

УДК 543.42

## **ПІДВИЩЕННЯ ЧУТЛИВОСТІ ТА ВИБІРКОВОСТІ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОГО ВИЗНАЧЕННЯ СВИНЦЮ**

© 2005 О.І. Юрченко, А.А. Шкумат, Н.П. Титова, О.О. Коряченко

Проведено систематичні дослідження впливу природи та концентрації ПАР на величину поглинання атомами свинцю. Встановлено, що суміш Твін-20 з октанолом максимально підвищує аналітичний сигнал та вибірковість визначення свинцю. Розроблено проект методики атомно-абсорбційного визначення свинцю в продуктах харчування з використанням хімічного модифікатора. Межа визначення – 4 мкг/л.

Так як свинець відноситься до I класу небезпечності, то створюються спеціальні служби контролю та установлюються жорсткі санітарно-гігієнічні норми. Результативність цих заходів залежить від надійності аналітичних методів та їх придатності для виявлення незначних домішок свинцю. Жоден з фізичних методів не має такого значення для кількісного визначення в розчинах, природних та промислових об'єктах, харчових продуктах, як атомно-абсорбційна спектроскопія [1-10]. Методи полуменевої атомізації порівняно прості та забезпечують кращу відтворюваність результатів, ніж електротермічні методи, яким вони поступаються в чутливості [11].

При атомно-абсорбційному аналізі різноманітних об'єктів виникають значні похибки за рахунок утворення важкодисоційованих в полум'ї сполук та іонізації, яка зменшує концентрацію вільних атомів свинцю в полум'ї і цим знижує результати аналізу. Наявність великої кількості солей у розчинах, що аналізують, призводить до появи великої кількості частинок в полум'ї, а це веде до значного підвищення аналітичного сигналу. Тому метою даної роботи явилось підвищення чутливості та вибірковості атомно-абсорбційного визначення свинцю шляхом хімічного модифікування, а також встановлення можливості заміни загальноприйнятого полум'я ацетилен-повітря на суміш пропан-бутан-повітря. Це мало б велике значення, оскільки застосування атомно-абсорбційного методу в аналітичній практиці в багатьох лабораторіях заважає дефіцит ацетилену.

### **Експериментальна частина**

На модельних зразках досліджено вплив природи та концентрації ПАР на поглинання атомами свинцю: брідж-35, твін-20, твін-85, тритон X-100, додецилсульфат натрію, додецилбензолсульфонат натрію, їх суміші та суміші ПАР з октанолом. Початкові розчини ПАР готували з масовою часткою 0.5 % (оскільки масова частка модифікатора не повинна перевищувати 1-1.5 %). Із початкових розчинів приготувляли модельні, в яких об'ємна частка ПАР складала від 1 до 20 % від загального об'єму розчину. Холості розчини, які не містять свинець, приготувляли з таким же вмістом ПАР. Градувальні розчини з концентрацією свинцю 1.0; 3.0; 5.0; 7.0; 10.0 мг/л приготувляли розбавленням початкового розчину – 1.0 г/л.

Проби чаю та зеленої цибулі висушували в сушильній шафі при 150°C. Висушені проби обережно обвуглювали в фарфорових тиглях на електроплиті. Потім ставили їх в електропіч і витримували при 450°C до одержання сірого попелу. Охолоджені до кімнатної температури проби змочували 0.5-1.0 мл HNO<sub>3</sub> (1:1) і випаровували на водяній бані. Потім попіл поміщали в електропіч і доводили температуру до 300°C. Мінералізацією вважали завершеною, коли попіл стає білого кольору без обвуглених частинок. До підготовленої проби добавляли 1.5 мл HNO<sub>3</sub> (1:1) і нагрівали на водяній бані до вологого залишку, який розчиняли в HNO<sub>3</sub> з масовою часткою 1.5 % та переносили в мірну колбу місткістю 25 мл. Тим же розчином доводили до мітки та ретельно перемішували. Вимірювання аналітичного сигналу проводили на атомно-абсорбційному спектрометрі С-115-М1 у полум'ї повітря-пропан-бутан при оптимальних параметрах визначення свинцю:  $\lambda=283,3$  нм;  $I=10$  мА; ФЭУ=1,3 кВ; ширина щілини монохроматора – 0,1 нм. Усі розчини розпорозувалися в атомізаторі однаковий час для досягнення стабільного сигналу.

