

УДК 543.422.5

ВОЗМОЖНОСТЬ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПЛАМЕНИ

© 2007 О. И. Юрченко, Н. П. Титова, И. П. Харенко

Показано, что при атомно-абсорбционном определении марганца возможно использование не только общепринятого пламени, получаемого при помощи газовой смеси ацетилен-воздух, но и смеси пропан-бутан-воздух путем применения поверхностно-активных веществ. Установлено, что среди изученных поверхностно-активных веществ додецилбензолсульфонат натрия максимально повышает чувствительность и избирательность определения марганца. Разработана методика атомно – абсорбционного определения марганца в продуктах питания с применением додецилбензолсульфоната натрия в качестве модификатора. Предел обнаружения марганца: $C_{\min} = 0.0025$ мкг/мл

Атомно-абсорбционная спектроскопия – один из основных методов определения микроколичеств *марганца* в сложных многокомпонентных системах [1,2]. При использовании общепринятого пламени, получаемого при помощи газовой смеси ацетилен-воздух *железо, никель, кобальт, фосфат-ионы, хлорат-ионы, кремний*, изменяют аналитический сигнал *марганца* (повышают, занижают) при его атомно-абсорбционном определении. Используя низкотемпературное пламя типа пропан-бутан-воздух имеют место существенные помехи, вызванные химическим составом анализируемых растворов. Применение низкотемпературного пламени имело бы большое значение, так как внедрение метода атомной абсорбции в аналитическую практику во многих лабораториях ограничивается дефицитностью и дороговизной ацетилена. Данная работа выполнена по заказу контрольно-испытательной лаборатории пищевой и сельскохозяйственной продукции Облпотребсоюза Харьковской области.

Нами показана возможность атомно-абсорбционного определения ряда элементов в низкотемпературном пламени путем применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) в качестве химических модификаторов [3-8]. Цель данной работы - возможность атомно-абсорбционного определения марганца в низкотемпературном пламени пропан-бутан-воздушной смеси путем химического модифицирования.

Экспериментальная часть

Использованы ПАВ: *n*-додецилсульфат натрия, *n*-додецилбензолсульфонат натрия, твин – 20, твин – 80, тритон X – 100, бридж – 35, цетилпиридиний хлорид и смеси ПАВ. В исходных растворах массовая доля ПАВ (ω) составляла 0.5%. Из них готовили модельные растворы с массовой долей раствора ПАВ 0.005, 0.010, 0.015, 0.025, 0.035, 0.050, 0.075, 0.100 и 0.125 и 0.150 %.

В холостых растворах (без *марганца*) содержание ПАВ такое же. Градуировочные растворы для диапазона оптимальных концентраций *марганца* (0.1, 0.3, 0.5, 0.7 и 1.0 мг/л) получали путем разбавления раствора с концентрацией *марганца* 1 г/л.

Для построения градуировочных графиков использовали одну из известных программ статистической обработки численных данных – программу ORIGIN.

Растворы минеральных кислот (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4) готовили в интервале объемных долей φ от 0 до 4.0 % (от общего объема раствора). В холостых растворах (без *марганца*) содержание кислот такое же.

Модельные растворы, содержащие *натрий, никель, калий, хром, цинк, железо, кальций, свинец, магний, кобальт, алюминий* и их смесь, готовили по отношению к *марганцу* 1:1; 10:1; 1:10.

Минерализацию проб пищевых продуктов проводили в муфельной печи при температуре 450 °С с последующим растворением золы в HNO_3 (1:1) в соответствии с ГОСТ 30178-96 [9], а также с применением микроволнового излучателя. Для этого массу навески пробы 0,5 г переносили в контейнер, добавляли 10 мл HNO_3 (согласно Инструкции на пробоподготовку пищевых продуктов к анализу). Затем контейнер помещали в микроволновую печь MSD – 2000, где происходит трехстадийное разложение проб, с предварительно заданными необходимыми усло-

виями. После минерализации проб, полученные растворы переносили в мерные колбы вместимостью 25 мл [7].

Аналитический сигнал измеряли на атомно-абсорбционном спектрометре С-115-М1 в пламени пропан-бутан-воздух при оптимальных параметрах определения *марганца*: аналитическая линия 231.3 нм, ток лампы 10 мА, ФЭУ-1.3 кВ, ширина щели монохроматора 0.1 нм. Продолжительность распыления растворов в атоизатор достигалась достижением стабильного сигнала.

