

УДК 543.421:546.47

ВИЗНАЧЕННЯ ЦИНКУ В КУХОННІЙ СОЛІ МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНОЇ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Сухарева О.Ю., Сухарев С.М.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46;
e-mail: depchem@univ.uzhgorod.ua; ssukharev@ukr.net

Сполуки Цинку є достатньо поширеними в об'єктах довкілля і, в залежності від вмісту, їх можна віднести як до мікро-, так і до токсичних елементів [1]. При цьому одним із найбільш складних об'єктів аналізу є кухонна сіль та розсоли, адже суттєвий вплив компонентів матриці зразку значно ускладнює визначення мікрокомпонентного складу [2].

Серед методів визначення вмісту Цинку в кухонній солі найбільш широко використовуються спектрофотометричні (екстракція дитизонату Цинку), полярографічні та атомно-абсорбційні (полум'яна ААС з екстракційним концентруванням та електротермічна ААС з концентруванням співосадженням) методи [2]. Кожний із використовуваних методів має свої переваги та недоліки. В той же час, метод електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії (ЕТААС), який є одним із найбільш ефективних для контролю вмісту металів у різноманітних об'єктах, не дозволяє безпосередньо визначати метали в кухонній солі та розчинах хлоридів (без відділення компонентів матриці) внаслідок матричних завад [3-5]. Основними шляхами усунення матричних завад є або використання хімічних модифікаторів, або попередня сорбція чи екстракція визначуваних компонентів, що дозволяє відділяти компоненти матриці досліджуваного зразку і концентрувати визначувані метали [6-9]. Кожний із таких підходів має свої недоліки, зокрема, більшість модифікаторів – це сполуки Палладію або металів платинової групи і тому є вартісними [10-12], а методи

розділення базуються на рівноважних процесах, що погіршує метрологічні характеристики методик аналізу [13].

Рациональним шляхом вирішення цієї проблеми є пошук нових доступних і ефективних хімічних модифікаторів, які б дозволяли усувати вплив хлоридів металів, підвищувати величину аналітичного сигналу визначуваних елементів та покращувати збіжність результатів визначення металів методом ЕТААС [14]. Прикладом такого підходу є використання хімічних модифікаторів на основі поєднання гідразонів та нітрату амонію при визначенні Купруму методом ЕТААС у природних розсолах і солених водах [15, 16]. Для Цинку такі модифікатори не досліджувались. Тому метою даної роботи є пошук ефективних хімічних модифікаторів на основі поєднання ацилгідразонів піровиноградної кислоти та нітрату амонію, для визначення Цинку в кухонній солі методом ЕТААС.

Вибір ацилгідразонів піровиноградної кислоти (АГПВ), як хімічних модифікаторів, зумовлений попередніми даними про їх ефективність в методі ЕТААС та достатній розчинності у воді як самих органічних реагентів, так і їх комплексів з катіонами металів [17-19].

Експериментальна частина

Використовували насичений водний розчин NH_4NO_3 (реагент марки «х.ч.»).

Застосовані водні розчини натрієвих солей реагентів бензоїлгідразону піровиноградної кислоти (БГПВ), ізонікотиноіл-

гідразону пірвіноградної кислоти (ІГПВ), нафтоїлгідразону пірвіноградної кислоти (НГПВ) та 4-нітробензоїлгідразону пірвіноградної кислоти (4-НБГПВ) з концентраціями $2 \times 10^{-2} - 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³.

Вихідний стандартний розчин Цинку (1,0 мг/дм³) готували із державного стандартного зразку ДСЗ 022.63-96 (розчин у HNO₃). Стандартні розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідного безпосередньо перед дослідженням.

Дослідження в галузі ЕТААС проводили на спектрометрі «Solaar 969 system» із застосуванням захисного газу – високочистого аргону та корекцією фону. Виміри адсорбційності для Цинку проводили за таких умов: $\lambda_{рез} = 213,9$ нм; температура атомізації – 2400°C.

Термогравіметричні дослідження проведені в середовищі аргону на приладі «OD-102», стандартна речовина Al₂O₃.

