УДК 543.421:547.235

ВИКОРИСТАННЯ ГІДРАЗИДІВ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ ЯК МОДИФІКАТОРІВ МАТРИЦІ ПРИ ВИЗНАЧЕННІ МЕТАЛІВ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНОЇ СПЕКТРОМЕТРІЇ

Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Делеган-Кокайко С.В.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46.

Для визначення сполук металів в різноманітних об'єктах широко використовується метод атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС) [1-4]. В той же час забезпечення чутливості, правильності і відтворюваності методу ААС потребує усунення матричних перешкод, які зумовлені впливом природи матриці досліджуваного зразку на аналітичний сигнал, що не усувається корекцією фону [5-7]. Найбільш часто для усунення матричних ефектів використовують хімічні модифікатори, які забезпечують контрольоване хімічне оточення визначуваного елементу в момент атомізації [8-12]. Більшість хімічних модифікаторів матриці – це комплексні сполуки паладію з органічними лігандами, які є дорогими і тому збільшують собівартість аналітичного контролю.

В попередніх роботах нами показано, що ефективними і недорогими модифікаторами матриці, при визначенні металів методом електротермічної ААС, є ацилгідразони карбонових кислот, зокрема похідні піровиноградної кислоти та саліцилового альдегіду [13-16]. Ці органічні сполуки потребують синтезу, адже не входять в перелік найбільш часто вживаних органічних реагентів, тому пошук нових більш дешевих модифікаторів матриці при визначенні металів методом ААС є актуальним.

Метою даної роботи є вивчення можливості використання гідразидів карбонових кислот як модифікаторів матриці при визначенні сполук металів методом електротермічної ААС.

Вибір гідразидів карбонових кислот як модифікаторів матриці диктується двома причинами. По-перше, досить добре вивчені процеси комплексоутворення цих сполук з іонами металів, а також термічно індуковані перетворення цих комплексів. По-друге, окремі представники цього класу сполук є комерційними органічними реагентами.

Вибір електротермічного варіанту атомізації в методі ААС зумовлений тим, що він є високочутливим, легко автоматизується і дозволяє додавати модифікатор матриці як в досліджуваний розчин, так і безпосередньо в графітову кювету.

Експериментальна частина

В роботі використовували гідразиди оцтової (ГОК), масляної (ГМК), капронової (ГКК), ізомасляної (ГІМК), бензойної (ГБК) та ізонікотинової (ГІК) кислот. Окремі із досліджуваних реагентів є комерційними препаратами (марки "ч.д.а."), а деякі синтезовані і очищені за загальною методикою [17].

Вихідні стандартні розчини гідразидів карбонових кислот концентрацією 0,01 М готували шляхом розчинення їх точної наважки в диметилформаміді (марки "х.ч."). Розчини реагентів менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідних розчинів.

Вихідні стандартні розчини металів готували за методикою [18] із державних стандартних зразків розчинів металів. Розчини менших концентрацій готували відповідним розведенням вихідних розчинів.

Дослідження проводили на атомно-абсорбційному комплексі КАС-120.1 з комп'ютерною реєстрацією та корекцією фону на основі ефекту Зеєманівського розщеплення. Як джерело світла при визначенні металів використовували лампи порожнистого катоду, а як захисний газ –

високочистий аргон. Вимірювання проводили з використанням звичайних графітових кювет.

Висушування проби в графітовій кюветі та піроліз (550°С) проводили в потоці аргону, а атомізацію – в режимі “газ-стоп”. Параметри роботи КАС-120.1 наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Параметри роботи атомно-абсорбційного комплексу КАС-120.1

Крок	*t, °С*	*Час, сек.*	*Нагрів*	*Газ*	*Регулюв.*	*Вимірюв.*	*Реєстрація*	*Управління*
01	0080	020	1	4	1	0	0	0
02	0080	020	0	4	1	0	0	0
03	0550	015	1	4	1	0	0	0
04	0020	005	0	0	1	1	0	0
05	2300 - 2700	005	1	0	1	0	0	1

Примітка. Крок 03 – піроліз; крок 05 – атомізація (температура залежить від визначуваного компоненту).

Зазначені параметри роботи приладу рекомендовані для комплексу КАС-120.1 [19].

