

**НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМЕНІ О.В. БОГАТСЬКОГО**

АРАБАДЖИ МИХАЙЛО В'ЯЧЕСЛАВОВИЧ



УДК 543.421:546.3].004.14:613.2/.3

**АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІДІ, ЦИНКУ, СВИНЦЮ,
КАДМІЮ І СЕЛЕНУ В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ ТА ПРОДУКТАХ
ХАРЧУВАННЯ ЗА ДОПОМОГОЮ АТОМІЗАТОРА ГРАФІТОВА ВТУЛКА-
ФІЛЬТР З ВУГІЛЬНОЮ НИТКОЮ-КОЛЕКТОРОМ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Одеса – 2018

Дисертацією є рукопис

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова Міністерства освіти і науки України, м. Одеса

Науковий керівник: кандидат хімічних наук, доцент
Захарія Олександр Миколайович
Одеський національний університет
імені І.І. Мечникова, доцент кафедри
аналітичної хімії, м. Одеса

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, доцент
Сухарев Сергій Миколайович
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
доцент кафедри екології та охорони навколишнього
середовища, м. Ужгород

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Шихалєєва Галина Миколаївна
Фізико-хімічний інститут захисту навколишнього середовища
і людини МОН і НАН України
провідний науковий співробітник відділу моніторингу
навколишнього середовища, м. Одеса

Захист відбудеться **9 жовтня 2018 р. о 10 годині** на засіданні спеціалізованої вченої ради К 41.219.01 Фізико-хімічного інституту імені О.В. Богатського НАН України за адресою: 65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Фізико-хімічного інституту імені О.В. Богатського НАН України (м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86).

Автореферат розісланий **6 вересня 2018 року**.

Вчений секретар
спеціалізованої Вченої ради
К 41.219.01, к.х.н.



О.В. Снурнікова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Дисертацію присвячено вивченню основних особливостей, характеристик і можливостей поздовжньо нагріваємої електротермічної трубчастої печі з графітовою «втулкою-фільтром» (ГВФ) і вугільною ниткою-колектором (ВНК), і створенню на базі отриманих даних досить простих і надійних методик прямого атомно-абсорбційного визначення мікрокількостей ($\geq 0,0003$ мг/л) Cu, Zn, Pb, Cd та Se в біологічних рідинах (крові, сечі, слині, грудному молоці) та продуктах харчування (природних водах, винах, а також в рослинних і тваринних жирах та оліях) при їх випаровуванні у присутності універсального хімічного модифікатора (ХМ): суміші нітратів паладію (Pd) і магнію (Mg).

У зв'язку з тим, що мікроелементи, в т.ч. Cd, Pb, Cu, Se і Zn, грають важливу роль в життєдіяльності організму, а їх недолік або надлишок в раціоні харчування негативно позначається на здоров'ї людини, знижуючи опірність до різних захворювань і здатність до адаптації в навколишньому середовищі, оцінка їх змісту у відповідних матеріалах становить значний інтерес. Так, визначення перерахованих елементів в крові і її фракціях, сечі, слині і грудному молоці в ряді випадків є досить ефективним засобом при діагностиці деяких захворювань, а відповідний аналіз природних вод, вин, рослинних і тваринних жирів та олій важливий при виконанні відповідних сертифікаційних випробувань. Для цих цілей аналітична хімія пропонує досить великий арсенал методів: інверсійну вольтамперометрію, молекулярно-абсорбційну спектрофотометрію, емісійний спектральний аналіз, в т.ч. з індуктивно-зв'язаною плазмою і мас-спектрометрією (ІЗП-МС), а також атомно-абсорбційну спектрофотометрію (ААС).

Однак, незалежно від обраного методу, в тому числі при ААС визначенні Cd, Pb, Cu, Se і Zn в перерахованих матеріалах, в більшості випадків потрібно їх попередня пробопідготовка: мінералізація, а також концентрування та/або відділення визначаємих елементів від заважаючих макрокомпонентів. Для цього найчастіше використовують екстракцію, сорбцію на неорганічних або полімерних, у т.ч. модифікованих носіях, а також дистиляцію («гідридний варіант» (ГВ) ААС методу). Однак, зазначена процедура ускладнює виконання відповідних хіміко-аналітичних робіт, обумовлює необхідність придбання відповідного обладнання (наприклад, «гідридної приставки»), різних реактивів, матеріалів, а також передбачає попередній контроль їх чистоти.