Всі результати представлені з урахуванням контрольного досліду.

Результати та їх обговорення

В роботі [19] нами обґрунтована доцільність використання ацилгідрознів пірвіноградної кислоти, як хімічних модифікаторів у методі ЕТААС, лише в кислому середовищі. Тому першим етапом дослідження було вивчення впливу модифікаторів на величину аналітичного сигналу Цинку та його збіжність, при його визначенні методом ЕТААС. Результати дослідження показали, що в присутності надлишку модифікаторів, його концентрація практично не впливає на адсорбційність Цинку, а систематичне їх використання не призводить до накопичення карбонового залишку, що може погіршувати метрологічні характеристики методу. Крім того, використання модифікаторів збільшує величину аналітичного сигналу Цинку та його збіжність, а також дозволяє включати стадію піролізу без втрати визначуваного елементу. Можливість включення стадії піролізу є важливим аспектом усунення впливу компонентів матриці досліджуваного зразка при визначенні металів методом

ЕТААС [3-6, 10-12, 14-19]. Результати дослідження представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Вплив хімічних модифікаторів на визначення Цинку методом ЕТААС ($n=6$; $P=0,95$).

Модифікатор	T _{пір} , °C	A, A ₀	$\Delta A = A/A_0$	Sr
–	—	0,312	–	0,11
	250	0,279		0,10
	500	0,257		0,13
	750	0,134		0,12
	1000	0,121		0,14
БГПВ	—	0,902	2,89	0,08
	250	0,899		0,09
	500	0,891		0,08
	750	0,418		0,10
	1000	0,237		0,11
ІГПВ	—	0,958	3,07	0,07
	250	0,955		0,05
	500	0,949		0,05
	750	0,466		0,08
	1000	0,284		0,09
НГПВ	—	0,758	2,43	0,09
	250	0,753		0,08
	500	0,618		0,10
	750	0,309		0,11
	1000	0,141		0,12
4-НБГПВ	—	0,612	1,96	0,10
	250	0,603		0,09
	500	0,579		0,09
	750	0,364		0,10
	1000	0,207		0,11

Примітка. C_{Zn}=0,005 мг/дм³; C_{АГПВ}=0,001 моль/дм³; ΔA – збільшення величини аналітичного сигналу металу при використанні модифікатору (середнє значення); T_{пір}, °C – температура піролізу.

Аналіз даних табл. 1 показує, що найкращим модифікатором є ІГПВ, в присутності якого величина аналітичного сигналу зростає \approx у 3 рази та підвищується його збіжність. Максимальна температура піролізу при визначенні Цинку методом ЕТААС при застосуванні ІГПВ складає 500°C. Тому подальші дослідження проводили із застосуванням як хімічного модифікатора ІГПВ. Включення стадії піролізу при визначенні Цинку методом ЕТААС без модифікатора недоцільно, адже навіть при 250°C проходить зниження аналітичного сигналу визначуваного елементу.

Слід зазначити, що ефективність модифікаторів падає в ряду ІГПВ(БГПВ) – НГПВ – 4-НБГПВ. Це зумовлено зростанням термічної стійкості самих модифікаторів та їх комплексів з Цинком, а також зростанням різниці температур їх розкладу [5, 14-19].

З'ясування механізму дії модифікаторів (вивчення термічних перетворень комплексів Цинку з гідрозонами, аналіз зміни характеру адсорбційності, тощо) показало, що він аналогічний механізму дії інших органічних модифікаторів, зокрема проходять наступні процеси: на ранніх стадіях розкладу комплексів проходить їх часткова деструкція з утворенням проміжних радикалів, які активують карбонову поверхню кювети (розірвані зв'язки). Після цього проходить часткова термостабілізація з утворенням метастабільних продуктів розкладу комплексів (попереджає втрату аналіту), а подальший розклад комплексу призводить до утворення оксиду Цинку. Залишкові продукти розкладу органічної матриці комплексу витісняють з кювети залишки кисню, створюючи відновлювану атмосферу. На стадії атомізації оксид Цинку легко відновлюється на активованій поверхні графітової кювети і Цинк переходить в газову фазу. Саме це сприяє зростанню величини аналітичного сигналу Цинку при використанні модифікаторів [14, 20, 21].

