006, 61(4), 416–422.
10. Ben Mussa S.A., Elferjani H.S., Haroun F.A., Abdelnabi F.F. Determination of Available Nitrate, Phosphate and Sulfate in Soil Samples. *Int. J. Pharm-Tech Res.* 2009, 1(3), 598–604.
11. Karim Z., Mumtaz M., Siddique A., Karim A. Simultaneous determination of common inorganic anions in water samples by ion chromatography. *J. Basic Appl. Sci.* 2008, 4(2), 63–66.
12. Ardakani M.M., Iranpoor F., Karimi M.A., Salavati-Niasari M. A New Selective Membrane Electrode for Oxalate Based on N,N'-Bis(salicylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine Ni(II). *Bull. Korean Chem. Soc.* 2008, 29(2), 398–404.
13. Chandra S., Raizada S., Sharma S. Highly selective oxalate-membrane electrode based on [CuL](ac)₂. *IOSR J. Appl. Chem.* 2012. 1(5), 39–48.
14. Othman A.M., El-Shahawi M.S., Abdel-Azeem M. A novel barium polymeric membrane sensor for selective determination of barium and sulphate ions based on the complex ion associate barium(II)–Rose Bengal as neutral ionophore. *Anal. Chim. Acta.* 2006, 555, 322–328.
15. Ganjali M.R., Ghorbani M., Daftari A., Norouzi P., Pirelahi H., Dargahani H.D. Highly Selective Liquid Membrane Sensor Based on 1,3,5-Triphenylpyrylium Perchlorate for Quick Monitoring of Sulfate Ions. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2004, 25(2), 172–176.
16. Morigi M., Scavetta E., Berrettoni M., Giorgetti M., Tonelli D. Sulfate-selective electrodes based on hydrotalcites. *Anal. Chim. Acta.* 2001, 439, 265–272.
17. Синтезы фторорганических соединений. М.: Химия, 1977. С. 252.
18. Корыта И., Штулик К. Ионоселективные электроды. М.: Мир, 1989. С. 272.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. С. 448.
20. Рахманько Е.М., Гулевич А.Л., Подтероб А.П., Сенин П.В. Сольватирующие свойства гексилового эфира п-трифторацетилбензойной кислоты и его аналогов в анионообменных экстракционных системах. *Журн. аналит. химии*. 1998, 53(6), 585–588.
21. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976. С. 541.
22. Уильямс Дж. Определение анионов. М.: Химия, 1982. С. 624.
23. ISO 3103:1980. Method for preparation of a liquor of tea for use in sensory tests. 07.2002. London: Chiswick High Road, 2002. P. 11.
24. Егоров В.В., Лясковский П.Л., Тарибо М.Г., Назаров В.А., Рахманько Е.М., Станишевский Л.С., Окаев Е.Б. Влияние природы жидкого анионообменника на селективность анионселективных электродов. *Журн. аналит. химии*. 2010, 65(11), 1207–1216.
25. Камман К. Работа с ионоселективными электродами. М.: Мир, 1980. С. 288.