Зміну величини аналітичного сигналу металів при визначенні їх методом електротермічної ААС з використанням модифікаторів характеризували критерієм [7]:

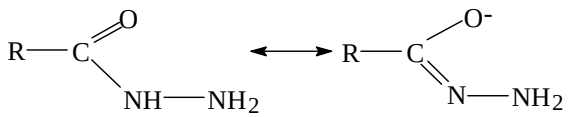
$$\Delta A = \frac{A - A_{контр}}{A_0},$$

де A – абсорбція (поглинання) з використанням модифікатору; A_0 – абсорбція без модифікатора; $A_{контр}$ – поглинання контрольного досліду (фон).

Всі результати представлені з врахуванням значення контрольного досліду.

Результати та їх обговорення

В розчинах гідразиди карбонових кислот перебувають в двох таутомерних формах, за рахунок чого можуть утворювати з іонами металів комплекси різного типу. Це, в свою чергу, призводить до зміни стійкості комплексів металів з цими лігандами, що може впливати на ефективність їх використання як модифікаторів матриці в методі ААС [15]. Загальна формула гідразидів карбонових кислот наведена нижче:



(I) (II) .

З огляду на вищесказане, можливість таутомерних перетворень лігандів слід враховувати при дослідженні гідразидів карбонових кислот як модифікаторів матриці в методі ААС. Спектрофотометричним [20] та потенціометричним методами визначені відповідні константи таутомерії (іонізації) органічних реагентів, значення яких є меншим за $1{,}0\times10^{-13}$. Це дозволяє нехтувати впливом форми (II) лігандів.

Дослідження проводили для металів, які входять до переліку токсичних елементів, що нормуються в харчових продуктах (Cu, Zn, Cd, Pb) [21], а також для Al, Ga, In.

В роботах [13-15] нами показано, що в умовах надлишку модифікатору матриці (понад 100-кратний молярний надлишок по відношенню до концентрації іону металу), його концентрація практично не впливає на ефективність визначення металів методом ААС. Тому подальші дослідження проведені без врахування даного параметру.

Результати впливу хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал при визначенні металів методом електротермічної ААС наведено в табл. 2-8.

Таблиця 2. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Купруму при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °С	$t_{атом}$ °С	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2400	0,313 0,261	0,014 0,011	— —
ГОК	— 550	2400	0,527 0,531	0,009 0,010	1,68 2,03
ГМК	— 550	2400	0,613 0,609	0,009 0,009	1,96 2,33
ГКК	— 550	2400	0,649 0,655	0,008 0,007	2,07 2,51
ГІМК	— 550	2400	0,594 0,581	0,010 0,009	1,90 2,23
ГБК	— 550	2400	0,759 0,751	0,007 0,007	2,43 2,88
ГІК	— 550	2400	0,786 0,790	0,007 0,006	2,51 3,03

Примітка. Концентрація Cu(II) – 0,1 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=324,8 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Таблиця 3. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Цинку при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °C	$t_{атом}$ °C	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2400	0,623 0,511	0,014 0,012	— —
ГОК	— 550	2400	0,766 0,758	0,011 0,011	1,23 1,48
ГМК	— 550	2400	0,854 0,811	0,010 0,009	1,37 1,59
ГКК	— 550	2400	0,984 0,953	0,009 0,008	1,58 1,86
ГІМК	— 550	2400	0,816 0,792	0,010 0,010	1,31 1,55
ГБК	— 550	2400	1,489 1,413	0,009 0,008	2,39 2,77
ГІК	— 550	2400	1,707 1,609	0,009 0,007	2,74 3,15

Примітка. Концентрація Zn(II) – 0,01 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=213,9 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Таблиця 4. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Плюмбуму при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °C	$t_{атом}$ °C	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2400	0,451 0,439	0,011 0,011	— —
ГОК	— 550	2400	0,437 0,431	0,010 0,009	0,97 0,98
ГМК	— 550	2400	0,419 0,412	0,009 0,008	0,93 0,94
ГКК	— 550	2400	0,428 0,423	0,008 0,008	0,95 0,96
ГІМК	— 550	2400	0,410 0,397	0,010 0,009	0,91 0,90
ГБК	— 550	2400	0,460 0,451	0,008 0,007	1,02 1,03
ГІК	— 550	2400	0,474 0,462	0,007 0,007	1,05 1,05

