

УДК 343.983:547.26

М.Д. Щербаченко, експерт

Научно-исследовательского экспертно-криминалистического центра при УМВД Украины на Одесской железной дороге

ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА И КАДМИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СПИРТАХ

Освещены вопросы оптимизации и обоснования условий прямого электротермического атомно-абсорбционного определения микроколичеств свинца и кадмия в различных алкогольных напитках с помощью графитовой втулки-фильтра с использованием модификаторов матрицы: нитрата палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, моногидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, и их смесей.

Ключевые слова: свинец, кадмий, микроколичество, модификаторы матрицы.

Висвітлено питання щодо оптимізації та обґрунтування умов прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення мікрокількості свинцю і кадмію у різних алкогольних напоях за допомогою графітової втулки-фільтра з використанням модифікаторів матриці нітрату паладію $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, нітрату магнію $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, моногідрофосфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, дігідрофосфату амонію $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, та їх сумішей.

The paper studies the problems of optimization of the conditions of the direct electrothermal atomic absorption determination of the trace amounts of lead and cadmium in alcoholic beverages with graphite filter bush and matrix modifying additives: palladium nitrate $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, magnesium nitrate $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, ammonium monohydrophosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, ammonium dihydrophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ and their compounds.

Электротермическое атомно-абсорбционное (далее — ЭТ ААС) определение свинца (далее — Pb) и кадмия (далее — Cd) проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн-3М» с комплексом для электротермической атомизации «Графит-7» (производства СОКБА НПО «Химвавтоматика», г. Северодонецк). Анализируемые растворы (10 мкл), содержащие 2×10^{-10} г Pb и 1×10^{-11} г Cd, испаряли с интегрированной платформы Львова и графитовой втулки-фильтра лабораторного изготовления из графита марки «МПГ-4» (рис. 1). Неселективное поглощение света компенсировали с помощью дейтериевого корректора фона, а источниками первичного излучения служили соответствующие спектральные лампы с полым катодом типа ЛСП. Интегральные абсолютные (Q) и относительные (Q/Q₀) значения поглощательной способности атомов Pb и Cd (где Q и Q₀ — поглощательная способность в присутствии и отсутствии мешающего компонента и/или модификатора матрицы (далее — ММ) соответственно) регистрировали

по их резонансным спектральным линиям 283,3 нм и 228,8 нм соответственно при ширине щели монохроматора 0,2 мм.

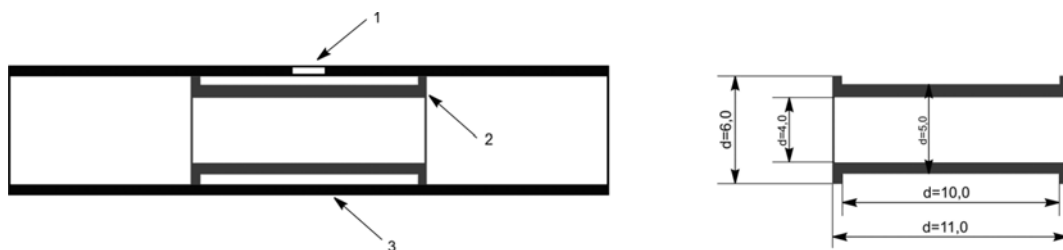


Рис. 1. Общий вид электротермической графитовой трубчатой печи с графитовой втулкой-фильтром:

1 — отверстие для дозирования, 2 — втулка-фильтр, 3 — трубчатая печь

В качестве ММ исследовали растворы (10 мкл) нитрата палладия $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, моногидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, дигидрофосфата аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (все производства фирмы «Мерск», марки «Suprapure»), а также их смеси с концентрацией основного вещества 1—2 г/дм³. Стандартные растворы, содержащие от 0,0001 мг/дм³ до 0,05 мг/дм³ Pb и Cd, готовили путем последовательного разбавления (в 5—10 раз) деионизированной и бидистиллированной водой, подкисленной до 0,3 % об. азотной кислотой (производства фирмы «Мерск», марки «Suprapure»), соответствующих государственных стандартных образцов раствора металла (производства СКТБ ФХИ НАН Украины, г. Одесса).