Влияние ПАВ на чувствительность атомно – абсорбционного определения *марганца*. В атомно – абсорбционном методе при использовании пламени в качестве атоизатора эффективность анализа в большей степени зависит от выхода аналитически активной массы определяемого элемента. Измеряемый сигнал обусловлен атомами, находящимися в пламени в свободном от химических связей состоянии. Время жизни атомов зависит от среды через которую атом перемещается. Высота зоны максимальной концентрации атомов, а следовательно, и максимальной поглотительной способности атомов *марганца* в пламени зависит от скорости образования и скорости потери атомов. Уменьшение концентрации свободных атомов *марганца* может быть обусловлено потерей атомов при вторичных химических реакциях *марганца*, а также из-за разбавления продуктами сгорания пламени. На значение интенсивности аналитического сигнала влияет дисперсность аэрозоля, получающегося при распылении воды и ПАВ. Применение ПАВ уменьшает вязкость, поверхностное натяжение, размер капель образующегося аэрозоля, увеличивает эффективность распыления растворителя, изменяет окислительно – восстановительные свойства пламени. Изменяет характер распределения заряда в молекуле, эффективность внутри – и межмолекулярного переноса энергии возбуждения и электрона, межфазное распределение частиц, растворимость, скорость, направление и состояние равновесия аналитических реакций.

Нами впервые проведены систематические исследования влияния природы и концентрации ПАВ, а также их смесей на величину интенсивности аналитического сигнала *марганца* и проведено сопоставление полученных результатов. Максимальное повышение интенсивности аналитического сигнала *марганца* достигается при добавлении в анализируемые растворы додецилбензолсульфоната натрия (DBSNa). При этом массовая доля DBSNa составляет 0.125% или $C = 3.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Этот раствор ПАВ мы называем модификатором

Результаты исследований представлены на рис. 1, а градуировочные графики для водных растворов и растворов с добавками модификатора на рис. 2. Чувствительность атомно – абсорбционного метода определяется наклоном линейной части градуировочного графика $S = \operatorname{tg} \alpha = dA/dC$ и зависит от вероятности данного электронного перехода и эффективности атомизации. Использование модификатора повышает чувствительность атомно-абсорбционного определения *марганца* в 1.8 раза.

Влияние минеральных кислот на аналитический сигнал *марганца*. Реагентами для «мокрого» способа разложения анализируемых проб являются растворы индивидуальных минеральных (*HCl*, *HNO₃*, *H₂SO₄*, *H₃PO₄* и др.) кислот, а также их различные смеси [10]. Поэтому нами изучено их влияние на аналитический сигнал *марганца*. Все изученные кислоты и их сумма занижают интенсивность аналитического сигнала *марганца*. Для исследования выбраны растворы *марганца* с концентрацией 0.3 и 0.7 мг/л. Для повышения избирательности атомно-абсорбционного определения *марганца* вводили добавки модификатора. Как видно из рис. 3, добавки модификатора устраняют влияние минеральных кислот (а также их суммы) на интенсивность аналитического сигнала *марганца*.

Влияние сопутствующих компонентов на интенсивность аналитического сигнала *марганца*. Предварительно было установлено, что при использовании низкотемпературного пламени пропан – бутан – воздушной смеси элементы *натрий*, *никель*, *калий*, *хром*, *цинк*, *железо*, *кальций*, *свинец*, *магний*, *кобальт*, *алюминий* оказывают существенное влияние на интенсивность аналитического сигнала *марганца*. Для исследований выбраны растворы *марганца* с концентрацией 0.3 и 0.7 мг/л. Поскольку в реальных образцах сопутствующие компоненты находятся в различных соотношениях с *марганцем*, то были приготовлены модельные растворы, в которых содержание сопутствующих компонентов (и их сумма) по отношению к *марганцу* составляло 1:1; 1:10 и 10:1.

