

УДК 543.544

Я. ПЕНЧУК, Ю. ХАЛДНА, К. ИЛЬМОЯ, М. ИВАСК

## СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИОНОМЕТРИЧЕСКОГО И ИОНОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЙ НИТРАТ- И ХЛОРИДИОНОВ В ОВОЩАХ

(Представил О. Эйзен)

Качество и сохранность овощей зависят от наличия в них нитрат- и хлоридионов. Высокое содержание хлоридионов снижает вкусовые качества и сохранность овощей. Нитрат-ионы в продуктах питания представляют опасность для здоровья человека, так как являются потенциальными источниками канцерогенных веществ (нитрозаминов). Поэтому Министерство здравоохранения СССР утвердило предельно допустимые содержания нитрат-ионов в овощах [1]. Соответствующий контроль требует массовых количественных определений нитрат- и хлоридионов в овощах. Наряду с колориметрическими методами наиболее перспективны два относительно новых метода анализа — ионометрия с применением ионоселективных электродов (ИСЭ) и ионная хроматография (ИХ). Цель настоящей работы — сравнение результатов определения нитрат- и хлоридионов этими методами.

### Экспериментальная часть

**Получение водной вытяжки, содержащей нитрат- и хлоридионы.** Среднюю пробу овощей измельчали до 1—2 мм и брали навеску от 5 до 25 г в зависимости от предполагаемого содержания в материале  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ . Для получения вытяжки к навеске овощей добавляли водный раствор электролитов: либо 0,03 М  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 0,06$  М  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (для ионометрических определений  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ ), либо 0,024 М  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (для ионохроматографических определений  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ ). В том и другом случае раствор электролитов с навеской овощей выдерживали 2 ч на кипящей водяной бане, раствор охлаждали, доводили до 100 см<sup>3</sup> и фильтровали через вату для удаления твердой фазы. Профильтрованный раствор центрифугировали 15 мин при 3000 об/мин. В центрифугате определяли содержание  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

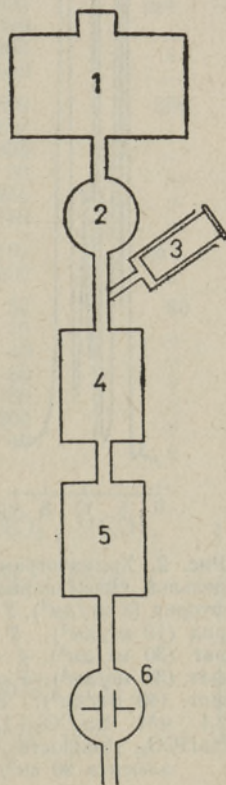


Рис. 1. Схема ионного хроматографа: 1 — емкость с элементом, 2 — насос, 3 — дозатор, 4 — разделяющая колонка, 5 — компенсационная колонка, 6 — детектор.

**Ионометрическая аппаратура и методика определения  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$ .** Ионометрическая установка состояла из рН-метра ОР-208 (фирмы «Radelkis», Венгрия), электрода сравнения К701 (фирмы «Radiometer», Дания) и ионоселективных электродов ЭМ- $\text{NO}_3^-$ -01 для нитрат-ионов (производства СССР) и F1012Cl для хлорид-ионов (фирмы «Radiometer»). Концентрацию нитрат-ионов определяли методом добавок [2], концентрацию хлорид-ионов — по калибровочной кривой. Добавленные и калибровочные растворы выравнивали с исследуемым по концентрациям  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

**Аппаратура и методика определения  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  методом ионной хроматографии.** Использовали ионный хроматограф, построенный в химической лаборатории Тартуской санэпидстанции (рис. 1). Разделяющую колонку (длина 30 см, диаметр 3 мм) заполняли сорбентом, синтезированным в Институте химии АН ЭССР, а компенсационную — катионитом КУ-2 (фракция 70—100 мкм). Объем вводимого для анализа раствора — 0,100 см<sup>3</sup>. Минимально определяемые концентрации  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{Cl}^-$  — 2