Метод електротермічної атомно-абсорбційної спектрофотометрії (ЕТ ААС) доступніший, чим емісійний спектральний аналіз з ІЗП-МС, відрізняється відносною простотою, досить високою чутливістю, однак, як і для ІЗП-МС, вимагає врахування перешкод, що впливають на метрологічні характеристики виконуваних визначень.

Для усунення або зниження перешкод, що виникають при прямому ЕТ ААС аналізі об'єктів складного хімічного складу, перспективним представляється використання пристрою з розділеними зонами випаровування і атомізації, в тому числі ГВФ. Однак, незважаючи на свою простоту і доступність виготовлення, до теперішнього часу вона не отримала широкого поширення в аналітичній практиці. Певною мірою це пояснюється недостатньою вивченістю цього пристрою, відсутністю відомостей про критерії вибору операційних параметрів використовуваного атомізатора, його конструкційних особливостей, а також аналітичних характеристик і перешкод, які в кожному конкретному випадку можуть мати місце.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І.І. Мечникова відповідно до теми № 146 «Атомно-абсорбційне визначення деяких

мікроелементів у біологічних рідинах за допомогою атомізатору "графітова втулка-фільтр"» (2015-2018 р, номер держ. реєстрації 0115/U001724).

Мета і завдання дослідження. Мета роботи полягала в складанні моделі, вивченні параметрів нагріву системи «трубчаста піч з ГВФ і ВНК» поздовжньо нагріваємого атомізатора «ГРАФІТ-2», у виборі геометрії ГВФ, а також у встановленні її можливостей і аналітичних характеристик при прямому ЕТ ААС визначенні мікрокількостей Pb, Cd, Se, Cu і Zn в біологічних рідинах та продуктах харчування, в т.ч. при їх випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ і створенні на базі отриманих даних простих і надійних методик прямого аналізу крові, сечі, слини, грудного молока, природних вод, вин, а також рослинних і тваринних жирів і олій.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **завдання**:

- Скласти модель і встановити температурні характеристики поздовжньо нагріваємої трубчастої печі атомізатора «ГРАФІТ-2» з ГВФ і ВНК;
- Обґрунтувати вибір розмірів і геометрії ГВФ;
- Оптимізувати операційні параметри програмованого нагріву печі атомізатору «ГРАФІТ-2» з ГВФ і ВНК при ЕТ ААС визначенні Pb, Cd, Se, Cu, Zn, в т.ч. в присутності Pd-Mg ХМ;
- Встановити вплив мінеральних (NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, KH₂PO₄, MgSO₄, Na₂SO₄) і органічних (білків, жирів, вуглеводів, сечовини, винної кислоти, етилового спирту) макрокомпонентів аналізованих матеріалів на абсорбційність атомів Pb, Cd, Se, Cu, Zn, а також на неселективне поглинання світла при їх прямому ЕТ ААС визначенні за допомогою ГВФ, ВНК і Pd-Mg ХМ у відповідних матеріалах;
- Розробити методики і встановити метрологічні характеристики прямого ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Se, Cu, Zn в крові, слині, сечі, грудному молоці, природних водах, винах, а також в рослинних і тваринних жирах та оліях.

Об'єкт дослідження – ГВФ з УНК і універсальним Pd-Mg ХМ, як засіб поліпшення аналітичних характеристик ЕТ ААС.

Предмет дослідження – встановлення характеристик електротермічної графітової трубчастої печі поздовжньо нагріваємого атомізатора «ГРАФІТ-2», а також впливу ГВФ, ВНК і Pd-Mg ХМ на процеси випаровування, атомізації і аналітичні характеристики прямого ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Se, Cu і Zn в деяких біологічних рідинах, природних водах та продуктах харчування.

Методи дослідження – використовували метод ЕТ ААС; температуру печі і ГВФ з ВНК вимірювали за допомогою платинородієвої термопари і яркісного пірометра.

Наукова новизна одержаних результатів. Вивчено основні особливості і характеристики поздовжньо нагріваємої графітової трубчастої печі атомізатора «ГРАФІТ-2», в тому числі з ГВФ і ВНК. Пропонується модель їх нагріву з урахуванням втрати тепла за рахунок передачі захисному газу – аргону. Показано, що неізотермічність (наявність градієнта температури по довжині графітової трубчастої печі) і мала (~ 250-300 °C/c) швидкість її нагріву при роботі з атомізаторами типу «ГРАФІТ», в порівнянні з прискореним (~ 2000-3000 °C/c) і поперечним нагрівом печей для атомізаторів типу НГА, призводить до втрат легколетких елементів, зокрема Pb і Cd, в результаті їх видалення потоком захисного газу з печі на початковому етапі стадії атомізації. Таким чином, при роботі з атомізатором «ГРАФІТ-2» частина атомів цих елементів не бере участь у формуванні аналітичного сигналу, що є основною причиною гіршої (більш ніж на порядок величини) чутливості їх ЕТ ААС визначення у порівнянні з атомізаторами НГА. Для

усунення зазначених недоліків пропонується використовувати ГВФ з ВНК, а випаровування аналіту вести в присутності Pd-Mg ХМ.