Установлено, что *натрий, калий и кальций* понижают аналитический сигнал при определении *марганца* в пламени пропан – бутан – воздух, *никель, хром, цинк, железо, свинец, магний, кобальт, алюминий* и сумма металлов повышают его, но при этом не сохраняется линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации. В работе [2] для устранения мешающего действия сопутствующих компонентов предлагается использовать добавки кальция или перейти работать в окислительное пламя. Однако, это позволяет устранять влияние лишь кремния, железа, никеля, кобальта, фосфат- и хлорат-ионов. При этом не происходит повышение интенсивности аналитического сигнала.

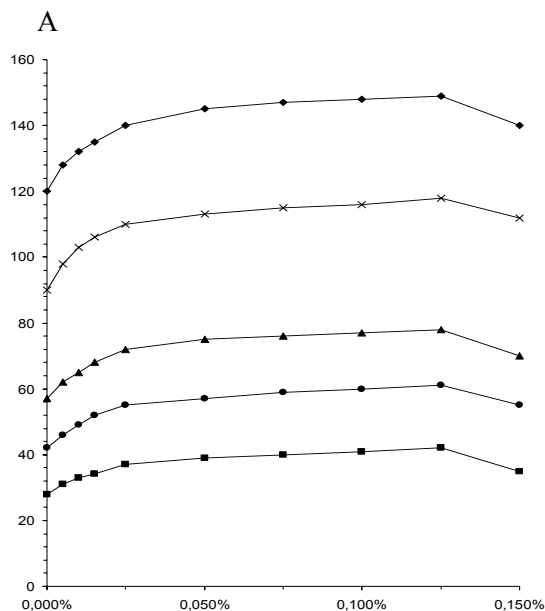


Рис. 1. Зависимость интенсивности аналитического сигнала *марганца* от ω (DBSNa),% (*A* – поглощение атомами *марганца* - показания прибора)
 (■) C (Mn) = 0.1 мг/ л; (◆) C (Mn) = 0.3 мг/л;
 (▲) C (Mn) = 0.5 мг/ л; (×) C (Mn) = 0.7 мг/л;
 (●) C (Mn) = 1.0 мг/л

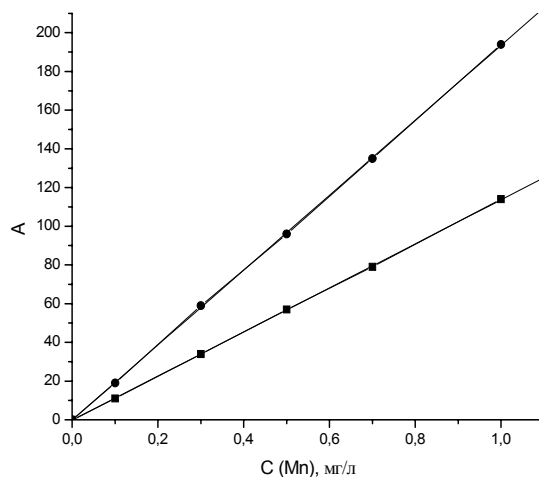


Рис. 2. Градуировочные графики для водных растворов (●) и растворов с добавками модификатора (■). Коэффициент корреляции: для водного раствора – 0.9983, для раствора с модификатором – 0.9995.

Нами показано, что добавление модификатора DBSNa в анализируемые растворы устраняет влияние сопутствующих компонентов и суммы металлов при различных соотношениях с *марганцем*, а также повышает интенсивность аналитического сигнала пропорционально определяемой концентрации *марганца*.

Атомно – абсорбционное определение *марганца* в пищевых продуктах. Метрологические характеристики разработанной методики оценивали по результатам, полученным путем применения различных способов минерализации проб [11], а также с применением модификатора и без него. Максимальное содержание *марганца* получено при минерализации пищевых продуктов в микроволновом излучателе и дальнейшем введении в анализируемые растворы модификатора на основе DBSNa (в анализируемых пробах *марганец* находится в виде Mn^{2+}) (табл. 1). Предел обнаружения *марганца* в пламени пропан – бутан – воздух с использованием предложенного модификатора равен $C_{min} = 0.0025$ мкг/мл., а без модификатора – 0,0065 мкг/мл. Нами оценен предел обнаружения *марганца* в пламени ацетилен - воздух без использования модификатора - $C_{min} = 0.004$ мкг/мл., а с модификатором – 0,0060 мкг/мл. Путем варьирования массы пробы от 0.1 до 10 г установлено, что полученные результаты не содержат значимых систематических погрешностей.

