

УДК 543.422.5

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ И ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ОБРАЗЦОВ НА АНАЛИТИЧЕСКИЙ СИГНАЛ НИКЕЛЯ

© 2006 О. И. Юрченко, И. П. Харенко, Н. П. Титова

Изучено влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на аналитический сигнал никеля. Показано, что среди изученных поверхностно-активных веществ *n*-додецилсульфат натрия максимально повышает чувствительность и избирательность определения никеля. Разработан проект методики атомно – абсорбционного определения никеля в продуктах питания с применением додецилсульфата натрия в качестве модификатора. Предел обнаружения никеля:  $C_{\min} = 0.01$  мкг/мл.

Сегодня в связи с решением ряда экологических проблем, повышением требований к качеству продуктов питания и питьевой воды все острее становится проблема границы определения микроколичеств металлов и повышения точности методов их определения. В соответствии с международными требованиями объединенной комиссии ФАО/ВОЗ по Пищевому кодексу восемь металлов требуют наиболее тщательного гигиенического контроля: *ртуть, кадмий, свинец, мышьяк, медь, олово, цинк, железо*. В нашей стране этот список расширен до 15 элементов. К международному списку добавлены: *сурьма, никель, селен, хром, алюминий, фтор, йод*. Наибольшее распространение при определении *никеля* в разных объектах получил метод атомно-абсорбционной спектроскопии [1-4]. При этом атомизацию растворов проводят в воздушно-ацетиленовом пламени, в котором при определении *никеля* не наблюдается каких-либо существенных межэлементных влияний [5]. При использовании пламени пропан-бутан-воздух нами установлены существенные помехи, вызванные химическим составом анализируемых растворов. Применение этого пламени имело бы большое значение, так как внедрению метода в аналитическую практику во многих лабораториях мешает дефицитность и дороговизна ацетилена.

Привычные водные растворы все чаще уступают место другим рабочим растворам – так называемым организованным средам, в частности водным мицеллярным растворам поверхностно-активных веществ (ПАВ) [6]. ПАВ успешно применяют в атомно-абсорбционном анализе [7-11]. Цель данной работы – повышение чувствительности и избирательности атомно-абсорбционного определения *никеля* путем химического модифицирования анализируемого раствора, а также установление возможности перехода от воздушно-ацетиленового пламени к низкотемпературному пламени – пропан-бутан-воздушной смеси как более дешевой и доступной.

### Экспериментальная часть

В работе использованы ПАВ: *n*-додецилсульфат натрия, *n*-додецилбензолсульфонат натрия, твин – 20, твин – 80, тритон X – 100, бридж – 35 и цетилпиридиний хлорид. В исходных растворах массовая доля ПАВ ( $\omega$ ) 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%. В холостых растворах, не содержащих *никеля*, содержание ПАВ такое же. Градуировочные растворы для диапазона оптимальных концентраций *никеля* (0.5, 0.7, 1.0, 1.5 и 2.0 мг/л) получали путем разбавления раствора с концентрацией *никеля* 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 от 0 до 4.0 % (от общего объема раствора). В холостых растворах, не содержащих *никеля*, содержание кислот такое же.

Модельные растворы, содержащие *медь, свинец, цинк, железо, магний, кобальт, марганец, натрий, калий, кальций, хром, кадмий* и их смесь, готовили по отношению к *никелю* 1:1; 10:1; 1:10.

Минерализацию проб пищевых продуктов проводили в муфельной печи при температуре 450 °С с последующим растворением пепла в  $HNO_3$  (1:1) [12], а также в микроволновом излучателе. Для этого массу пробы 0.5 г переносили в контейнер и добавляли 10 мл  $HNO_3$ . Затем контейнер помещали в микроволновый излучатель MSD – 2000, где происходит трехстадийное разложение проб, с предварительно заданными необходимыми условиями (табл.1). После минерализации проб полученные растворы переносили в мерные колбы вместимостью 25 мл.

**Таблица 1.** Условия работы с микроволновым излучателем

| Условия                             | Периоды |     |     |
|-------------------------------------|---------|-----|-----|
|                                     | 1       | 2   | 3   |
| PSI<br>давление, Па                 | 40      | 85  | 100 |
| Time<br>время, мин                  | 6       | 6   | 20  |
| Time<br>время, мин                  | 3       | 3   | 10  |
| FAN<br>скорость вращения,<br>об/мин | 100     | 100 | 100 |

где: PSI – давление, Па ( $1 \text{ PSI} = 6.8948 \cdot 10^{-3} \text{ мПа}$ )

Измерения аналитического сигнала проводили на атомно-абсорбционном спектрометре С – 115 – М1 в пламени пропан-бутан-воздух при оптимальных параметрах определения *никеля*: аналитическая линия *никеля* 231.3 нм; ширина щели монохроматора 0.1 нм; высота внутреннего конуса пламени 30 – 35 мм; ток лампы 7 мА; напряжение на ФЭУ 1.3 кВ. Продолжительность распыления растворов в атомизатор определялась достижением стабильного сигнала.