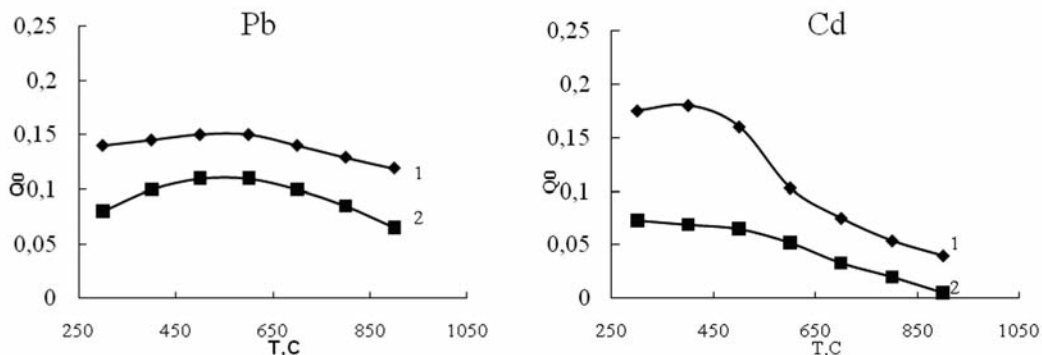
При оптимизации операционных параметров программированного нагрева электротермической графитовой трубчатой печи атомизатора «Графит-7» варьировали ее температуру на стадиях пиролиза (озоления) и атомизации, включая в соответствующую программу цикл предатомизации в режиме «газ-стоп», то есть при отключенном обдуве печи защитным газом — аргоном (Ar) марки особой чистоты (осч).

Поскольку условия ЭТ ААС определений в значительной степени зависят от конструкционных особенностей атомизирующего устройства, качества графитовой печи и ее пиролитического покрытия, а также от состава исследуемых растворов, рассматривали влияние температуры на величину атомного поглощения Pb и Cd на стадии озоления и атомизации (рис. 2).

Было установлено, что графитовая втулка-фильтр позволяет приблизительно в 1,5—2,5 раза по сравнению с платформой Львова повысить чувствительность определения Pb и Cd. При этом температура печи на стадии озоления не должна превышать 600 °C для Pb и 450 °C для Cd.

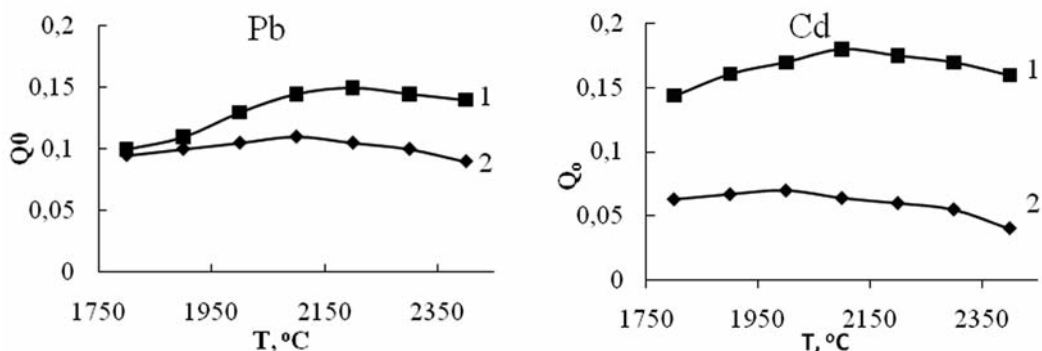
Одновременно с этим оптимизировали температуру печи на стадии атомизации, которую при работе с графитовой втулкой-фильтром можно поднять до $T = 2100\text{—}2150$ °C (рис. 3). В отличие от техники испарения микроколичеств Pb и Cd с платформы Львова, при работе с графитовой втулкой-фильтром время их полного испарения, а также амплитуда пиковых значения абсорбционности атомов возрастают. Повышение амплитуды можно объяснить снижением неэффективных потерь Pb и Cd на начальных этапах атомизации вследствие большего, по сравнению с платформой Львова, запаздывания нагрева графитовой втулки-фильтра и попадания паров аналита в изотермическую аналитическую зону.