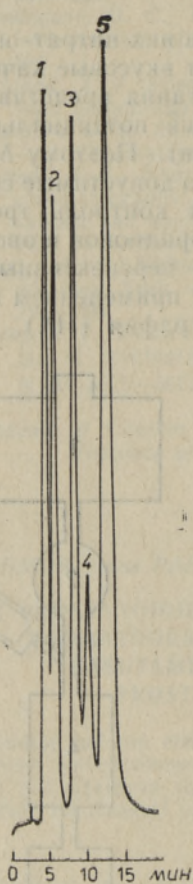


Рис. 2. Хроматограмма модельной смеси ионов: 1 — фторид (8 мг/дм<sup>3</sup>), 2 — хлорид (10 мг/дм<sup>3</sup>), 3 — нитрат (30 мг/дм<sup>3</sup>), 4 — фосфат (30 мг/дм<sup>3</sup>), 5 — сульфат (40 мг/дм<sup>3</sup>). Элюент: 2,4 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  + 1,5 мМ  $\text{NaHCO}_3$ , скорость подачи элюента 90 см<sup>3</sup>/ч.

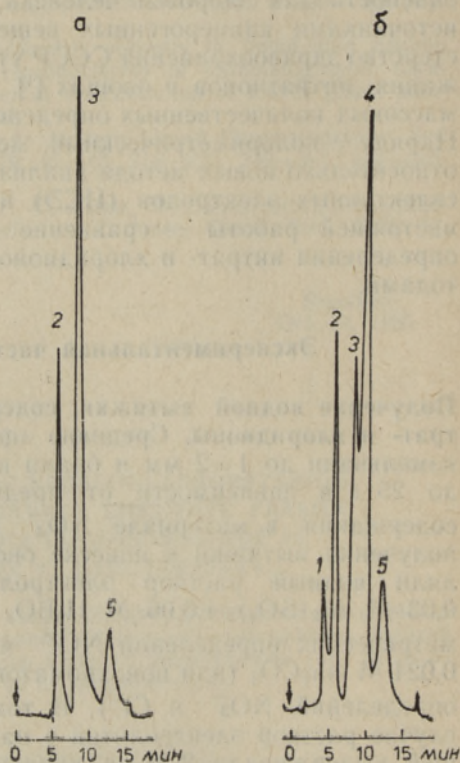


Рис. 3. Хроматограммы экстрактов: а — салатного (2 — хлорид 6,1 мг/дм<sup>3</sup>, 3 — нитрат 39 мг/дм<sup>3</sup>, 5 — сульфат + оксалат); б — огуречного (1 — фторид + неидентифицированный анион, 2 — хлорид 6,2 мг/дм<sup>3</sup>, 3 — нитрат 14 мг/дм<sup>3</sup>, 4 — фосфат + неидентифицированный анион, 5 — сульфат + оксалат). Состав элюента и скорость его подачи см. в подписи к рис. 2.

и 0,1 мг/см<sup>3</sup> соответственно. Хроматограмму модельной смеси (рис. 2) использовали для идентификации и калибровки. Содержание NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> в вытяжках овощей определяли по калибровочным графикам в координатах высота пика—концентрация иона (рис. 3).

### Результаты и их обсуждение

Результаты определений нитрат- и хлоридионов (таблица) обрабатывали методом регрессионного анализа по уравнению  $y = a + bx$ , где  $x$  — безошибочный аргумент. Для тех и других ионов получили по два регрессионных уравнения: типа А, когда в качестве  $x$  использовали результаты ионометрических определений, и типа Б, когда в качестве  $x$  использовали результаты ионохроматографических определений. Такой подход обусловлен тем, что практически ни один из рассматриваемых методов анализа нельзя считать безошибочным и все расхождения приписывать к ошибкам одного из них.

