

В.М. Іщенко, канд. хім. наук
А.В. Кривошеева
О.М. Полумбрик, д. хім. наук

Ischenko V. M.,
Kryvosheeva A.V.,
Polumbryk O.M

ЕЛЕКТРОТЕРМІЧНЕ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ХРОМУ У СЕЧОВИНІ

Electrothermal atomic-absorption determination of Chrome in urea

Розроблена методика визначення Хрому у сечовині електротермічним атомно-абсорбційним методом. Показано, що застосування хімічного модифікатора на основі паладій (II) нітрату дозволяє усунути заважаючий вплив матриці об'єкту аналізу.

Ключові слова: сечовина, атомна-абсорбція, хімічні модифікатори

A method for of determination of Chrome in urea by electrothermal atomic absorption method has been developed. The results obtained using this method suggest that application of Palladium(II) nitrate chemical modifier allows to eliminate the disturbing action caused by matrix of object under analysis.

Keywords: atomic-absorption, urea, chemical modifiers

Відомо, що хімічний склад атмосфери, природних вод, ґрунтів формується не тільки за рахунок природних, але й антропогенних

факторів і, зокрема, в результаті надходження тих чи інших речовин і зв'язаних з ними хімічними перетвореннями.

Останнім часом дедалі гостріше постає питання забруднення навколишнього середовища іонами важких металів, зокрема Хрому. Хром традиційно не відносять до екотоксикантів, його $\text{ГДК}_{\text{вод.}} = 0,5$ мг/л, а $\text{ГДК}_{\text{грунт.}}: 6$ (Cr^{3+}); $0,05$ (Cr^{6+}) мг/кг. Для продуктів харчування гранично допустимі концентрації Хрому варіюються від $0,1$ до $0,3$ мг/кг [1]

Підвищений вміст Хрому у рослинах, і як результат, збільшення його вмісту у продуктах харчування, може бути обумовлений внесенням елементу разом із мінеральними добривами, аналіз яких на вміст Хрому є обов'язковим [4].

Метод атомно-абсорбційної спектроскопії з електротермічною атомізацією (ЕТААС) є одним з кращих методів визначення Хрому у різноманітних об'єктах [5]. Проте пряме його визначення методом ЕТААС у складних об'єктах, таких як ґрунти чи мінеральні зразки ускладнене через матричні ефекти [2]. Великий сольовий фон, присутність значних кількостей органічних сполук та відсутність зразків порівняння часто призводить до різниці аналітичних сигналів у калібрувальних та досліджуваних розчинах і, як наслідок, до значних систематичних похибок визначення. Одним з підходів для розв'язання вищезгаданих проблем є застосування хімічних модифікаторів, які дозволяють проведення озолення матриці зразка без втрати аналіту [7].

Метою роботи було встановлення оптимальних умов електротермічного атомно-абсорбційного визначення загального Хрому у сільськогосподарських добривах на основі сечовини та розробка відповідної аналітичної методики.

У роботі використовували паладій (II) нітрат х.ч., стандартний розчин Хрому (ГСО-26), хлоридну, нітратну кислоти ос.ч. Воду очищали згідно рекомендацій [3]. Робочі розчини хрому готували розбавленням, вихідних перед проведенням експерименту. Для ЕТААС-визначення

Хрому використовували атомно-абсорбційний спектрометр Сатурн-3П" (Северодонецьк) з електротермічним атомізатором „Графіт-2” та реєструючим програмним забезпеченням НВО „Семі”. Як джерело резонансного випромінювання використовували лампу з порожнистим катодом на Хром (ЛСП-1), для корекції неселективного поглинання використовували дейтерієвий коректор.

На першому етапі роботи проводили оптимізацію температурної програми електротермічного атомізатора. Програму атомізатора задавали за допомогою блока керування, де для кожної стадії атомізації встановлювали температуру, час і швидкість нагріву трубки атомізатора. Для підвищення відношення сигнал/шум при виборі оптимального режиму використовували можливість швидкого винесення парів проби на другій стадії нагрівання потоком аргону, а також можливість автоматичної зупинки потоку аргону на стадії атомізації (режим „газ-стоп”).

Підбір оптимального режиму нагрівання трубки проводили за такою схемою: встановлювали температуру нагрівання на першій стадії (сушка), що приблизно дорівнює температурі кипіння розчинника, на третій (атомізація) – близьку до температури кипіння Хрому, потім проводили серію вимірів сигналу при підвищенні температури на другій стадії (озолення). Встановлювали для другої стадії нагрівання трубки температуру, що відповідає сталому значенню аналітичного сигналу, і підбирали тривалість нагрівання на другій стадії таку, щоб звести до мінімуму завади від неселективного поглинання матриці. Далі вибирали температуру нагрівання на стадії атомізації, що відповідає початку сталого значення аналітичного сигналу, і встановлювали час атомізації, що є достатнім для запису аналітичного сигналу реєструючим пристроєм (програмою). Оптимальна температурна програма атомізатора наведена у таблиці 1.

На рис. 1 наведено криві атомізації 0,1 мкг Хрому у відсутності (крива 1) та у присутності (крива 2) 10 г/л сечовини. Видно, що криві атомізації не співпадають, що вказує на неоднаковість процесів атомізації Хрому. Очевидно, за умов оптимальної температурної програми при температурі озолення 800 °С не вдається повністю видалити продукти розкладу сечовини, що призводить до їх впливу на аналітичний сигнал. Підвищувати температуру на стадії озолення в цьому випадку є недоцільним, через потенційну можливість втрати Хрому.

Таблиця 1.