Встановлено аналітичні характеристики ЕТ ААС визначення Cd, Pb, Cu, Se і Zn при їх випаровуванні з поверхні ГВФ і ВНК, в т.ч. в присутності у якості ХМ суміші нітратів Pd і Mg. Відзначено, що використання Pd-Mg ХМ дозволяє не тільки в 2-3 рази підвищити чутливість ЕТ ААС визначень перерахованих елементів, але і без їх значущих втрат підняти до 900-1100 °С температуру печі на стадії озолення, тим самим покращивши мінералізацію аналізованих зразків, особливо з високим вмістом органічних речовин, а також усунути або істотно знизити неселективне поглинання світла.

Розглянуто вплив основних мінеральних і органічних компонентів деяких біологічних рідин, природних вод та продуктів харчування на відносну величину абсорбційності атомів Zn, Cu, Pb, Cd та Se. Показано, що при випаровуванні розчинів аналіту з поверхні ГВФ у відсутності Pd-Mg ХМ, мінеральні (NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, KH₂PO₄, MgSO₄, Na₂SO₄) і органічні компоненти (білки, жири, вуглеводи, сечовина, винна кислота, етиловий спирт) крові, сечі, слини, грудного молока, природних вод, вина, а також рослинних і тваринних жирів та олій надають депресуючий ефект (до 90%) на величину атомного поглинання всіх, за винятком Cu, визначуваних елементів і зумовлюють появу некомпенсованого неатомного поглинання світла. Це не дозволяє виконувати їх пряме ЕТ ААС визначення у присутності навіть відносно невеликих концентрацій ($\geq 0,5$ г/л) NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, KH₂PO₄, MgSO₄, і особливо, Na₂SO₄; а також 15-300 г/л зазначених вище органічних компонентів. Випаровування аналізованих розчинів з ГВФ і ВНК у присутності Pd-Mg ХМ практично повністю усуває неселективне поглинання світла, а також вплив до 1,5-2,0 г/л мінеральних компонентів, 100 г/л білків, жирів, вуглеводів, 200 г/л етилового спирту, 15 г/л сечовини та винної кислоти на результати ЕТ ААС визначення Zn, Pb, Cd та Se.

Особистий внесок здобувача. Полягає в аналізі літературних джерел, постановці і проведенні всіх експериментів. Узагальнення експериментального матеріалу та формулювання висновків проводилося автором спільно з науковим керівником.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень, які включені в дисертацію, доповідалися і обговорювалися на чотирьох міжнародних і восьми вітчизняних конференціях, а саме: 7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (Золоті піски, Варна, Болгарія, 2015 р.), 10th Aegean Analytical Chemistry Days (AACD2016) (Чанаккале, Туреччина, 2016 р.), EastWest Chemistry Congress 2017 (Скоп'є, Республіка Македонія, 2017 р.); 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry (Шіле, Туреччина, 2018 р.); IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, 2013 р.); Международной научно-практической конференции «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании. Перспективы сотрудничества и развития» (Одеса, 2014 р.); XV і XVI наукових конференціях "Львівські хімічні читання" (Львів, 2015, 2017 рр.); Київських конференціях з аналітичної хімії. Сучасні Тенденції (Київ, 2014, 2015, 2016, 2017 рр.).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опублікована 21 наукова робота, з яких 7 статей у наукових фахових журналах, 13 матеріалів і тез доповідей на наукових, в т.ч. міжнародних, конференціях, отримано 1 патент України на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, висновків, списку цитованої літератури.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, об'єкти і предмет дисертаційної роботи, сформульовані наукова новизна і практичне значення отриманих результатів.

У першому розділі наведено огляд літератури, в якому описана важливість визначення Zn, Cu, Pb, Cd та Se в біологічних рідинах, деяких продуктах харчування (винах, природних водах, рослинних і тваринних жирах та оліях). Розглянуті відповідні методи сучасної аналітичної хімії, вказані їх переваги та недоліки. На основі зробленого огляду літератури сформульована мета дослідження.