Вивчення впливу можливих компонентів матриці досліджуваного об'єкту на атомно-адсорбційне визначення Цинку в присутності модифікатора ІГПВ при включенні стадії піролізу при 500°C показало, що застосування пропонованого модифікатора усуває вплив більшості органічних та неорганічних речовин, проте вплив хлоридів металів (зокрема NaCl) усувається лише частково. Пряме визначення Цинку можливе лише при концентрації хлориду натрію до 2%. Цього недостатньо для ефективного визначення Цинку в кухонній солі з огляду на його вміст на рівні 0,1-9,0 мг/кг [2], хоча нормований вміст Цинку згідно МБВ 5061-89 складає $\leq 10,0$ мг/кг [22]. Відносно низька ефективність модифікатора ІГПВ по відношенню до NaCl зумовлена, очевидно, малим вмістом Гідрогену в складі модифікатора [15, 16].

Крім того, хлориди викликають значне неселективне поглинання, яке хоч і усувається корекцією фону, проте погіршує метрологічні характеристики методик аналізу. Як приклад, на рис. 1 представлено вплив хлориду натрію на адсорбційність Цинку без модифікатора і піролізу (а), а також в присутності модифікатора ІГПВ та піролізу при 500°C (б).

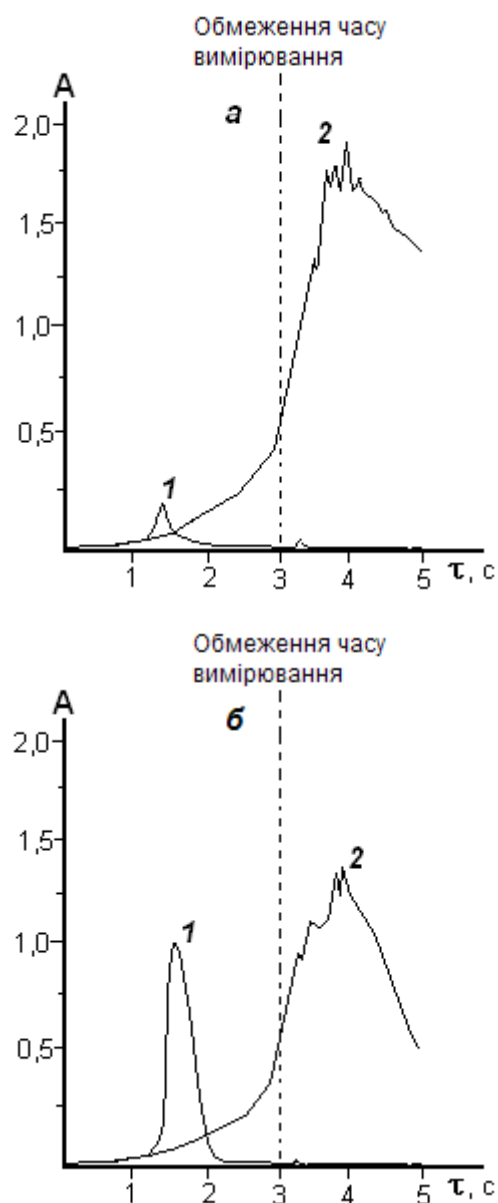


Рис. 1. Вплив NaCl на адсорбційність Цинку (без корекції фону): $C_{Zn}=0,005$ мк/дм³; $C_{NaCl}=2\%$; **а** – без модифікатора та піролізу; **б** – в присутності ІГПВ 0,005 М та піролізу при 500°C; 1 – адсорбційність Цинку; 2 – неселективне поглинання.

Дані рис. 1 підтверджуються результатами визначення металів методом ЕТААС в розчинах хлориду кальцію [4]. Тому нами використаний відомий прийом згідно [4], а саме обмеження часу вимірювання абсорбції (до 3 с), що частково вирішує проблему неселективного поглинання.