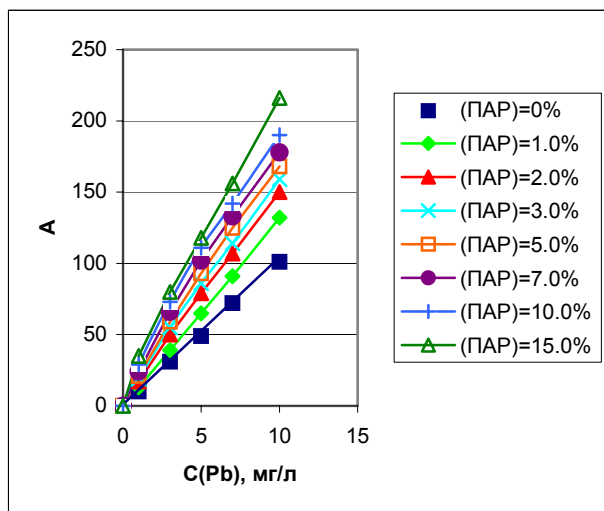
### Результати та їх обговорення

Вплив ПАР на чутливість атомно-абсорбційного визначення свинцю. В атомно-абсорбційному методі при використанні полум'я як атомізатора ефективність аналізу в великій мірі залежить від виходу аналітично активної маси визначуваного елемента. Вимірюваний сигнал зумовлений атомами, які знаходяться у полум'ї, в вільному від хімічних зв'язків стані. Час життя атомів залежить від середовища, в якому атом знаходиться. Висота зони максимальної концентрації атомів, а відповідно, і максимальна поглинальна здатність атомів свинцю в полум'ї залежить від швидкості утворення та швидкості втрати атомів. Зменшення концентрації вільних атомів свинцю може бути зумовлено втратою атомів за рахунок вторинних хімічних реакцій, а також зменшення концентрації атомів із-за розширення об'єму продуктів згорання полум'я.

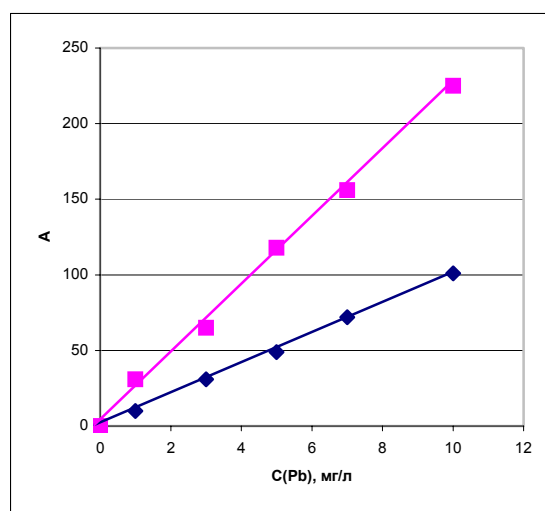
Встановлено [12 - 14], що фактором, який визначає вплив органічних розчинників та ПАР на чутливість аналізу, є не швидкість, а ефективність розпорошування, тобто відношення кількості розчину, який надходить до пальника, до загальної кількості розпорошеного розчину. На підставі проведених нами систематичних досліджень впливу природи та концентрації ПАР, а також їх сумішей з органічними розчинниками на величину поглинання атомами свинцю проведено співставлення отриманих результатів. Встановлено, що максимально підвищує аналітичний сигнал суміш (модифікатор) Твін-20 ( $\phi = 7\%$ ) з октанолом ( $\phi = 1\%$ ). Результати досліджень представлені на рис. 1.

Побудову градувальних графіків проводили за програмою ORIGIN (рис. 2)

На величину аналітичного сигналу впливає дисперсність аерозолу, який утворюється при розпорошенні водяних та органічних розчинів. Чутливість знаходиться в прямій залежності від дисперсного складу аерозолу. Ця залежність пояснюється втратою найбільш великих крапель в камері розпорошувача. Зміна в'язкості, поверхневого натягу, ефективності розпорошення розчину, розміру крапель аерозолу, що утворюється, та окисно-відновних властивостей полум'я під час введення модифікатора дозволяє зробити висновок про залежність чутливості атомно-абсорбційного визначення свинцю від наведених факторів.



**Рис. 1.** Вплив суміші Твін-20 (значення  $\phi$ (ПАР) приведені на рисунку) з октанолом ( $\phi = 1\%$ ) на підвищення чутливості атомно-абсорбційного визначення свинцю (A – поглинання атомами свинцю – показник приладу).