### Обсуждение результатов

**Влияние ПАВ на чувствительность атомно – абсорбционного определения *никеля*.** Нами впервые проведены систематические исследования влияния природы и концентрации ПАВ, а также их смесей на величину аналитического сигнала *никеля* и проведено сопоставление полученных результатов. Показано, что из всех исследованных ПАВ и их смесей только цетилпиридиний хлорид понижает аналитический сигнал *никеля*, а остальные -повышают его. Максимальное повышение аналитического сигнала никеля достигается при добавлении в анализируемые растворы н-додецилсульфата *натрия*. При этом массовая доля ПАВ составляет 0.05% или  $1.7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Этот раствор ПАВ мы назвали модификатором. Зависимость аналитического сигнала *никеля* от концентрации н-додецилсульфоната натрия приведена 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  $S = \text{tg } \alpha = dA/dC$  и зависит от вероятности данного электронного перехода и эффективности атомизации. В нашей работе показано, что применение модификатора повышает чувствительность атомно-абсорбционного определения *никеля* в 1.5 раза. Коэффициенты корреляции: для водного раствора – 0.9999, для раствора с модификатором – 0.9988. На значение аналитического сигнала влияет степень дисперсности аэрозоля, получающегося при распылении воды и ПАВ. Применение ПАВ уменьшает вязкость, поверхностное натяжение на верхней границе раздела, размер капель образующегося аэрозоля, увеличивает эффективность распыления растворителя, изменяет окислительно-восстановительные свойства пламени, 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. В области критической концентрации мицеллообразования, происходит перераспределение ионов никеля, которое приводит к насыщению ими преимущественно капель малых размеров, число которых становится макси-

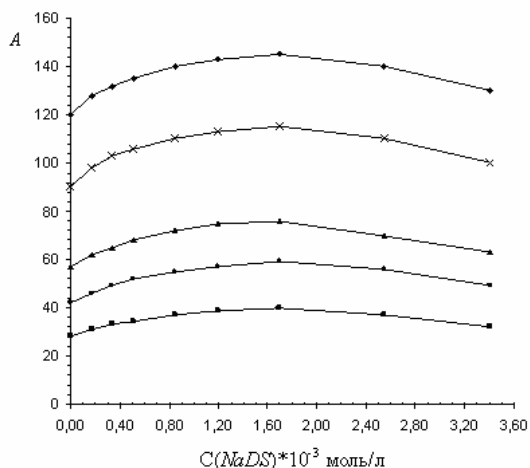
мальным в этой области, а это приводит к повышению чувствительности атомно-абсорбционного определения никеля.

**Влияние минеральных кислот на аналитический сигнал никеля.** Реагентами для «мокрого» способа разложения анализируемых проб являются растворы индивидуальных минеральных ( $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  и др.) кислот, а также различные их смеси [13]. Поэтому нами изучено их влияние на аналитический сигнал никеля. Показано, что  $HNO_3$  незначительно повышает аналитический сигнал никеля, хлороводородная понижает на 5%, а  $H_2SO_4$  и  $H_3PO_4$  значительно понижают его. Для повышения избирательности атомно-абсорбционного определения никеля вводили добавки модификатора. Как видно из рис. 3, добавки модификатора устраняют влияние минеральных кислот на аналитический сигнал никеля и одинаково повышают его на всех концентрациях кислоты.