Для визначення Цинку в розчинах хлориду натрію нами запропонований модифікатор на основі поєднання ІГПВ та NH_4NO_3 . Такий прийом нами використаний для визначення Купруму в природних солених водах та розсолах [15, 16]. Використання нітрату амонію направлено на усунення впливу основних кількостей хлоридів, а ІГПВ – для усунення впливу інших можливих компонентів матриці зразку, підвищення величини аналітичного сигналу Цинку та зростання його збіжності. Дослідження показали, що застосування даного модифікатору усуває вплив NaCl до концентрації 15% і дозволяє проводити безпосереднє визначення Цинку методом ЕТААС. Хіміко-аналітичні характеристики методу ЕТААС при визначенні Цинку з використанням модифікатору (ІГПВ+ NH_4NO_3) є наступними: максимальна температура піролізу – 750°C ; зростання величини аналітичного сигналу Цинку (ΔA) – 3,52; межа виявлення Цинку (за $3S$ -критерієм) – $0,008 \text{ мг/дм}^3$; лінійність градувального графіку при визначенні Цинку – до $1,03 \text{ мг/дм}^3$.

На основі проведених досліджень розроблена методика визначення Цинку в кухонній солі методом ЕТААС з використанням модифікатора (ІГПВ+ NH_4NO_3).

Методика визначення Цинку в кухонній солі. Наважку зразку солі (10,00 г) розчиняють в $50\text{--}60 \text{ см}^3$ води і переносять в мірну колбу на $100,0 \text{ см}^3$. В одержаному розчині розчиняють 0,5 г ІГПВ і до мітки об'єм доводять дистильованою водою. Одержаний розчин безпосередньо аналізують, вимірюючи адсорбційність методом ЕТААС (об'єм проби 20 мкл) з включенням стадії піролізу при 750°C протягом 20 с в потоці аргону. Попередньо в графітову кювету мікродозатором додають 10 мкл насиченого розчину NH_4NO_3 . Результати визначення Цинку в зразках кухонної солі представлені у табл. 2.

Таблиця 2. Результати визначення вмісту Цинку в зразках кухонної солі ($n=6$; $P=0,95$).

Зразок солі	Знайдено Zn, мг/кг	
	Метод ЕТААС	Полярнографія [2]
Сіль морська харчова	$3,96 \pm 0,22$	$3,78 \pm 0,25$
Сіль кам'яна	$2,31 \pm 0,15$	$2,39 \pm 0,19$
Сіль виварна «Екстра», йодована	$0,42 \pm 0,03$	$0,46 \pm 0,04$
Сіль кам'яна, йодована	$1,04 \pm 0,07$	$0,99 \pm 0,08$

Примітка. $C_{\text{АІ}}=0,2 \text{ мг/дм}^3$; ΔA – збільшення величини аналітичного сигналу металу при використанні модифікатору (усереднені значення); $T_{\text{пір}}, ^\circ\text{C}$ – температура піролізу.

Аналіз даних табл. 2 показує, що запропонована методика визначення Цинку в кухонній солі методом ЕТААС з використанням модифікатору дає надійні результати, є чутливою, вона експресна і більш відтворювана ніж стандартна методика визначення Цинку.

Висновки

Запропонована методика прямого визначення Цинку в кухонній солі методом електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії з використанням модифікатору на основі поєднання ізонікотиноїлгідрозону піровиноградної кислоти та нітрату амонію.

Література

1. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп / Под ред. Филова В.А. – Л.: Химия, 1988. – 512 с.
2. Чмиленко Ф.А. Безкровный Г.М., Бакланов А.Н. Анализ поваренной соли и рассолов. – Дніпропетровськ: Вид-во ДДУ, 1994. – 276 с.
3. Чмиленко Ф.А., Бакланова Л.В. Электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца, меди и кадмия в хлоридсодержащих растворах // Химия и технология воды. – 1997. – т. 19, № 3. – С. 268-274.
4. Игнатова С.Н., Вольнский А.Б. Определение кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля и хрома в концентрированных растворах хлорида кальция методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // Журн. аналит. химии. – 2001. – т. 56, № 11. – С. 1158-1162.
5. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю., Мишанич Н.І. Визначення купруму в розсолах

методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2002. – Вип. 7. – С. 94-97.