Проверку правильности полученных результатов проводили путём анализа проб на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой TRACE SCAN Advantage (Thermo Jarrell Ash, USA). Результаты анализа представлены в табл. 2.

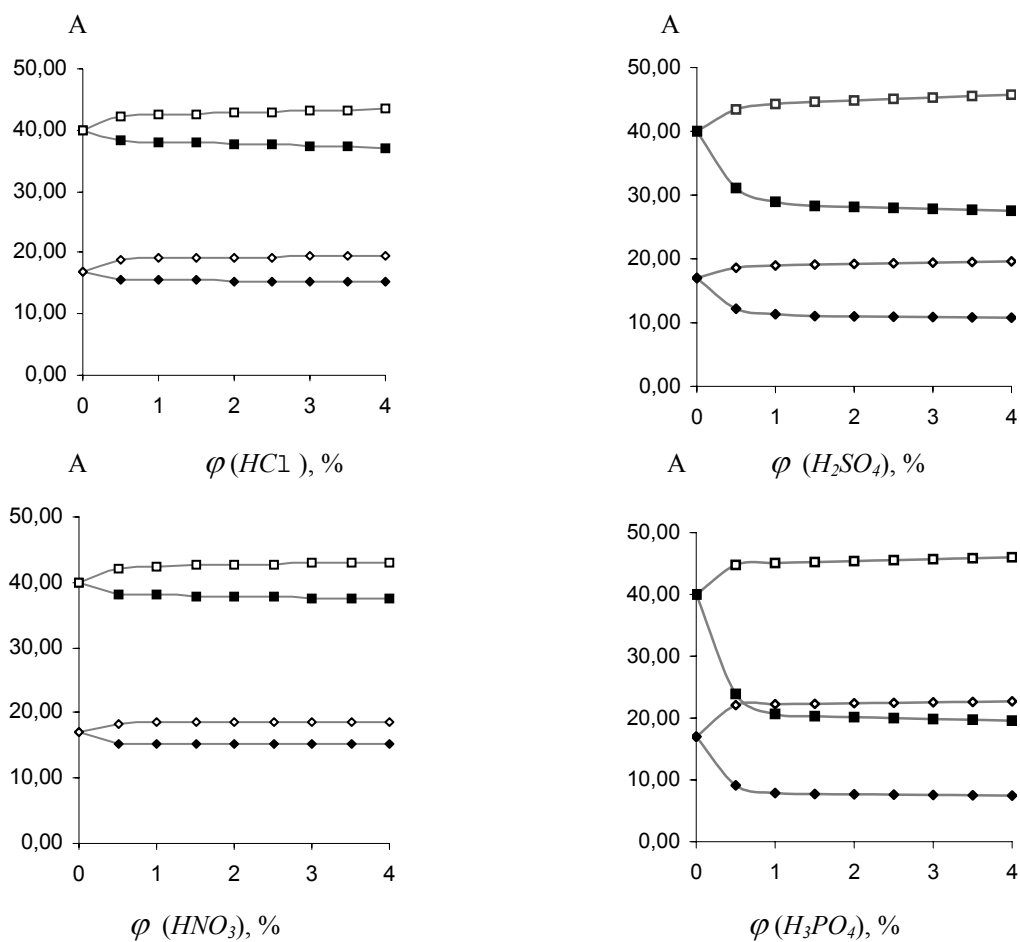


Рис. 3. Зависимость интенсивности аналитического сигнала марганца от содержания в растворе минеральных кислот без добавки и с добавками модификатора:
 (-□- $C(\text{Mn}) = 0.3$ мг/л – нижняя зависимость; -□- $C(\text{Mn}) = 0.3$ мг/л + М – верхняя зависимость)
 (-■- $C(\text{Mn}) = 0.7$ мг/л – нижняя зависимость; -□- $C(\text{Mn}) = 0.7$ мг/л + М – верхняя зависимость;
 М - модификатор

Таблица 1. Результаты атомно-абсорбционного определения марганца в продуктах питания при разных условиях минерализации ($P = 0.95, n = 6$).