У другому розділі описані методики приготування вихідних і робочих розчинів, а також обладнання й допоміжні матеріали, якими користувалися при виконанні роботи.

Третій розділ присвячений вивченню моделі та особливостей нагріву електротермічного нагріву графітової трубчастої печі атомізатора «ГРАФІТ-2», обґрунтуванню вибору конструкційних геометричних параметрів ГВФ, а також встановленню аналітичних характеристик при ЕТ ААС визначенні Pb, Cd, Se, Zn і Cu в т.ч. в присутності Pd-MgХМ.

Модель нагріву електротермічною графітовою трубчастою печю і графітовою втулки-фільтра атомізатора «ГРАФІТ-2»

У зв'язку з тим, що вибір операційних параметрів атомізатора «ГРАФІТ-2» при визначенні Cd, Pb, Cu, Se і Zn в значній мірі залежить від особливостей печі, та її ізотермічності, досліджували зазначені характеристики, а на їх основі розробляли відповідну модель нагріву її поверхні і ГВФ, а також розглядали відповідні профілі атомного поглинання Pb і Cd.

В основі зазначеної моделі використовували дані Д. Кацкова, на відміну від яких брали до уваги внесок теплопередачі від розпечених стінок печі через шар захисного газу (аргону), що заповнює її внутрішню порожнину, а також ГВФ.

Розрахункові дані швидкості нагріву печі, отримані за пропонованою моделлю, задовільно корелюють з експериментальними результатами (рис. 1). При цьому для температур вище 1500 К її тепловтрати за рахунок обміну з аргоном не перевищують 10% і основну роль в цьому процесі відіграє радіаційне випромінювання.

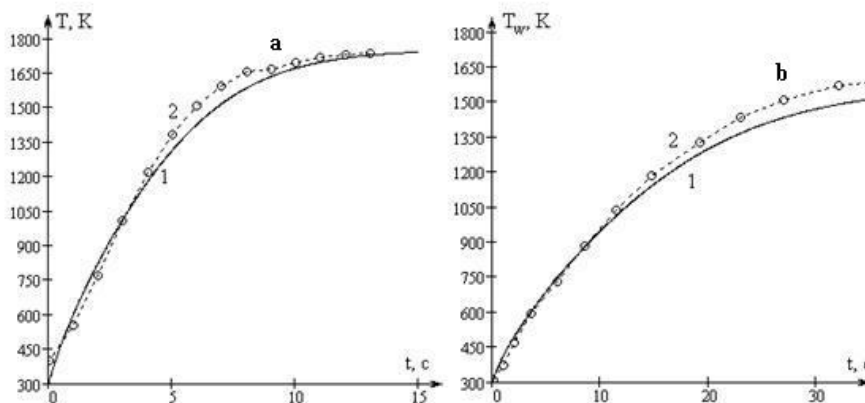


Рисунок 1 – Швидкість нагріву печі (а) і ГВФ (б) атомізатора «ГРАФІТ-2»: 1 – розрахункова, 2 – експериментально встановлена.

Встановлено градієнт температури $\sim 200\text{-}300$ К між центральною і охолоджуваними водою кінцями поздовжньо нагріваємої печі атомізатора «ГРАФІТ-2» і відносно невисока швидкість її нагріву ~ 400 К/с в порівнянні з $\sim 2500\text{-}3000$ К/с для атомізаторів типу НГА.

Відзначено, що це є причиною гіршою чутливості визначення ряду елементів, а також більшою схильністю результатів відповідного аналізу до різного роду спектральних і неспектральних перешкод які обумовлені присутністю макрокомпонентів аналізованих зразків. Так, наприклад, межа виявлення Pb і Cd для атомізаторів типу HGA складає 0,05; 0,002, а «ГРАФІТ-2» – 1,0 і 0,05 мкг/л, відповідно.

Порівняння профілів атомного поглинання Pb і Cd з кривими швидкості нагріву печі і ГВФ на стадії атомізації показало, що при роботі з останньою в результаті затримки випаровування зазначені елементи надходять в більш нагріту (~ на 500 K) і ізотермічну зону формування аналітичного сигналу (піч). При цьому, використання ГВФ сприяє підвищенню ступеня їх атомізації, а, відповідно, і інтегральної величини атомного поглинання, що видно з наведених даних (рис. 2).