**Рис. 2.** Градувальні графіки для водяних (◆) розчинів та розчинів з добавками модифікатора (■).

Солюбілізація компонентів процесу в мікрофазі організованої системи значно змінює їх гідратацію, жорсткість та конфігурацію молекул, а, як наслідок, змінюється цілий ряд фізико-хімічних, спектроскопічних, електрохімічних та абсорбційних властивостей. Змінюється характер розподілу заряду в молекулі, ефективність в середині та міжмолекулярному переносі енергії збудження та електрону, міжфазний розподіл частинок, розчинність, швидкість, напрямок та

стан аналітичних реакцій, Як видно із рис. 2 використання запропонованого модифікатора підвищує в 2 рази чутливість атомно-абсорбційного визначення свинцю.

Максимум аналітичного сигналу свинцю при використанні Твін-20 спостерігається біля ККМ. В області ККМ проходить перерозподіл іонів свинцю, який приводить до насичення ними переважно крапельок малого розміру, число яких максимальне в області ККМ. Важливим є заряд міцел, який забезпечує взаємодію зі свинцем.

Вплив мінеральних кислот на величину поглинання атомами свинцю. Оскільки при мінералізації зразків продуктів харчування часто використовуються мінеральні кислоти, виникла необхідність вивчити їх вплив на величину поглинання атомами свинцю. Нами досліджено вплив кислот з об'ємною часткою від 1.0 до 3.0 % від загального об'єму розчину. Були приготовлені розчини свинцю з концентрацією 1.0 та 3.0 мг/л. Результати досліджень наведено в табл. 1.

Із даних табл. 1 видно, що добавки модифікатора (суміш: твін-20,  $\varphi=7\%$ ; октанол,  $\varphi=1\%$ ) усувають вплив мінеральних кислот на величину поглинань атомами свинцю.

Вплив супутніх елементів на величину поглинання атомами свинцю. В реальних зразках свинець завжди співіснує з багатьма елементами. Виходячи з літературного огляду встановлено, що Cu, Cd, Ni, Fe, Mn, Zn, Mg, Co, Cr, Al, Ca, K, Na можуть впливати на величину аналітичного сигналу свинцю в полум'ї пропан-бутан-повітря. В пробах вони можуть знаходитись у різних співвідношеннях до свинцю. Тому були створені модельні розчини, в яких вміст цих елементів по відношенню до свинцю становив 1:1; 1:10 та 10:1. Також були приготовлені розчини, які містили суму цих металів в тих же співвідношеннях до свинцю. Для підвищення вибірковості атомно-абсорбційного визначення свинцю нами запропоновано вносити в розчини, що аналізують, добавки модифікатора. Результати досліджень наведено в табл. 2.

**Таблиця 1.** Вплив кислот та добавок модифікатора на величину поглинання атомами свинцю.

Добавка	А					
	Об'ємна частка кислоти $\varphi$ , %					
	0	0.5	1	2	3	4
<b>C(Pb) = 1 мг/л</b>						
<i>Сульфатна кислота</i>						
0	10	11	12	12	14	17
модифікатор		22	22	23	23	23
<i>Хлоридна кислота</i>						
0	10	11	12	14	14	15
модифікатор		20	20	20	20	20
<i>Нітратна кислота</i>						
0	10	20	21	18	15	13
модифікатор		20	20	20	19	19
<i>Фосфатна кислота</i>						
0	10	11	12	14	17	21
модифікатор		21	21	21	22	22
<b>C(Pb) = 3 мг/л</b>						
<i>Сульфатна кислота</i>						
0	33	26	25	25	26	27
модифікатор		61	61	62	62	62
<i>Хлоридна кислота</i>						
0	33	36	37	38	39	35
модифікатор		63	63	63	64	64
<i>Нітратна кислота</i>						
0	33	64	66	70	72	75
модифікатор		90	90	90	91	91
<i>Фосфатна кислота</i>						
0	33	36	37	43	50	54
модифікатор		60	60	62	62	62