№ п/п	Проба	Способ извлечение марганца из анализируемых проб	Содержание марганца, мг/кг				ПДК, мг/кг
			без модификатора		с модификатором		
			$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	S_r	$\bar{C} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$	S_r	
1	Женский чай „Новое время”	в муфельной печи	13.8 ± 0.5	0.032	-	-	1
		в микроволновом излучателе	14.5 ± 0.45	0.030	15.5 ± 0.3	0.018	
2	Вкусно-ароматическая добавка „Икра красная” (для сухариков)	в муфельной печи	8.4 ± 0.3	0.030	-	-	1
		в микроволновом излучателе	10.0 ± 0.3	0.030	11.8 ± 0.30	0.021	
3	Гранатовый краситель вкусовой (для пасхальных яиц)	в муфельной печи	7.0 ± 0.2	0.031			5
		в микроволновом излучателе	7.7 ± 0.2	0.029	8.5 ± 0.2	0.020	

Таблица 2. Определение марганца в продуктах питания методом АЭС–ИСП после их микроволнового разложения ($P = 0.95, n = 6$).

№ п/п	Проба	Содержание марганца, мг/кг
1	Женский чай „Новое время”	15.6± 0.6
2	Вкусо-ароматическая добавка „Икра красная” (для сухариков)	11.9± 0.8
3	Гранатовый краситель вкусовой (для пасхальных яиц)	8.7± 1.0

Таким образом, микроволновое разложение является весьма эффективным методом разложения образцов органического происхождения для их последующего анализа различными инструментальными методами, например: ААС и АЭС–ИСП.

Заключение. Применение додецилбензолсульфоната натрия в качестве модификатора при пламенном атомно – абсорбционном определении марганца в реальных образцах позволяет проводить измерения в низкотемпературном пламени типа пропан – бутан - воздух с повышением чувствительности и избирательности, а также понижением предела обнаружения марганца. Разработанная методика используется контрольно– испытательный лабораторией пищевой и сельскохозяйственной продукции Облпотребсоюза Харьковской области.

ЛИТЕРАТУРА

- Семененко К.А., Иванов В.М., Прохорова Г.В. Аналитическая химия элементов. Марганец. М.: Наука, 1986. 345 с.
- Алемасова А.С., Рокун А.М., Шевчук І.О., Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. Севастополь: Вебер, 2003. 308 с.
- Юрченко О.И., Титова Н.П., Юрченко Л.А., Радьков С.В. Вестник Харьковского национального университета. 2002 № 549. С. 78-84
- Юрченко О.І., Шкумат А.А., Титова Н.П., Коряченко О.О. Вісник Харківського національного університету. 2005. № 669. Вип. 13(36). С. 100-106
- Юрченко О.І., Шкумат А.А., Титова Н.П. Журн. прикл. спектроскопии. 2005. Т. 72. № 4. С. 546-550.
- Юрченко О.И., Шкумат А.А., Титова Н.П., Соловьева С.Н. Зав.лаб. Диагностика материалов 2006. № 1. С. 12-15.
- Юрченко О.И., Харенко И.П., Титова Н.П. Вісник Харківського національного університету. 2006. № 731. Вип. 14(37). С. 120-126
- Юрченко О.И., Харенко И.П. Журн. прикл. спектроскопии. 2007. Т. 74 № 2. С. 263-266
- ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно – абсорбционный метод определения токсичных элементов. Минск. 1996. 12 с.
- Карпов Ю.А., Савостин А.П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243с.
- Беликов К.Н., Гребенюк Н.Н., Друзенко Т.В., Кисилев Е.П. Беликова Л.И, Вопросы химии и хим. технологии. 2005. №3. С.9-12.

Поступила в редакцию 15 октября 2007 г.

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). O.I. Yurchenko, N. P. Titova, I. P. Kharenko. Capability atomic absorption determination manganese in the low-temperature flame.

It was shown, that possibly of exertion not only accepted flame, that obtain with assistance fiery mixture acetylene – air, but with assistance fiery mixture propane – butane – air by dint of surface-active substances in the atomic absorption determination manganese. It was ascertain, that dodecylbenzolsulphonate sodium at most increase sensitivity and selectivity determination manganese from all investigated surface-active substances. The technique atomic absorbtion determination of manganese in food stuffs with application dodecylbenzolsulfonate sodium as a modifier has developed. The detection limit of manganese is equal to 0.0025 mkg / cm³.