Примітка. Концентрація Pb(II) – 0,1 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=283,3 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Таблиця 5. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Кадмію при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °C	$t_{атом}$ °C	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2300	0,495 0,497	0,013 0,014	— —
ГОК	— 550	2300	0,505 0,501	0,011 0,010	1,02 1,01
ГМК	— 550	2300	0,520 0,523	0,010 0,009	1,05 1,05
ГКК	— 550	2300	0,540 0,531	0,010 0,008	1,09 1,07
ГІМК	— 550	2300	0,515 0,507	0,011 0,010	1,04 1,02
ГБК	— 550	2300	0,584 0,579	0,009 0,008	1,18 1,16
ГІК	— 550	2300	0,614 0,621	0,009 0,007	1,24 1,25

Примітка. Концентрація Cd(II) – 0,1 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=228,8 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Таблиця 6. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Алюмінію при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °C	$t_{атом}$ °C	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2700	0,073 0,065	0,015 0,014	— —
ГОК	— 550	2700	0,107 0,103	0,011 0,010	1,47 1,58
ГМК	— 550	2700	0,116 0,112	0,010 0,009	1,59 1,72
ГКК	— 550	2700	0,125 0,119	0,010 0,009	1,71 1,83
ГІМК	— 550	2700	0,112 0,103	0,011 0,010	1,53 1,58
ГБК	— 550	2700	0,145 0,141	0,009 0,008	1,98 2,17
ГІК	— 550	2700	0,156 0,148	0,009 0,008	2,13 2,28

Примітка. Концентрація Al(III) – 0,2 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=309,3 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Таблиця 7. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Галію при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °C	$t_{атом}$ °C	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2300	0,173 0,159	0,012 0,011	— —
ГОК	— 550	2300	0,322 0,307	0,009 0,009	1,86 1,93
ГМК	— 550	2300	0,370 0,355	0,009 0,008	2,14 2,23
ГКК	— 550	2300	0,408 0,391	0,008 0,008	2,36 2,46
ГІМК	— 550	2300	0,367 0,341	0,010 0,009	2,12 2,14
ГБК	— 550	2300	0,491 0,472	0,007 0,007	2,84 2,97
ГІК	— 550	2300	0,486 0,471	0,007 0,006	2,81 2,96

Примітка. Концентрація Ga(III) – 0,1 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=287,4 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Таблиця 8. Вплив хімічних модифікаторів на аналітичний сигнал Індію при визначенні його методом ААС (n=6)

Ліганд (L)	$t_{піролізу}$ °C	$t_{атом}$ °C	A, A_0	S	$\Delta A = \frac{A}{A_0}$
—	— 550	2400	0,213 0,189	0,011 0,010	— —
ГОК	— 550	2400	0,294 0,281	0,010 0,009	1,38 1,49
ГМК	— 550	2400	0,322 0,309	0,009 0,008	1,51 1,63
ГКК	— 550	2400	0,360 0,342	0,009 0,007	1,69 1,81
ГІМК	— 550	2400	0,317 0,301	0,009 0,008	1,49 1,59
ГБК	— 550	2400	0,449 0,441	0,007 0,006	2,11 2,33
ГІК	— 550	2400	0,456 0,448	0,007 0,005	2,14 2,37

Примітка. Концентрація In(III) – 0,1 мг/дм^3; $\lambda_{рез}$=303,9 нм; концентрація L – 0,001 моль/дм^3.

Аналіз даних табл. 2-8 свідчить, що додавання модифікаторів матриці (гідразидів карбонових кислот) значно покращує відтворюваність визначення металів методом електротермічної ААС.

Найбільш відчутний вплив модифікаторів матриці на величину аналітичного сигналу спостерігається при визначенні Купруму(II), Цинку(II), Алюмінію(III), Галію(III) та Індію(III). При використанні хімічних модифікаторів чутливість їх визначення методом електротермічної ААС зростає близько 1,5-3,2 рази. Це є важливим критерієм у випадках, коли досліджувана проба потребує мінералізації, адже дозволяє зменшити наважку зразку, а відтак пришвидшити стадію пробопідготовки. Важливе значення має покращення метрологічних характеристик методу ААС при визначенні Алюмінію.