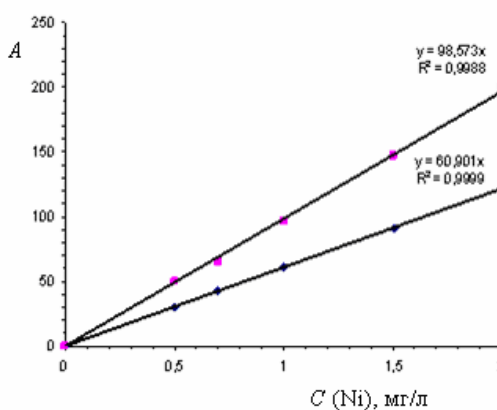
**Влияние сопутствующих компонентов на аналитический сигнал никеля.** Нами установлено, что при использовании низкотемпературного пламени (типа пропан-бутан-воздух) элементы  $Cu$ ,  $Pb$ ,  $Zn$ ,  $Co$ ,  $Mn$ ,  $Na$ ,  $Ca$ ,  $K$ ,  $Cr$ ,  $Cd$  оказывают влияние на аналитический сигнал никеля. Для исследований выбраны растворы никеля с концентрацией 0,7 и 1,5 мг/л. Поскольку в реальных образцах сопутствующие компоненты находятся в различных соотношениях с никелем, то были приготовлены модельные растворы, в которых содержание сопутствующих компонентов (и их сумма) по отношению к никелю составляло 1:1; 1:10 и 10:1. Установлено, что железо, кобальт, хром понижают аналитический сигнал при определении никеля в пламени пропан-бутан-воздух, а остальные элементы и их сумма повышают его, но при этом не сохраняется линейная зависимость аналитического сигнала от концентрации (табл 2).

Как видно из табл. 2, добавление модификатора в анализируемые растворы устраняет влияние сопутствующих компонентов и их суммы при различных соотношениях с никелем, а также повышает аналитический сигнал пропорционально определяемой концентрации никеля и избирательность определений.

**Атомно – абсорбционное определение никеля в пищевых продуктах.** Метрологические характеристики разработанной методики оценивали по результатам, полученным путем применения различных способов минерализации проб [14], а также с применением модификатора и без него (табл. 3).



**Рис. 1.** Зависимость аналитического сигнала никеля от  $C(NaDS)$ , % ( $A$ -поглощение атомами никеля - показания прибора)  
 (■  $C(Ni) = 0,5$  мг/л; ◆  $C(Ni) = 0,7$  мг/л; ▲  $C(Ni) = 1,0$  мг/л; ×  $C(Ni) = 1,5$  мг/л; ●  $C(Ni) = 2$  мг/л).



**Рис. 2.** Градуировочные графики для водных растворов (◆) и растворов с добавками модификатора (■)  
 $S = \text{tg } \alpha = dA/dC$   
 $S1$  (для водного раствора) = 55  
 $S2$  (для раствора с модификатором) = 126,5  
 Повышение чувствительности 2,3 раза  
 Коэффициент корреляции: для водного раствора – 0,9999; для раствора с модификатором – 0,9988.