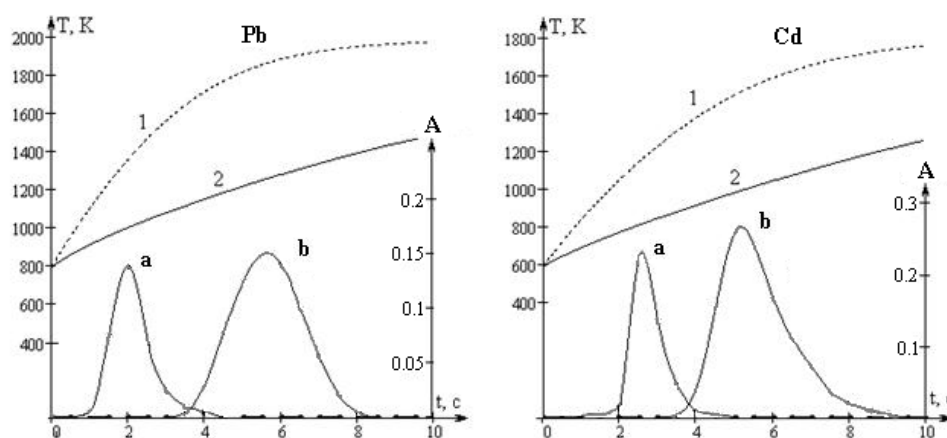


Рисунок 2 –Крива нагріву печі (1), ГВФ (2) і профілі атомного поглинання Pb і Cd при їх випаровуванні зі стінки печі (a) і ГВФ (b)

В порівнянні з технікою випаровування аналіту зі стінки печі, використання ГВФ дозволяє в 2-2,5 рази підвищити чутливість визначення зазначених елементів в порівнянні з даними технічного опису (ТО) атомізатору «ГРАФІТ-2», а також на ~ 100-150 K підняти температуру печі на стадії озолення. При цьому ГВФ не впливає значно на температуру печі на стадії атомізації при визначенні цих елементів. Зазначений аналітичний ефект при роботі атомізаторів типу «ГРАФІТ-2» з ГВФ, а в подальшому і з ВНК, можна очікувати і для ЕТ ААС визначення інших легколетких елементів, зокрема, Cu, Zn та Se.

Оптимізація конструкційних (геометричних) параметрів атомізатора ГВФ

При виборі геометричних параметрів ГВФ виходили з положень, представлених в роботі Н. Панічева, відповідно до яких збільшення чутливості ЕТ ААС визначення при використанні ГВФ в порівнянні з платформою Львова (ПЛ) змінюється в залежності від внутрішнього діаметра і довжини аналітичної зони і може бути розраховане наступним чином (без урахування втрат через дозувальний отвір):

$$R = \frac{A_{ГВФ}}{A_{ПЛ}} = \frac{S_{ПЛ}^2}{S_{ГВФ}^2} \cdot \frac{l_{ГВФ}}{l_{ПЛ}}$$

де R – співвідношення величин абсорбційності атомів елемента, що реєструються при його випаровуванні з ГВФ і ПЛ: $A_{ГВФ}$ і $A_{ПЛ}$ відповідно, $l_{ГВФ}$ і $l_{ПЛ}$ – довжина поглинаючої зони, $S_{ГВФ}$ і $S_{ПЛ}$ – площі поперечного перерізу поглинаючих обсягів ГВФ і ПЛ відповідно.

Розрахунки показали, а експериментальні дані підтвердили $\sim 2,5$ кратне збільшення R при визначенні Pb при роботі з ГВФ довжиною 8 і діаметром 2 мм (табл. 1). Т.ч. відповідне підвищення чутливості ЕТ ААС визначення елементів, зокрема Pb, пов'язано зі зменшенням обсягу зони формування аналітичного сигналу і, як наслідок, більш високою щільністю в ній атомних парів елемента.

Таблиця 1 – Розрахункові і експериментальні дані співвідношення величин абсорбційності атомів Pb при його випаровуванні з ГВФ і ПЛ

$l, \text{мм}$	$d, \text{мм}$	$R(\text{експ.})$	$R(\text{розр.})$
6	4	0,5	0,6
	3	0,9	1,1
	2	2,1	2,5
8	4	0,7	0,8
	3	1,6	1,5
	2	2,8	3,3

Оптимізація операційних параметрів атомізатора «ГРАФІТ-2» при електротермічному атомно-абсорбційному визначенні Zn, Cu, Pb, Cd та Se у водних розчинах

При оптимізації операційних параметрів роботи атомізатора «ГРАФІТ-2» розглядали вплив температури печі на стадії озолення і атомізації на величину абсорбційності атомів Zn, Cu, Pb, Cd та Se при їх випаровуванні їх мікрокількостей з поверхні ГВФ та ВНК, як у відсутності, так і присутності Pd-Mg ХМ (рис.3-5).