Включення стадії піролізу (при 550°C) дозволяє забезпечити доозолення проби, що покращує метрологічні параметри методики визначення металів. При використанні досліджуваних модифікаторів матриці стадія піролізу проходить без відчутної втрати досліджуваного елементу.

Серед досліджуваних гідразидів карбонових кислот найбільш ефективними, як модифікатори матриці в методі ААС, є гідразиди бензойної (ГБК) та ізонікотинової (ГІК) кислот. Ці сполуки є комерційними реагентами, відносно недорогими та доступними.

На основі проведених досліджень розроблені методики визначення Алюмінію в питних водах м. Ужгорода, а також Купруму та Цинку в рослинній сільськогосподарській сировині методом електротермічної ААС з використанням хімічного модифікатора – гідразиду ізонікотинової кислоти. Результати дослідження представлені в табл. 9, 10.

Таблиця 9. Результати визначення Алюмінію в питних водах м. Ужгорода методом ААС (P=0,95; n=6)

Зразок	*Знайдено Al, мг/дм^3*		*Знайдено Al [23], мг/дм^3*		*ГДК$_{Al}$, мг/дм^3 [24]*
	X	S_r	X	S_r	
№ 1	0,072	0,037	0,073	0,031	≤ 0,5
№ 2	0,083	0,031	0,081	0,029	≤ 0,5
№ 3	0,078	0,032	0,077	0,033	≤ 0,5
№ 4	0,050	0,036	0,052	0,035	≤ 0,5
№ 5	0,064	0,031	0,063	0,025	≤ 0,5
№ 6	0,067	0,031	0,068	0,023	≤ 0,5

Примітка. Концентрація ГІК – 0,001 моль/дм^3; зразки води 1-3 відібрані з водогону правобережної частини м. Ужгорода, зразки 4-6 – з лівобережної.

Методика визначення Al в питних водах. До досліджуваної питної води додають розчин ГІК в диметилформаміді, щоб його кінцева концентрація складала 0,001 моль/дм^3. Одержаний розчин безпосередньо аналізують, включаючи перед стадією атомізації піроліз (доозолення) при 550°С в потоці аргону. Аналогічно готують контрольний дослід.

При проведенні розрахунків враховують розведення питної води.

Методика визначення Cu та Zn в рослинній сировині. Наважку рослинної сировини мінералізують згідно [22]. В мінералізат додають розчин ГІК в диметилформаміді з розрахунку, щоб його кінцева концентрація складала не менше як 0,002 моль/дм^3, і тільки після цього об'єм мінералізату доводять до точного об'єму. Одержаний розчин безпосередньо аналізують, включаючи перед стадією атомізації піроліз (доозолення) при 550°С в потоці аргону. Аналогічно готують контрольний дослід.

Таблиця 10. Результати визначення Купруму та Цинку в рослинній сировині методом електротермічної ААС з використанням модифікатора матриці ГІК (P=0,95; n=6)

Проба	*Знайдено, мг/кг*							
	Cu		Cu за [1]		Zn		Zn за [1]	
	X	S_r	X	S_r	X	S_r	X	S_r
Картопля	0,119 ± 0,005	0,041	0,123 ± 0,006	0,048	0,217 ± 0,008	0,039	0,224 ± 0,011	0,047
Буряк	0,231 ± 0,008	0,039	0,225 ± 0,010	0,043	0,194 ± 0,009	0,045	0,189 ± 0,010	0,051
Перець солодкий	0,193 ± 0,007	0,036	0,191 ± 0,009	0,045	0,388 ± 0,014	0,036	0,387 ± 0,016	0,041
Виноград	0,307 ± 0,010	0,032	0,312 ± 0,013	0,041	0,239 ± 0,008	0,035	0,242 ± 0,010	0,042
Яблука	0,092 ± 0,004	0,044	0,089 ± 0,005	0,052	0,113 ± 0,005	0,044	0,109 ± 0,006	0,054

Примітка. Згідно МБВ 5061-89 [20] ГДК Купруму в рослинній сировині (овочі і картопля, фрукти і виноград) складає ≤ 5,0 мг/кг , ГДК Цинку – ≤ 10 мг/кг.