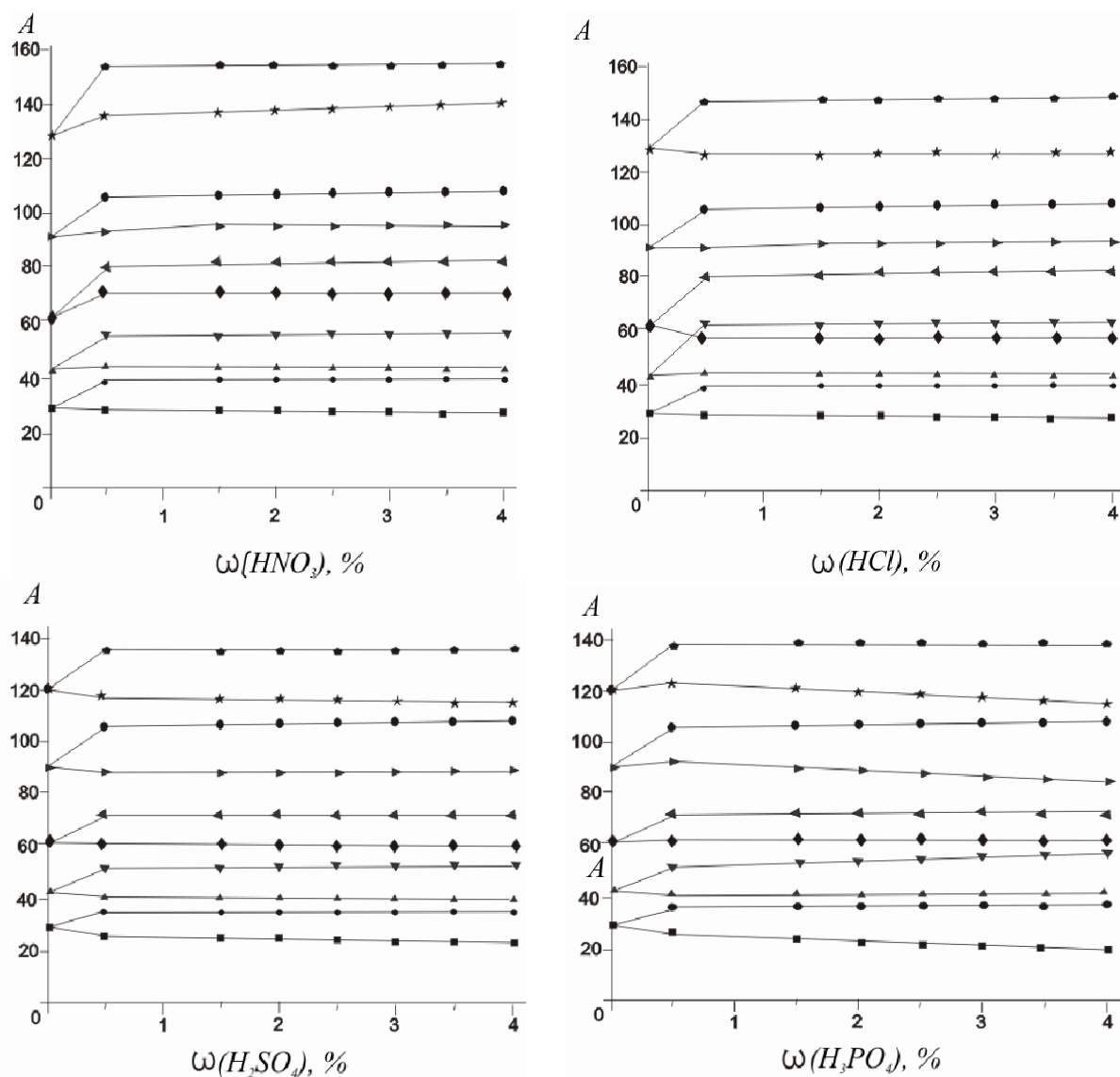


Рис. 3. Зависимость аналитического сигнала никеля от содержания в растворе минеральной кислоты

- (-■-  $C(Ni) = 0.5$  мг/л; --  $C(Ni) = 0.5$  мг/л + M)
- (-▲-  $C(Ni) = 0.7$  мг/л; -▼-  $C(Ni) = 0.7$  мг/л + M)
- (-◆-  $C(Ni) = 1.0$  мг/л; -◄-  $C(Ni) = 1.0$  мг/л + M)
- (-→-  $C(Ni) = 1.5$  мг/л; -●-  $C(Ni) = 1.5$  мг/л + M)
- (-★-  $C(Ni) = 2.0$  мг/л; -\* -  $C(Ni) = 2.0$  мг/л + M)

Установлено, что предел обнаружения *никеля* с использованием предложенного модификатора равен  $C_{min} = 0.01$  мкг/мл. Предел обнаружения *никеля* без использования модификатора -  $C_{min} = 0.02$  мкг/мл [5]. Путем варьирования массы пробы от 0.5 до 10 г и методом «введено – найдено» (табл. 3) установлено, что полученные результаты не содержат значимых систематических погрешностей.

Таким образом, применение н-додецилсульфата *натрия* в качестве модификатора при пламенном атомно – абсорбционном определении *никеля* в реальных образцах позволяет проводить измерения в низкотемпературном пламени (типа пропан-бутан-воздух) с повышением чувствительности и избирательности, а также понижением предела обнаружения *никеля*. Разработанная методика используется контрольно-испытательной лабораторией облпотребсоюза Харьковской области.

Таблица 2. Влияние сопутствующих компонентов и дозавок модификатора на аналитический сигнал никеля