Увеличение времени полного испарения, вероятно, вызвано увеличением времени переноса паров элемента при их диффузии через нагретый пористый графит.



1) 2)

Рис. 2. Влияние температуры печи (Т °С) на стадии озолоения на величину атомного поглощения (Q₀) Pb и Cd при их испарении: 1) — с графитовой втулки-фильтра; 2) — с платформы Львова



1) 2)

Рис. 3. Влияние температуры печи (Т °С) на стадии атомизации на величину атомного поглощения (Q₀) Pb и Cd при их испарении: 1) — с графитовой втулки-фильтра; 2) — с платформы Львова

Как известно, использование аналитической практики ЭТ ААС, в том числе при определении Pb и Cd, ММ на основе палладия и фосфатов аммония, позволяет существенно понизить, а в ряде случаев и устранить различного рода помехи [1]. В связи с этим представлялось интересным исследовать следующие составы: Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂/NH₄H₂PO₄, а также Pd(NO₃)₂/(NH₄)₂H₂PO₄ в различных соотношениях (2:1, 1:1, 1:2) указанных компонентов при испарении аналита с графитовой втулки-фильтра и установить ее соответствующие аналитические характеристики.

В результате проведения исследования установлено, что из перечисленных выше ММ наиболее эффективными являются NH₄H₂PO₄ и/или смесь Pd(NO₃)₂ с Mg(NO₃)₂ с содержанием Pd(NO₃)₂ 2 × 10⁻⁵ г, Mg(NO₃)₂ 1 × 10⁻⁵ г и NH₄H₂PO₄ 2 × 10⁻⁵ г.

Так, испарение Pb с графитовой втулки-фильтра с использованием Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ позволяет без заметных потерь элемента поднять температу-

ру печи на стадии озоления до 1000 °С, а $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, кроме этого, еще и где-то в 1,3 раза повысит чувствительность его определения (рис. 4).

Влияние добавок $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ или $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ на термическую стабилизацию Cd на стадии озоления незначительно (при этом температура печи с графитовой втулкой-фильтром не должна превышать $T = 500\text{—}550$ °С).

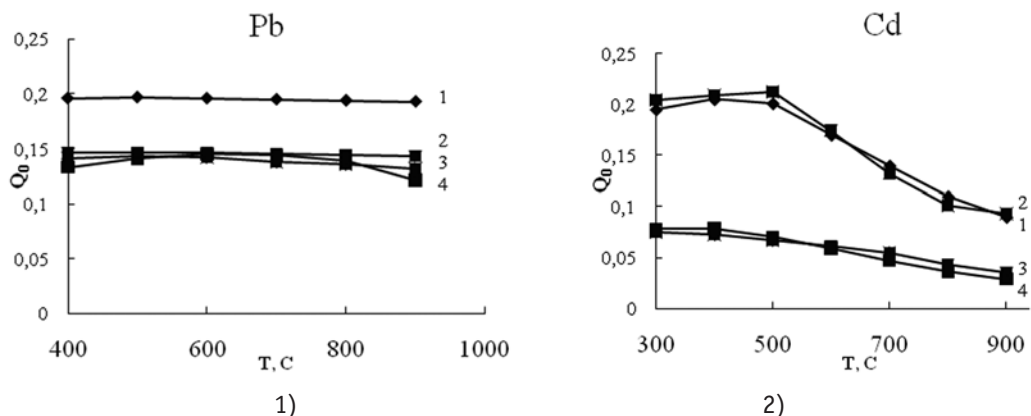


Рис. 4. Влияние температуры печи на стадии озоления (T °С) на величину атомного поглощения (Q_0) Pb и Cd при их испарении с платформы Львова с использованием $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (3) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (4), а также с графитовой втулки-фильтра с использованием $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (2) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (1) (температура печи на стадии атомизации — 2100 °С)

Таким образом, были обоснованы и оптимизированы условия прямого ЭТ ААС определения Pb и Cd с графитовой втулкой-фильтром с использованием ММ (табл. 1).