Температурна програма електротермічного атомізатора при визначенні Хрому (об'єм проби 10 мкл)

№	Крок програми	t, °С	Час, с	Швидкість подачі газу, мл/хв
1	Сушка1	50	10	300
2	Сушка2	110	10	300
3	Озолення	800	10	300
		1100 ^a		
4	Охолодження кювети	100	5	100
5	Атомізація	2600	3	0
6	Очистка кювети	2800	3	400

a – у присутності 2 мкг паладій (II) нітрату.

Відомо, що введення хімічних модифікаторів дозволяє у багатьох випадках термостабілізувати аналіт і дає можливість проводити озолення при значно вищих температурах. Найбільш ефективними вважаються хімічні модифікатори на основі паладій (II) нітрату [6, 7]. Тому подальшу роботу проводили вводячи до атомізатора крім досліджуваного розчину 20 мкг паладій (II) нітрату. Дослідження

показали, що за таких умов температуру на стадії озолення можна підвищити до 1100 °С.

На рис.3 (крива 3) наведено криву атомізації Хрому у присутності 10 г/л сечовини і 20 мкг паладій (II) нітрату. Видно, що при додаванні хімічного модифікатора процеси атомізації Хрому у відсутності та у присутності сечовини відбуваються за схожими механізмами, що дозволяє проводити його визначення без попереднього озолення чи відділення матриці.

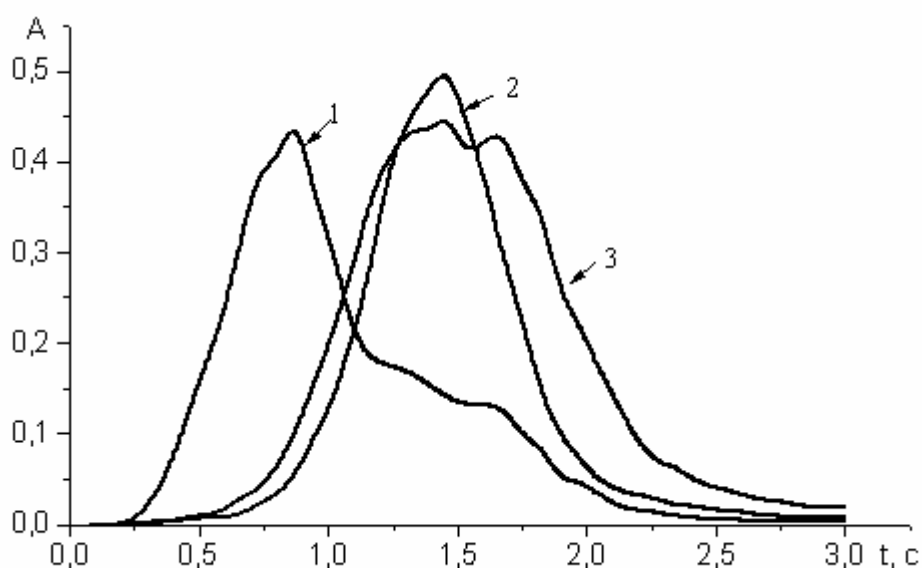


Рис.1. Криві атомізації 1 нг Cr(III): 1 – у присутності 10 г/л сечовини, 2 – водний розчин, 3 – у присутності 10 г/л сечовини та 20 мкг паладій (II) нітрату (об'єм проби 10 мкл).

На основі проведених досліджень було розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому у сечовині, яка полягала у наступному: 2,000 г препарату сечовини розчиняли у 60 мл бідистильованої води і підкислювали хлоридною кислотою до рН 3. Далі опромінювали ультразвуком при 44 кГц з інтенсивністю 10 Втсм⁻² впродовж 3 хв для руйнування комплексних сполук хрому (II) з органічними речовинами. Кількісно переносили розчин у мірну колбу на

100 мл і доводили водою до мітки. Аліквоту (10 мкл) розчину вносили в атомізатор ААС-приладу, при цьому налагоджували автоподатчик проб таким чином, щоб після кожного внесення проби досліджуваного розчину у атомізатор також вносився розчин 10 мкл розчину паладій (II) нітрату з концентрацією 2 г/л. Вимірювали атомне поглинання елементу за його резонансною лінією. Вміст Хрому у досліджуваному розчині знаходили за градувальним графіком.

У таблиці 2 наведено результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому в препараті на основі сечовини (Composite Urea) методом введено-знайдено. Видно, що методика характеризується задовільними правильністю та повторюваністю.

Таблиця 2.

Результати електротермічного атомно-абсорбційного визначення Хрому в препараті Composite Urea

(n = 3, P = 0,95)

Введено, мкг/мл	Знайдено, мкг/мл
0,15	0,13±0,02
0,30	0,31±0,01
0,60	0,58±0,03

Висновки. Проведені дослідження дозволили розробити методику атомно-абсорбційного визначення Хрому у сечовині. Методика характеризується задовільною правильністю та повторюваністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Беспмятнов Г.П., Кротов Ю.А.* Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
2. *Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М.* Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. М.: ПАИМС, 1999. 220 с.

3. *Коростелев Т.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ.-М.:Химия,1967.-304 с.

4. *Соколов М.С.* Санитарно–эпидемиологические требования к качеству агрохимикатов при их государственной регистрации / М.С. Соколов, Г.А. Жариков, А.М. Соколова // *Агро XXI*. 2003. № 1–6. – С.138–142.

5. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ / Под ред. С. З. Яковлевой. – Л.: Химия, 1983. – 144 с.

6. *Acar O., Kılıç Z., Türker R.* Determination of lead in cookies by electrothermal atomic absorption spectrometry with various chemical modifiers // *Food Chemistry*. – 2000. – Vol. 71. – P.117-122.

7. *Volynsky A. B.* Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. – 2004. – Vol.59. – P. 1799– 1821.

Надійшла до редколегії 20.03.2008