| C(Ni),<br>мг/л | отнош.<br>компон. | Δ<br>Ni:Na | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:K | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Ca | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Mg | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Fe | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Pb | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Me | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Cr | Δ,<br>% |
|----------------|-------------------|------------|---------|-----------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
|                |                   |            |         |           |         |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |
| 0.7            | 1:1               | 47         | +9.7    | 39.1      | +1.1    | 41         | +4.1    | 44         | +1.4    | 41         | -5.1    | 42.3       | -1.6    | 48         | -12     |            |         |
|                |                   | 101.8      | +12     | 91.2      | +2.2    | 96         | +5.2    | 94.2       | +3.5    | 99.4       | -9.2    | 90         | -1.4    | 98         | -4      |            |         |
| 0.7            | (1:1)<br>+M       | 55         | +18     | 53        | +13     | 54         | +16     | 55         | +17     | 64         | +18     | 63         | +47     | 60.5       | +10     |            |         |
|                |                   | 117        | +29     | 114       | +25     | 117        | +29     | 118        | +29     | 125        | +37     | 121        | +33     | 125        | +20     |            |         |
| 0.7            | 1:10              | 52.5       | +22     | 42        | +0.5    | 47         | +10.5   | 44         | +3.3    | 43.6       | -10     | 52         | +21.1   | 51         | -8      |            |         |
|                |                   | 102.4      | +12.5   | 91        | 1.0     | 91.5       | +15     | 91         | +3.0    | 102        | -15     | 97         | +6.2    | 98         | -10     |            |         |
| 0.7            | (1:10)<br>+M      | 62         | +14     | 51        | +10     | 58         | +14     | 50         | +17     | 67.4       | +15     | 72         | +67     | 68         | +7      |            |         |
|                |                   | 121        | +23     | 117       | +20     | 113        | +24     | 100        | +30     | 129        | +31     | 128        | +41     | 126        | +16     |            |         |
| 0.7            | 10:1              | 45         | +4      | 44        | +3.3    | 44         | +2.3    | 42         | +2.3    | 42         | -1.8    | 43         | +0.3    | 45         | -0.3    |            |         |
|                |                   | 98         | +8      | 92        | +4.7    | 91         | +3.4    | 89         | +3.6    | 96         | -5.4    | 91.5       | +0.5    | 92         | -0.7    |            |         |
| 0.7            | (10:1)<br>+M      | 49         | +19     | 46        | +18     | 54         | +16     | 51         | +18     | 56         | +21     | 59         | +38     | 53.4       | +14     |            |         |
|                |                   | 105        | +37     | 114       | +35     | 111        | +32     | 117        | +39     | 118        | +40     | 118        | +30     | 113        | +28     |            |         |

| C(Ni),<br>мг/л | отнош.<br>компон. | Δ<br>Ni:Zn | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Cd | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Cu | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Co | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Mn | Δ,<br>% | Δ<br>Ni:Me | Δ,<br>% |
|----------------|-------------------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|------------|---------|
|                |                   |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |            |         |
| 0.7            | 1:1               | 51.3       | +19     | 49         | +13.3   | 44.7       | +3.9    | 48.1       | -0.9    | 47         | +10     | 47.1       | +9.5    |
|                |                   | 97         | +6.6    | 101.6      | +12     | 93.5       | +2.8    | 93.4       | -1.6    | 109.3      | +20     | 104.5      | +14.8   |
| 0.7            | (1:1)<br>+M       | 63.8       | +18     | 62.9       | +16     | 60.6       | +10     | 63.6       | +17     | 55.9       | +10     | 65.3       | +19     |
|                |                   | 119.4      | +32     | 131        | +36     | 114        | +20     | 119        | +30     | 130.9      | +23     | 135        | +38     |
| 0.7            | 1:10              | 54.6       | +26.9   | 55.7       | +29.6   | 48.4       | +12.6   | 43.9       | -2.1    | 53         | +23.3   | 48.1       | +11.8   |
|                |                   | 100.3      | +10.2   | 111.4      | +22.4   | 96.1       | +2.3    | 83.8       | -7.9    | 115.6      | +27     | 85.7       | +15.8   |
| 0.7            | (1:10)<br>+M      | 67.5       | +17     | 70.8       | +14     | 73.7       | +11     | 60.5       | +15     | 63.8       | +9      | 57         | +16     |
|                |                   | 125.2      | +37     | 140        | +33     | 123.5      | +20     | 104.6      | +30     | 154.3      | +19     | 95.6       | +32     |
| 0.7            | 10:1              | 53         | +23.2   | 44.4       | +3.3    | 38.7       | +10     | 48         | -1.7    | 43.1       | +0.2    | 46.4       | +7.9    |
|                |                   | 92.4       | +1.6    | 96.3       | +5.8    | 82.7       | +9.1    | 92.7       | -1.9    | 100.4      | +10.3   | 101.6      | +11.7   |
| 0.7            | (10:1)<br>+M      | 59         | +18     | 58.3       | +15     | 62         | +14     | 59.8       | +19     | 52.5       | +12     | 56.5       | +15     |
|                |                   | 117.5      | +39     | 122.8      | +34     | 113.6      | +28     | 112.4      | +35     | 133        | +26     | 117.6      | +29     |