Таблица 1

Условия ЭТ ААС определения Pb и Cd с графитовой втулкой-фильтром с использованием ММ

Шаг	Стадия нагрева печи	Температура печи, T °С		Скорость нагрева, T °С/сек ⁻¹	Время, с	Поток Ar, мл/мин ⁻¹
		Pb	Cd			
1	Высушивание	80	80	10	20	200
2	Озоление	250	250	20	15	200
3	Озоление	1000	550	50	25	200
4	Предатомизация	1000	550	—	3	0
5	Атомизация	2200	2100	~2000	2—5	0
6	Очистка	2400	2400	~2000	2	200

В приведенных условиях время жизни графитовой втулки-фильтра составляет 300—350 элементоопределений.

Применение графитовой втулки-фильтра и указанных выше ММ позволило отделить регистрируемое атомное поглощение Pb от неселективного поглощения света, вызванного присутствием в алкогольных напитках большого количества различных (сивушных) масел, а также уменьшить (по сравнению с техникой испарения с платформы Львова) его величину (рис. 5). Для устранения систематических погрешностей, обусловленных неполным разделением профилей атомного и несе-

лективного поглощения, учитывали так называемый холостой сигнал, которому соответствовало регистрируемое интегральное значение абсорбционности атомов Pb при атомизации модельного раствора морской воды.

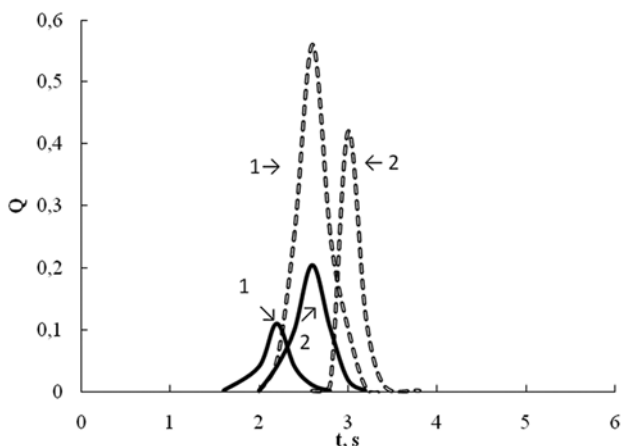


Рис. 5. Профили атомного (сплошная линия) и неселективного (прерывистая линия) поглощения 2×10^{-10} г Pb при его испарении из образца разбавленной (1:3) бражки с использованием ММ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$:
1) с платформы Львова; 2) с графитовой втулки-фильтра

По мнению некоторых исследователей, эффект разделения пиков и уменьшения неселективного сигнала обусловлен различной скоростью диффузии атомных и молекулярных паров через нагретый пористый графит втулки, что, по их мнению, может быть связано с образованием соединений включения щелочных и щелочноземельных металлов с графитом [2; 3; 4].

Установленные в ходе исследования соответствующие аналитические характеристики прямого ЭТ ААС определения Pb и Cd с графитовой втулкой-фильтром с использованием ММ представлены в таблице 2 (при этом пределы обнаружения и определения элементов оценивали по методике руководства [5] по критериям 3σ и 10σ , соответственно, при $n = 10$).

Таблица 2

Аналитические характеристики ЭТ ААС определения Pb и Cd с графитовой втулкой-фильтром и платформой Львова с использованием ММ

Аналитическая характеристика	ЭТ (испарение с платформы Львова)		ЭТ (испарение с ГВФ)	
	Pb	Cd		
Характеристическая концентрация элемента*, мкг/дм ³	0,09	0,04	0,06	0,0015
Предел обнаружения, мкг/дм ³	1,1	0,06	0,5	0,02
Предел определения, мкг/дм ³	3	0,15	1,5	0,05
Сходимость, %	3,4	3,1	3,6	3,0

*Характеристическая концентрация — концентрация элемента, соответствующая 0,00434 единицам абсорбционности его атомов.