**Таблиця 2.** Підвищення вибірковості атомно-абсорбційного визначення свинцю шляхом добавок модифікатора

	с (Pb), мг/л			с (Pb), мг/л	
	1	3		1	3
<b>А</b>	10	33	<b>А</b>	10	33
А, Pb : Zn (10 : 1)	9.3	31.3	А, Pb : Co (10 : 1)	10.8	34.0
Зміна сигналу, %	7	5	Зміна сигналу, %	8	3
А, Pb : Zn + модифікатор	13.8	70.9	А, Pb : Co + модифікатор	14.2	74.2
Зміна сигналу, %	38	115	Зміна сигналу, %	42	125
А, Pb : Zn (1 : 1)	9.0	31.3	А, Pb : Co (1 : 1)	11.7	36.3
Зміна сигналу, %	10	5	Зміна сигналу, %	17	10
А, Pb : Zn + модифікатор	13.5	68.3	А, Pb : Co + модифікатор	13.0	62.4
Зміна сигналу, %	35	107	Зміна сигналу, %	30	89
А, Pb : Zn (1 : 10)	8.4	28.7	А, Pb : Co (1 : 10)	13.0	41.0
Зміна сигналу, %	16	13	Зміна сигналу, %	29	24
А, Pb : Zn + модифікатор	14.3	76.0	А, Pb : Co + модифікатор	13.4	68.6
Зміна сигналу, %	43	130	Зміна сигналу, %	34	108
А, Pb : Mg (10 : 1)	9.7	32.3	А, Pb : Cr (10 : 1)	8.5	25.1
Зміна сигналу, %	3	2	Зміна сигналу, %	15	24
А, Pb : Mg + модифікатор	13.1	64.3	А, Pb : Cr + модифікатор	13.6	67.6
Зміна сигналу, %	31	95	Зміна сигналу, %	36	105
А, Pb : Mg (1 : 1)	9.2	32.0	А, Pb : Cr (1 : 1)	8.0	26.7
Зміна сигналу, %	8	3	Зміна сигналу, %	20	19
А, Pb : Mg + модифікатор	14.7	79.2	А, Pb : Cr + модифікатор	13.1	62.4
Зміна сигналу, %	47	140	Зміна сигналу, %	31	89
А, Pb : Mg (1 : 10)	10.7	33.7	А, Pb : Cr (1 : 10)	10.3	33.0
Зміна сигналу, %	7	2	Зміна сигналу, %	3	0
А, Pb : Mg + модифікатор	14.0	72.3	А, Pb : Cr + модифікатор	13.5	70.3
Зміна сигналу, %	40	119	Зміна сигналу, %	35	113
	с (Pb), мг/л			с (Pb), мг/л	
	1	3		1	3
<b>А</b>	10	33	<b>А</b>	10	33
А, Pb : Al (10 : 1)	11.0	35.3	А, Pb : K (10 : 1)	10.6	33.7
Зміна сигналу, %	10	7	Зміна сигналу, %	6	2
А, Pb : Al + модифікатор	13.0	62.7	А, Pb : K + модифікатор	14.8	78.9
Зміна сигналу, %	30	90	Зміна сигналу, %	48	139
А, Pb : Al (1 : 1)	11.3	35.6	А, Pb : K (1 : 1)	10.3	33.3
Зміна сигналу, %	13	8	Зміна сигналу, %	3	1
А, Pb : Al + модифікатор	17.4	110.0	А, Pb : K + модифікатор	17.0	104.0
Зміна сигналу, %	74	233	Зміна сигналу, %	70	215
А, Pb : Al (1 : 10)	10.7	36.9	А, Pb : K (1 : 10)	11.1	38.6
Зміна сигналу, %	7	12	Зміна сигналу, %	11	17
А, Pb : Al + модифікатор	17.0	104.0	А, Pb : K + модифікатор	16.1	95.0
Зміна сигналу, %	70	215	Зміна сигналу, %	61	188
А, Pb : Ca (10 : 1)	8.3	27.7	А, Pb : Na (10 : 1)	12.0	41.0
Зміна сигналу, %	17	16	Зміна сигналу, %	19	24
А, Pb : Ca + модифікатор	14.3	77.5	А, Pb : Na + модифікатор	14	69.3
Зміна сигналу, %	43	135	Зміна сигналу, %	39	110
А, Pb : Ca (1 : 1)	9.4	29.7	А, Pb : Na (1 : 1)	8.0	26.7
Зміна сигналу, %	6	10	Зміна сигналу, %	20	19
А, Pb : Ca + модифікатор	13.6	66.7	А, Pb : Na + модифікатор	13.1	62.4
Зміна сигналу, %	36	102	Зміна сигналу, %	31	89
А, Pb : Ca (1 : 10)	8.0	27.4	А, Pb : Na (1 : 10)	11.5	38.3
Зміна сигналу, %	20	17	Зміна сигналу, %	15	16
А, Pb : Ca + модифікатор	13.5	69.3	А, Pb : Na + модифікатор	16.3	96.7
Зміна сигналу, %	35	110	Зміна сигналу, %	63	193