Содержание Cl<sup>-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> в овощах по данным ионной хроматографии (ИХ) и ионометрии с использованием ионоселективных электродов (ИСЭ)

Объект анализа	Cl <sup>-</sup> , мг/кг		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , мг/кг		
	ИХ	ИСЭ	ИХ	ИСЭ	норма [1]
Свекла столовая	1040	1140	720	760	1400
„	1280	1100	1360	1290	„
„	820	800	1000	1030	„
„	2160	2060	1520	1500	„
Салат	1240	1620	7800	6600	нет
„	3400	2700	9800	7300	„
„	2300	2800	5200	4800	„
„	1800	2600	9200	7500	„
Огурцы	290	340	650	620	300
„	250	290	420	410	„
„	200	300	320	350	„
„	360	440	80	50	„
„	500	600	660	650	„
„	140	210	700	780	„
Редис	260	500	3400	4100	нет
„	520	780	4800	5000	„
Картофель	580	700	88	52	80
„	360	500	90	70	„
„	720	820	49	40	„
„	800	650	90	66	„
„	720	790	210	180	„
„	700	860	180	200	„
„	990	820	70	40	„

Уравнения типа А:

$$C(\text{NO}_3^-, \text{ИХ}) = (-144 \pm 263) + (1,19 \pm 0,08) \cdot C(\text{NO}_3^-, \text{ИСЭ}), \quad (1)$$

$$s = 484, \quad s/\Delta y = 0,053, \quad r = 0,988;$$

$$C(\text{Cl}^-, \text{ИХ}) = (-45 \pm 203) + (0,96 \pm 0,16) \cdot C(\text{Cl}^-, \text{ИСЭ}), \quad (2)$$

$$s = 282, \quad s/\Delta y = 0,087, \quad r = 0,940.$$

Уравнения типа Б:

$$C(\text{NO}_3^-, \text{ИСЭ}) = (162 \pm 212) + (0,82 \pm 0,06) \cdot C(\text{NO}_3^-, \text{ИХ}), \quad (3)$$

$$s = 401, \quad s/\Delta y = 0,054, \quad r = 0,988;$$

$$C(\text{Cl}^-, \text{ИСЭ}) = (161 \pm 186) + (0,92 \pm 0,15) \cdot C(\text{Cl}^-, \text{ИХ}), \quad (4)$$

$$s = 276, \quad s/\Delta y = 0,107, \quad r = 0,940.$$

В уравнениях (1)–(4) доверительные интервалы регрессионных коэффициентов вычислены на уровне  $P=0,95$  [3]. Приведены соответствующие среднеквадратичные отклонения [3], вычисленные по формуле

$$s = \left( \sum_{i=1}^{i=n} (y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2 / (n-2) \right)^{0,5} \quad (5)$$

где  $n$  — число точек, и отношение  $s/\Delta y$  [4], где  $\Delta y$  — диапазон изменения  $y$  (разность между максимальным и минимальным значениями  $y$ ).

На основе полученных значений  $s/\Delta y$  и  $r$  можно сделать вывод, что результаты ионной хроматографии и ионометрических определений исследованных ионов удовлетворительно согласуются между собой. При этом свободный член в уравнениях (1)–(4) несуществен на уровне доверительной вероятности  $P=0,95$  и может быть опущен (принят равным нулю). Следовательно, регрессионную зависимость между ионохроматографическими и ионометрическими определениями нитрат- и хлоридионов можно искать по уравнению  $y = bx$ , что приводит к следующим соотношениям.

Уравнения типа А:

$$C(\text{NO}_3^-, \text{ИХ}) = (1,16 \pm 0,07) \cdot C(\text{NO}_3^-, \text{ИСЭ}), \quad (6)$$

$s = 487, \quad s/\Delta y = 0,053;$

$$C(\text{Cl}^-, \text{ИХ}) = (0,93 \pm 0,09) \cdot C(\text{Cl}^-, \text{ИСЭ}), \quad (7)$$

$s = 277, \quad s/\Delta y = 0,085.$

Уравнения типа Б:

$$C(\text{NO}_3^-, \text{ИСЭ}) = (0,84 \pm 0,05) \cdot C(\text{NO}_3^-, \text{ИХ}), \quad (8)$$

$s = 415, \quad s/\Delta y = 0,056;$

$$C(\text{Cl}^-, \text{ИСЭ}) = (1,02 \pm 0,10) \cdot C(\text{Cl}^-, \text{ИХ}), \quad (9)$$

$s = 290, \quad s/\Delta y = 0,112,$

где

$$s = \left( \sum_{i=1}^{i=n} (y_i^{\text{эксп}} - y_i^{\text{расч}})^2 / (n-1) \right)^{0,5} \quad (10)$$

Из уравнений (6) и (8) видно, что ионометрические определения нитратионов дают заниженные в среднем на 16% результаты по сравнению с полученными методом ионной хроматографии. Следует отметить, что ионометрические измерения проводятся на фоне других электролитов, отчего результаты этих измерений менее надежны, чем определенные ионохроматографически. Уравнения (7) и (9) свидетельствуют о том, что в случае определения хлоридионов систематических расхождений между результатами, полученными обоими методами, нет; соответствующий регрессионный коэффициент может быть приравнен единице.