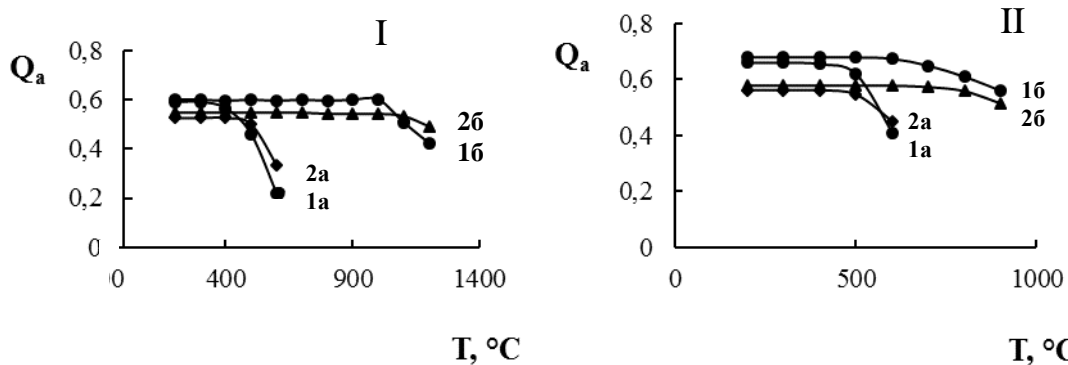


Рисунок 3 – Вплив температури ($T, ^\circ\text{C}$) печі на стадії озолення на величину абсорбційності (Q_a) атомів Se (I) і Cd (II) при випаровуванні їх мікрокількостей ($7 \cdot 10^{-10}$ г Se і $2 \cdot 10^{-11}$ г Cd) з водного розчину з поверхні ГВФ (1) та ВНК (2) без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б)

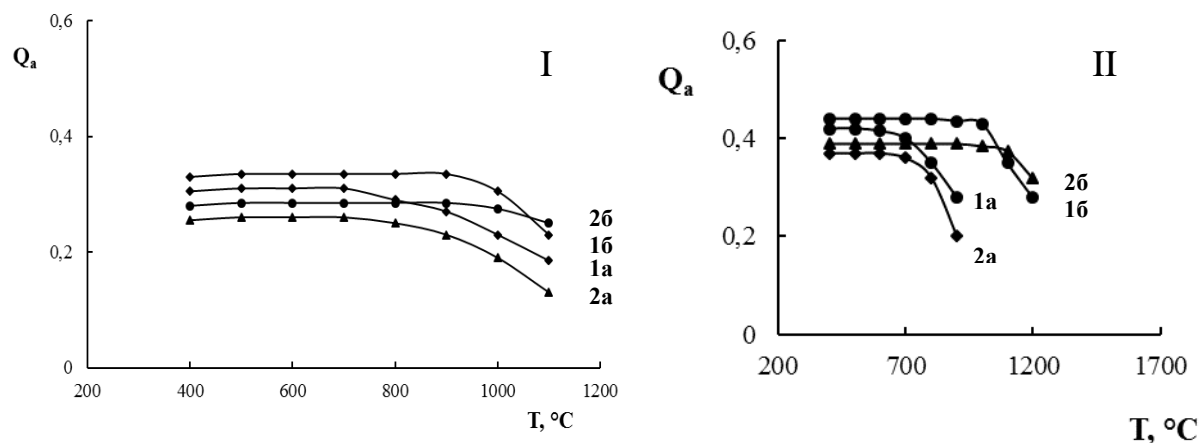


Рисунок 4 – Вплив температури (T , $^{\circ}\text{C}$) печі на стадії озолення на величину абсорбційності (Q_a) атомів Zn (I) і Pb (II) при випаровуванні їх мікрокількостей ($1 \cdot 10^{-10}$ г Zn і $1 \cdot 10^{-9}$ г Pb) з водного розчину з поверхні ГВФ (1) та ВНК (2) без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б)