Таблиця 2. Продовження

	с (Pb), мг/л			с (Pb), мг/л	
	1	3		1	3
<b>A</b>	10	33	<b>A</b>	10	33
A, Pb : Cu (10 : 1)	10.2	32.8	A, Pb : Cd (10 : 1)	7.9	26.7
Зміна сигналу, %	2	0.6	Зміна сигналу, %	21	19
A, Pb : Cu + модифікатор	14.0	70.6	A, Pb : Cd + модифікатор	13.3	66.0
Зміна сигналу, %	40	114	Зміна сигналу, %	53	100
A, Pb : Cu (1 : 1)	10.9	34.3	A, Pb : Cd (1 : 1)	9.0	28.0
Зміна сигналу, %	9	4	Зміна сигналу, %	10	15
A, Pb : Cu + модифікатор	14.8	80.5	A, Pb : Cd + модифікатор	13.4	68.3
Зміна сигналу, %	48	145	Зміна сигналу, %	34	107
A, Pb : Cu (1 : 10)	12.0	38.0	A, Pb : Cd (1 : 10)	8.3	26.7
Зміна сигналу, %	19	15	Зміна сигналу, %	17	19
A, Pb : Cu + модифікатор	15.0	83.8	A, Pb : Cd + модифікатор	14.6	76.2
Зміна сигналу, %	50	154	Зміна сигналу, %	46	131
A, Pb : Fe (10 : 1)	8.8	29.4	A, Pb : Ni (10 : 1)	8.6	29.7
Зміна сигналу, %	12	11	Зміна сигналу, %	14	10
A, Pb : Fe + модифікатор	13.0	63.0	A, Pb : Ni + модифікатор	13.1	62.4
Зміна сигналу, %	30	93	Зміна сигналу, %	31	89
A, Pb : Fe (1 : 1)	8.8	28.0	A, Pb : Ni (1 : 1)	8.1	27.1
Зміна сигналу, %	12	15	Зміна сигналу, %	19	18
A, Pb : Fe + модифікатор	13.0	62.7	A, Pb : Ni + модифікатор	13.7	71.0
Зміна сигналу, %	30	90	Зміна сигналу, %	37	115
A, Pb : Fe (1 : 10)	9.3	28.4	A, Pb : Ni (1 : 10)	9.0	30.4
Зміна сигналу, %	7	14	Зміна сигналу, %	10	8
A, Pb : Fe + модифікатор	14.6	79.2	A, Pb : Ni + модифікатор	13.8	71.6
Зміна сигналу, %	46	140	Зміна сигналу, %	38	117
	с (Pb), мг/л			с (Pb), мг/л	
	1	3		1	3
<b>A</b>	10	33	<b>A</b>	10	33
A, Pb : Mn (10 : 1)	9.1	31.7	A, Pb : ΣMe (10 : 1)	14.0	75.6
Зміна сигналу, %	9	4	Зміна сигналу, %	40	129
A, Pb : Mn + модифікатор	14.0	72.3	A, Pb : ΣMe + модифікатор	17.3	106.6
Зміна сигналу, %	39	119	Зміна сигналу, %	73	223
A, Pb : Mn (1 : 10)	11.0	35.3	A, Pb : ΣMe (1 : 1)	12.6	41.2
Зміна сигналу, %	9	7	Зміна сигналу, %	26	25
A, Pb : Mn + модифікатор	16.2	95.0	A, Pb : ΣMe + модифікатор	16.4	98.3
Зміна сигналу, %	62	188	Зміна сигналу, %	64	198
A, Pb : Mn (1 : 10)	11.0	35.3	A, Pb : ΣMe (1 : 10)	12.2	42.2
Зміна сигналу, %	9	7	Зміна сигналу, %	22	28
A, Pb : Mn + модифікатор	16.2	95.0	A, Pb : ΣMe + модифікатор	18.0	113.8
Зміна сигналу, %	62	188	Зміна сигналу, %	79	245

\* Зміна сигналу, % — збільшення (зменшення) величини поглинання атомами свинцю порівняно з водяними розчинами.