6. Алемасова А.С.. Высокотемпературные процессы превращения комплексообразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе. – Донецк: Изд-во ДонГУ, 1997. – 297 с.

7. Мещанинова Н.В., Алемасова А.С. Химическая модификация концентратов в электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии // Аналитика и контроль. – 2006. – т. 10, № 1. – С. 3-16.

8. Чуенко А.В., Латаева А.В., Никипелова Е.М. Особенности определения меди и цинка в минеральных водах и пелоидах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией // Химия и технология воды. – 2009. – т. 31, № 1. – С. 50-56.

9. Патент 28528 UA, МПК С 02F1/62. Спосіб визначення цинку / Нікіпелова О.М., Латаєва А.В., Чуенко А.В. – Опубл. 10.12.07, Бюл. № 20.

10. Вольтинский А.Б. Химические модификаторы в современной электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии // Журн. аналит. химии. – 2003. – т. 58, № 10. – С. 1015-1032.

11. Volynsky A.B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2004. – V. 59, № 12. – P. 1799-1821.

12. Алемасова А.С., Высоцкий Ю.Б., Щепина Н.Д., Муратов Д.В. Модифицирование поверхности графитовой печи с использованием химических модификаторов на основе комплексов палладия(II) в электротермическом атомно-абсорбционном методе // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – т. 1, № 2. – С. 108-115.

13. Volynsky A.B., Spivakov B.Ya., Zolotov Yu.A. Solvent extraction – electrothermal atomic-absorption analysis // Talanta. – 1984. – V. 31, № 6. – P. 449-458.

14. Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному

аналізі // Автореф. дис. ... докт. хім. наук: 02.00.02 / Дніпропетровськ, 2000. – 33 с.

15. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. Атомно-абсорбционное определение меди в морской воде и природных рассолах // Химия и технология воды. – 2004. – т. 26, № 6. – С. 567-573.

16. Сухарев С., Сухарева О., Мишанич Н., Чундак С., Гісем Д. Розробка методів фонового моніторингу купрум у природних солених водоймах // Матеріали Другої Міжнародної наукової конференції «Молодь у вирішенні регіональних та транскордонних проблем екологічної безпеки». – Чернівці: Золоті литаври, 2003. – С. 144-147.

17. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. Визначення кадмію, плюмбуму, купрум та мангану в харчових продуктах методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії // Укр. хім. журн. – 2003. – т. 69, № 7. – С. 51-54.

18. Сухарев С.Н., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю. Атомно-абсорбционное определение алюминия в водах // Химия и технология воды. – 2010. – 32, № 4. – С. 408-414.

19. Сухарев С.М., Делеган-Кокайко С.В., Сухарева О.Ю. Ацилгідрозони пірвіноградної кислоти як хімічні модифікатори в атомно-абсорбційній спектрометрії // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія Хімія. – 2011. – № 1 (25). – С. 52-58.

20. Щепина Н.Д., Алемасова А.С. Модификация высокотемпературных процессов в электротермической атомно-абсорбционной с использованием палладийкомплексных модификаторов // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология. – 2005. – т. 48, № 1. – С. 7-12.

21. Сухарев С.М. Комплекси металів з органічними похідними гідрозину в спектроскопічних методах аналізу природних і технічних об'єктів // Автореф. дис. на здобуття ... докт. хім. наук. 02.00.02. – Одеса: ФХІ НАНУ, 2012. – 37 с.

DETERMINATION OF ZINC IN ROCK SALT BY THE METHOD OF ELECTROTHERMAL ATOMIC-ABSORPTION SPECTROSCOPY

Sukhareva O.Yu., Sukharev S.N.

The procedure for direct determination of Zinc in rock salt by the method of electrothermal atomic-absorption spectroscopy with using of isonicotinoylhydrazone pyrroacemic acid and nitrate ammonium as modifier is proposed.