Аналіз даних табл. 9, 10 свідчить про те, що досліджувані зразки відповідають вимогам нормативних документів. Пропоновані методики визначення Алюмінію в питних водах, а також Купруму та Цинку в рослинній сировині характеризуються простотою виконання та мають задовільні метрологічні характеристики.

Висновки

Показана ефективність використання гідразидів карбонових кислот як модифікаторів матриці при визначенні металів методом електротермічної атомно-абсорбційної спектрометрії.

Література

1. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсических элементов. Введен в действие с 01.01.1998.

2. Симонова В.И. Атомно-абсорбционные методы определения элементов в породах и минералах. – Новосибирск: Наука,1986.–214 с.

3. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. – М.: Химия, 1985. – 320 с.

4. Столярова И.А., Филатова М.П. Атомно-абсорбционная спектрометрия при анализе минерального сырья. – Л.: Недра, 1981.–152 с.

5. Brennan M.C. A practical approach to quantitative metal analysis of organic matrices. – Wiltshire: Wiley, 2008. – 278 p.

6. Алемасова А.С., Шевчук І.О. Хімічні реактиви в атомно-абсорбційному аналізі. К.: НМК ВО, 1993. – 93 с.

7. Алемасова А.С. Високотемпературні процеси перетворення комплексоутворювачів та комплексів металів в атомно-абсорбційному аналізі // Автореферат дис. на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук. – Дніпропетровськ, 2000. – 33 с.
8. Игнатова С.Н., Волынский А.Б. // Журн. аналит. химии. – 2001. – **56**, № 11. – С. 1158-1162.
9. Луговой К.С., Алемасова А.С. // Укр. хим. журн. – 2007. – **73**, № 3-4. – С. 55-59.
10. Алемасова А.С., Рафалюк В.В., Морева В.В. // Укр. хим. журн. – 1998. – **64**, № 12. – С. 112-117.
11. Щепина Н.Д., Алемасова А.С. // Укр. хим. журн. – 2002. – **68**, № 5-6. – С. 75-78
12. Алемасова А.С., Мещанинова Н.В., Зінченко Т.В. // Химия и технология воды. – 2005. – **27**, № 5. – С. 453-459.
13. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю, Чундак С.Ю., Мишанич Н.І. // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2002. – Вип. 7. – С. 94-97.
14. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Чундак С.Ю. // Укр. хім. журн. – 2003. – **69**, № 7. – С. 51-54.
15. Сухарев С.Н., Сухарева О.Ю., Мишанич Н.И., Сливка М.В. // Химия и технология воды. – 2004. – **26**, № 6. – С. 567-573.
16. Сухарев С.М., Сухарева О.Ю., Ривак Т.С. // Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія хімія. – 2005. – Вип. 14. –С. 126-130.
17. Греков А.П. Органическая химия гидразина. – К.: Техника, 1966. – 235 с.
18. Инструкция по применению Государственных стандартных образцов растворов металлов и неметаллов. - Одесса: СКТБ ФХИ АН Украины, 1991. – 4 с.
19. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Методические рекомендации. – Сумы: АО «Селми». – 1997. – 36 с.
20. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с.
21. Медико-биологические требования и санитарные нормы качества продовольственного сырья и пищевых продуктов. – М.: Изд-во стандартов, 1990.
22. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсических элементов. Введен в действие с 01.01.98.
23. ГОСТ 18165-81. Вода питьевая. Метод определения массовой концентрации алюминия. Введен в действие с 01.07.82.
24. ГОСТ 2874-82. Вода питьевая. Гигиенические требования и контроль за качеством. Введен в действие с 01.07.82.

APPLICATION OF ACYLHYDRAZINE'S AS MATRIX MODIFIERS FOR THE DETERMINATION OF METALS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

S.N. Sukharev, O.Yu. Sukhareva, S.V. Delegan-Kokajko

The efficiency of acylhydrazine's use as modifiers of the matrix for the determination of metals by electrothermal atomic absorption spectrometry had shown.