Среднеквадратичные отклонения (10), вычисленные из регрессий (6)–(9), составляют 5–11% от диапазона изменения функции  $y$ , в направлении которой минимизировалась сумма квадратов отклонений (см. величины  $s/\Delta y$ ).

Из представленных в таблице данных можно вычислить среднеквадратичное относительное расхождение результатов, полученных методами ионометрии и ионной хроматографии:

$$s_{\text{отн}} = \left( \sum_{i=1}^{i=n} E_i^2 / (n-1) \right)^{0,5} \quad (11)$$

где

$$E_i = \frac{C_{(\text{ИХ})} - C_{(\text{ИСЭ})}}{0,5 \cdot (C_{(\text{ИХ})} + C_{(\text{ИСЭ})})} \quad (12)$$

Величина  $s_{\text{отн}}$  для нитрат- и хлоридионов равна 0,237 и 0,271 соответственно, т. е. среднее расхождение между результатами, полученными обоими методами, составляет 24—27% от измеряемой величины.

### Выводы

1. Разработаны ионохроматографический и ионометрический методы количественного определения нитрат- и хлоридионов в овощах.
2. Проведено сравнение результатов, полученных обоими методами при анализе одних и тех же объектов.
3. Показано, что оба метода анализа дают согласующиеся результаты, однако результаты определения нитратионов методом ионометрии в среднем на 16% меньше полученных методом ионной хроматографии.
4. Среднее расхождение обоих методов составляет 24—27% (отн.).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Допустимое содержание нитратов в растительных пищевых продуктах и рекомендации по санитарно-гигиеническому контролю за их содержанием. М., 1984.
2. *Mascini, M.* Uses of known addition, Gran's plots and the related methods with ion-selective electrodes. — In: *Ion-Selective Rev.*, 2. Great Britain, 1980, 17—71.
3. *Дюерффель К.* Статистика в аналитической химии. М., 1969, 178—185.
4. *Koppel, I. A., Palm, V. A.* In: *Advances in Linear Free Energy Relationships*. London, 1972, Chapter 5.

Тартуская городская санэпидстанция

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
28/II 1985

J. PENTSUK, U. HALDNA, K. ILMOJA, M. IVASK

#### AEDVILJADES LEIDUVATE NITRAAT- JA KLORIIDIIONIDE IOONKROMATOGRAAFILISE NING IONOMEETRILISE MÄÄRAMISE TULEMUSTE VÖRDLEMINE

Nitraat- ja kloriidioonide määramiseks aedviljades on välja töötatudioonkromatograafiline ja ionomeetriline meetoodika. Nende meetoditega saadud analüüsitulemused on omavahel rahuldavas kooskõlas: suhteline keskmine tulemuste erinevus meetodite vahel on 24—27%. Leiti, et ionomeetriline meetoodika annab keskmiselt 16% madalamad nitraatiooni sisaldused aedviljas kuiioonkromatograafiline meetoodika.

J. PENCHUK, U. HALDNA, K. ILMOJA, M. IVASK

#### COMPARISON OF RESULTS OBTAINED BY ION CHROMATOGRAPHY AND ION-SELECTIVE ELECTRODES ON THE DETERMINATION OF NITRATE AND CHLORIDE IONS IN VEGETABLES

Ion-chromatographic and potentiometric methods using ion-selective electrodes have been developed for nitrate and chloride determination in vegetables. The agreement between the results obtained by the two methods is satisfactory, the relative mean difference between those results being 24—27%. It has been found that the nitrate concentration obtained by the use of ion-selective electrodes is on the average by 16% lower than that obtained by ion chromatography.