Результаты проведенных исследований были использованы при анализе различных алкогольных напитков (при этом образцы не подвергали предварительной пробоподготовке, а непосредственно вводили в атомизатор). Они также легли в основу достаточно простой, быстрой (5—7 мин) и чувствительной методики прямого ЭТ ААС определения Pb и Cd в различных алкогольных напитках. Точность определения этих элементов проверена в соответствии с основными правилами математической статистики при обработке результатов химического анализа. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3

**Результаты ЭТ ААС определения Pb и Cd
в различных алкогольных напитках с помощью графитовой
втулки-фильтра ($n = 3$; $P = 0,95^*$)**

Определяемый элемент	Анализируемые алкогольные напитки	Найденное содержание элемента ($C_{cp} \pm \Delta c$) мкг/дм ³			
		ЭТ ААС с графитовой втулкой-фильтром	Sr1	ЭТ ААС с платформой Львова	Sr2
Pb Cd	Водка «Зеленая марка»	1,9 ± 0,2 0,21 ± 0,03	0,05 0,06	2,2 ± 0,3 0,18 ± 0,03	0,05 0,07
Pb Cd	Коньяк «Десна»	2,1 ± 0,3 0,22 ± 0,04	0,06 0,07	1,8 ± 0,3 0,21 ± 0,02	0,07 0,04
Pb Cd	Водка «Плакучая ива»	2,0 ± 0,4 0,19 ± 0,04	0,08 0,09	1,6 ± 0,4 0,23 ± 0,05	0,09 0,10
Pb Cd	Водка «Немиров»	9,2 ± 2,3	0,10	11,8 ± 4,6	0,16

**n* — общее число выполняемых определений; *P* — уровень доверительной вероятности.

Таким образом, исследование основных особенностей ЭТ ААС определения Pb и Cd в алкогольных напитках с помощью атомизатора «Графитовая втулка-фильтр» с использованием в качестве ММ смеси (2:1) Pd(NO₃)₂/Mg(NO₃)₂ и ММ NH₄H₂PO₄ показало, что температуру печи на стадии озоления можно поднять до T = 550 °C для Cd и T = 1000 °C для Pb, почти в 1,5—2,5 раза по сравнению с техникой испарения с платформы Львова повысив чувствительность ЭТ ААС определения. Различие в скорости диффузии через графитовую втулку микроколичеств Pb и Cd, а также сивушных масел способствует существенному понижению неселективного света и практически полностью устраняет величину неатомного поглощения света.

В ходе исследования было установлено, что графитовая втулка-фильтр обладает лучшими по сравнению с платформой Львова аналитическими и метрологическими характеристиками при ЭТ ААС определения Pb и Cd, а простота ее изготовления и эксплуатации дает основание надеяться на ее внедрение в широкую аналитическую практику химических лабораторий.

Разработанная методика прямого ЭТ ААС определения с помощью графитовой втулки-фильтра с использованием $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и смеси $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, а также $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в качестве ММ позволяет определить в алкогольных напитках концентрации Pb от $0,002 \text{ мг/дм}^{-3}$ и Cd от $0,0001 \text{ мг/дм}^{-3}$. При этом величина относительного стандартного отклонения (Sr) не превышает 10 %.

Список використаної літератури

1. *Schlemmer G.* Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry / G. Schlemmer, B. Welz // *Spectrochimica Acta.* — 1986. — Part B 41. — P. 1157—1165.

2 *The graphite filter furnace: a new atomization concept for atomic spectroscopy* / [Katskov D.A., McGrindle R.I., Shwarzer R., Marais P.J.J.G.] // *Spectrochimica Acta.* — 1995. — Part B 50. — P. 1543—1555.

3. *Diffusion of molecular vapors through heated graphite* / [Katskov D.A., Shwarzer R., Marais P.J.J.G., McGrindle R.I.] // *Spectrochimica Acta.* — Part B 50. — 1995. — P. 763—780.

4. *Use of a furnace with a graphite filter for electrothermal atomic absorption spectrometry* / [Katskov D.A., Shwarzer R., Marais J.J.G.P., McGrindle I.R.] // *Journ. of Analyt. At. Spectrometry.* — 1994. — Vol. 9. — P. 431—436.

5. *L'vov B.V.* Electrothermal atomization — the way toward absolute methods of atomic absorption analysis / B.V. L'vov // *Spectrochimica Acta.* — 1978. — Part B 33. — P. 153—193.

6. *Золотов Ю.А.* Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, И.М. Кузьмин. — М. : Химия, 1982. — 288 с.

7. *Мицуике А.* Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. — М. : Химия, 1986. — 152 с.