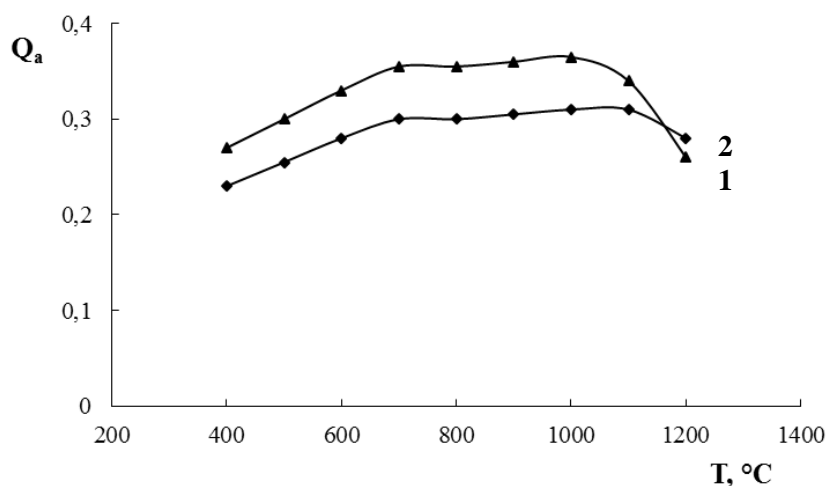


Рисунок 5 – Вплив температури (T , $^{\circ}\text{C}$) печі на стадії озолення на величину абсорбційності (Q_a) атомів Cu при випаровуванні її мікрокількостей ($2 \cdot 10^{-10}$ г) з водного розчину з поверхні ГВФ (1) та ВНК (2)

Встановлено (Рис. 3-5), що використання ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ дозволяє без значних втрат елементів, підвищити температури печі на стадії озолення: до 750°C при визначенні Cd і $\sim 1000-1100^{\circ}\text{C}$ для інших елементів.

Аналогічним чином розглядали вплив температури печі на стадії атомізації Zn, Cu, Pb, Cd та Se на величину їх атомного поглинання, і встановили, що при роботі з ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ вона може бути підвищена на $\sim 100-150^{\circ}\text{C}$.

В оптимізованих таким чином операційних параметрах роботи атомізатора «ГРАФІТ-2» нагрів печі здійснювали в 6 стадій: висушування, озолення (плавний нагрів), озолення (постійний нагрів), предатомізація, атомізація і очищення печі (табл. 2). При цьому, на стадіях предатомізації і атомізації відключали потік захисного газу (аргону) на стінку печі, тобто роботу вели в режимі "газ-стоп".

Таблиця 2 – Операційні параметри атомізатора «ГРАФІТ-2» при ЕТ ААС визначенні Zn, Cu, Pb, Cd та Se з ГВФ та ВНК в присутності Pd-Mg ХМ

Стадія	Температура ГВФ, (°C)	Температура ВНК, (°C)	Швидкість нагріву (°C/с)	Час нагріву (с)	Витрата аргону (л/год)
Висушування	110	110	15	15	20
Озолення, плавний нагрів	Zn(900); Cu(1000)*; Pb(950); Cd(650); Se(1000)	Zn(900); Cu(1050)*; Pb(1050); Cd(750); Se(1100)	100	20	20
Озолення, постійний нагрів	Zn(900); Cu(1000)*; Pb(950); Cd(650); Se(1000)	Zn(900); Cu(1050)*; Pb(1050); Cd(750); Se(1100)	0	30	20
Предатомізація	Zn(900); Cu(1000)*; Pb(950); Cd(650); Se(1000)	Zn(900); Cu(1050)*; Pb(1050); Cd(750); Se(1100)	0	3	0
Атомізація	Zn(1800); Cu(2400)*; Pb(2100); Cd(1700); Se(2300)	Zn(1800); Cu(2500)*; Pb(2100); Cd(1700); Se(2300)	200-400	5 9 5 5 7	0
Очищення	2600	2600	400	2	30

* У зв'язку з меншою летючістю Cu та її сполук у порівнянні з Zn, Pb, Cd та Se, при її визначенні Pd-Mg ХМ не використовували

У зазначених умовах (табл.2) розглядали основні аналітичні залежності ЕТ ААС визначення Se, Cd, Zn, Pb і Cu в разі випаровування їх розчинів, що не містять сторонніх компонентів, з поверхні ГВФ та ВНК в присутності Pd-Mg ХМ. Одночасно з цим оцінювали інтервал їх визначуваних концентрацій, відповідні величини відносного стандартного відхилення (S_r), а також характеристичні концентрації ($C_{хар}$) (табл. 3).