Примечание: М – модификатор; Δ, % - изменение сигнала (Δ) по сравнению с водным раствором (Δ<sub>0</sub>). C(Ni) = 0,7 мг/л; Δ<sub>0</sub> = 43; C(Ni) = 1,5 мг/л; Δ<sub>0</sub> = 91.  
Me – сумма сопутствующих компонентов. При определении аналитического сигнала (Δ) – Sr не привязывало 0,03

**Таблица 3.** Результаты атомно-абсорбционного определения никеля в продуктах питания при разных условиях минерализации ( $P = 0.95, n = 6$ )

| №<br>n/n | Проба                                                      | Способ извлечения никеля из анализируемых проб | Содержание никеля, мг/кг                       |       |                                                |       | ПДК,<br>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                               | 3.51 ± 0.14                                    | 0.039 |                                                |       | 0.5           |
|          |                                                            | в микроволновом излучателе                     | 4.16 ± 0.11                                    | 0.025 | 4.83 ± 0.10                                    | 0.020 |               |
| 2        | Вкусо-ароматическая добавка „Икра красная” (для сухариков) | в муфельной печи                               | 6.8 ± 0.3                                      | 0.035 |                                                |       | 0.5           |
|          |                                                            | в микроволновом излучателе                     | 8.6 ± 0.3                                      | 0.029 | 8.70 ± 0.20                                    | 0.022 |               |
| 3        | Гранатовый краситель вкусовой (для пасхальных яиц)         | в муфельной печи                               | 10.7 ± 0.4                                     | 0.031 |                                                |       | 0.3-0.5       |
|          |                                                            | в микроволновом излучателе                     | 13.1 ± 0.3                                     | 0.020 | 13.5 ± 0.3                                     | 0.017 |               |

**Таблица 4.** Проверка правильности атомно - абсорбционного определения никеля в женском чае «Новое время» методом "введено - найдено" ( $P = 0,95; n = 5$ ); (минерализация в микроволновом излучателе).

| Введено, мг/л | Найдено, мг/л | $S_r$ |
|---------------|---------------|-------|
| 0.20          | 0.19 ± 0.01   | 0.020 |
| 0.30          | 0.31 ± 0.01   | 0.018 |
| 0.50          | 0.48 ± 0.01   | 0.021 |

### Литература

- Huang Y. S., Lin K. h., Huang C. W., Wang Y. S. Anal. Sci. 1997. V. 13, P. 443-445.
- Narin I, Soylar M. Anal.chim. acta. 2003. V.493, № 2, P.205-212.
- Тахер М.А., Балани С., Пури В.К. Журн. анал.химии. 2000. Т. 55, № 10, С. 1080-1085.
- Шемирани Ф., Абкенар Ш.Д. Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59, № 4, С. 369-372.
- Алемасова А. С., Рокун А. М., Шевчук І. О. Аналітична атомно-абсорбційна спектроскопія. – Севастополь: Вебер, 2003. 308 с.
- Золотов Ю. А. Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. №3. С. 229.
- Саввин С. Б., Чернова Р. К., Штыков С. Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука, 1991. 215с.
- Штыков С. Н. Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. №10. С.1018 - 1022
- Юрченко О. И., 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., Коряченко О. О. Вісник Харківського національного університету. 2005. №. 669. Вип. 13(36) С. 100 – 106.
- Юрченко О. И., Шкумат А. А., Титова Н. П., Соловьева С. Н. Зав. лаб. Диагностика материалов. 2006. №. 1. С. 12 – 15.
- Методические указания по атомно – абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. М.: Гос. комитет санэпидемиологического контроля Российской Федерации, 1992. 25 с.
- Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 243с.

14. Беликов К. Н., Гребенюк Н. Н., Друзенко Т. В., Кисиль Е. П., Беликова Л. И. Вопросы химии и хим. технологии. 2005. № 3. С. 9-12.

*Поступила в редакцию 5 августа 2006 г.*

Kharkov University Bulletin. 2006. №731. Chemical Series. Issue 14(37). O. I. Yurchenko, I. P. Kharenko, N. P. Titova. The influence of the nature and concentration of surfactants and element composition of samples on the analytical signal of nickel.

The influence of the nature and concentration of surfactants on the analytical signal of nickel is investigated. It is shown that dodecylsulfate sodium gives the greatest sensitivity and selectivity among the learned skin-deep active components. The technique of the atomic absorption detection of nickel in food stuffs is developed with the use of dodecylsulfate sodium as a modifier. The limit of detection of nickel is  $C_{\min} = 0.01$  mkg/ml.