З даних табл. 2 видно, що Cu, Co, Al, K, Na підвищують аналітичний сигнал свинцю, а Cd, Ni, Fe, Mn, Zn, Mg, Cr, Ca – занижують його. При застосуванні модифікатора ці явища усуваються, а з ростом концентрації свинцю відповідно збільшується і аналітичний сигнал.

Таким чином, використання модифікатора на основі ПАР дає два важливих позитивних результати: збільшення чутливості, яке виражається в 2-х кратному збільшенні інтенсивності сигналу та підвищення вибірковості полуменевого атомно-абсорбційного визначення свинцю, в зв'язку з суттєвим зменшенням впливу заважаючих компонентів.

Атомно-абсорбційне визначення свинцю в продуктах харчування. Проведені дослідження дозволили розробити проекти методик атомно-абсорбційного визначення свинцю в зеленій цибулі (використовується при виробництві „Мівіні”) та чаю з використанням хімічного мо-

дифікатора, який добавляли в розчини, що аналізували, та в градувальні розчини. Результати вимірювань наведені в табл. 3.

**Таблиця 3.** Результати атомно-абсорбційного визначення свинцю в зеленій цибулі та чаю (n=7, p=0,95)

Проба	Вміст свинцю, мг/кг				ГДК, мг/кг
	Без модифікатора		З модифікатором		
	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r$	
Чай	2,45 ± 0,07	0,031	2,56 ± 0,05	0,022	10
Зелена цибуля	0,20 ± 0,01	0,028	0,29 ± 0,01	0,020	0,5

За літературними даними [11] межа визначення свинцю атомно-абсорбційним методом – 9 мкг/л, а при використанні модифікатора – 4 мкг/л.

Правильність результатів перевіряли методом „введено-знайдено” (табл. 4).

**Таблиця 4.** Перевірка правильності атомно-абсорбційного визначення свинцю в зеленій цибулі та чаї методом „введено-знайдено” (n=5, p=0,95)

Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	$S_r$
0,50	0,49 ± 0,01	0,021
0,70	0,71 ± 0,02	0,020

Отже використання хімічного модифікатора на основі ПАР (твін-20, φ=7 %; октанол, φ=1 %) при полуменовому атомно-абсорбційному визначенні свинцю в реальних об’єктах дозволяє перейти від полум’я ацетилен-повітря з підвищенням чутливості в 2 рази та вибіркості.

### Література

1. Полянський Н.Г. Свинец. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1986. 357с.
2. Прайс В. Аналитическая атомно-абсорбционная спектрометрия. М.: Мир, 1980, 360с.
3. Брицке М.Э. Атомно-абсорбционный спектрохимический анализ. М.: Химия, 1982, 223с.
4. Безкровная Н.Н., Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Изв. вузов. Химия и технол. 1991. Т. 34. №1. С. 34-39.
5. Онищенко Т.А., Онищенко Ю.Н., Сухан В.В., Пятницкий И.В., Юрчук А.В. Журн. аналит. химии. 1987. Т. 42 №9. С. 1616-1620.
6. Сухан В.В., Проникновский О.М., Назаренко А.Ю. Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. №11. С. 1953-1958.
7. Khalid Nasir, Chaudhri Shamin A., Anal. chim. acta. 1990. №1. P. 165-170.
8. Naghmusk A.M., Pyrzyńska K., Trojanovch M. Talanta. 1995. V. 42. №6. P. 851-860.
9. Ganjali H.R., Basiripour F., Salavati-Niasari M.J. Anal. sci and spectrosc. 2002. V. 47. №2. P. 41-48.
10. Саракоглу С., Соилак М., Элси А. Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. №12. С. 1259-1263.
11. Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Севастополь: Вебер, 2003. 308с.
12. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 215с.
13. Штыков С.Н. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. №10. С. 1018-1022.
14. Юрченко О.И., Титова Н.П., Юрченко Л.А., Радьков С.В. Вестник Харьковского национального университета. 2002. №549. Химия. Вып. 8. С.78-84

*Поступила в редакцію 13 августа 2005 г.*

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). O.I. Yurchenko, A.A. Schumat, N.P. Titova, O.O. Koryachenko. Enhancement of the sensitivity and selectivity of the atomic absorption analysis of lead.

The influences of the nature and concentration of surfactants on the analytic signal of lead is systematically examined. It is found, that a mixture of twin-20 and 1 % octanol maximizes this signal. The atomic absorption method of determination of lead in stuffs using the chemical modification is developed. The limit of determination of lead is 4.0 mkg/l.