Таблиця 3 – Аналітичні характеристики ЕТ ААС визначення Se, Cd, Zn, Pb і Cu при їх випаровуванні з водних розчинів з поверхні ГВФ та ВНК в присутності Pd-Mg ХМ

Техніка випаровування аналіту	Елемент	Інтервал визначуваних концентрацій, мг/л	S _r , %	C _{хар} *, мкг/л
з поверхні ГВФ	Se	0,0020 – 0,050	4-8	0,23
	Cd	0,0001 – 0,001	4-7	0,009
	Zn	0,00005 – 0,001	4-9	0,004
	Pb	0,0015 – 0,10	3-6	0,13
	Cu	0,00075 – 0,020	3-6	0,07
з ВНК	Se	0,0023 – 0,050	3,5-8	0,27
	Cd	0,00015 – 0,001	3-7,5	0,012
	Zn	0,00009 – 0,001	3-8	0,008
	Pb	0,0020 – 0,12	4-8	0,16
	Cu	0,0010 – 0,020	4-7	0,09

* C_{хар} – концентрація елементів, яка відповідає 1% поглинанню світла, тобто 0,0044 одиницям абсорбційності їх атомів.

Вплив окремих мінеральних та органічних компонентів аналізованих матеріалів на ЕТ ААС визначення Se, Cd, Zn, Pb та Cu за допомогою ГВФ з ВНК та Pd-Mg ХМ

Оскільки основними компонентами досліджуваних біологічних рідин (крові, сечі, слини та грудного молока), різноманітних вод, вин, рослинних і тваринних жирів і олій є перераховані вище (с. 3) мінеральні та органічні речовини оцінювали їх внесок у формування відносної величини абсорбційності (Q/Q_0) атомів Se, Cd, Zn, Pb та Cu. Як і в попередньому випадку, аналізовані розчини наносили на поверхню ГВФ та ВНК, а випаровування вели без і в присутності Pd-Mg ХМ (табл. 4).

Дослідження показали, що при випаровуванні розчинів аналіту з поверхні ГВФ у відсутності Pd-Mg ХМ наявність в них основних мінеральних і органічних компонентів істотно впливає на величину атомного поглинання (знижуючи її до 10%) для всіх, за винятком Cu, визначених елементів. Це призводить до неможливості прямого ЕТ ААС визначення Zn, Pb, Cd та Se у присутності відносно невеликих концентрацій ($\geq 0,5$ г/л) NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, KH₂PO₄, MgSO₄, і особливо, Na₂SO₄. Випаровування розчинів аналіту з поверхні ВНК у присутності Pd-Mg ХМ дозволяє практично повністю усунути вплив до 1,5 г/л зазначених мінеральних компонентів, 100 г/л білків, жирів, вуглеводів, 200 г/л етилового спирту і 15 г/л сечовини та винної кислоти на результати ЕТ ААС визначення Zn, Pb, Cd та Se. При визначенні Cu за допомогою ГВФ та ВНК мінеральні та органічні компоненти аналізованих матеріалів не роблять статистично значущого впливу на абсорбційність її атомів.

Таблиця 4 – Вплив мінеральних та органічних компонентів крові, сечі, слини, грудного молока, природних вод, вин, рослинних і тваринних жирів і олій на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0^*) атомів Cu, Zn, Pb, Cd та Se при їх ЕТ ААС визначенні з ГВФ без Pd-Mg ХМ, а також з ГВФ та ВНК в присутності Pd-Mg ХМ

Компонент	С (г/л)	Q/Q_0^*										
		Zn+ГВФ	Zn+ГВФ- ВНК+ХМ	Cd+ГВФ	Cd+ГВФ- ВНК+ХМ	Pb+ГВФ	Pb+ГВФ- ВНК+ХМ	Se+ГВФ	Se+ГВФ- ВНК+ХМ	Cu+ГВФ	Cu+ГВФ- ВНК	
NaCl	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,1	0,92	1,00	0,96	1,00	0,98	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,2	0,82	0,99	0,86	1,00	0,96	1,00	0,93	1,00	0,98	1,00	1,00
	0,5	0,39	0,97	0,43	0,98	0,92	0,99	0,82	1,00	0,96	0,99	0,99
	1,0	0,08	0,95	0,11	0,96	0,85	0,98	0,71	1,00	0,92	0,98	0,98
	1,5	0,02	0,90	0,05	0,93	0,77	0,97	0,52	0,95	0,89	0,97	0,97
KCl	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,1	0,90	1,00	0,94	1,00	0,97	1,00	0,95	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,2	0,81	0,98	0,87	1,00	0,95	1,00	0,88	1,00	0,97	1,00	1,00
	0,5	0,42	0,96	0,41	0,97	0,9	0,99	0,73	0,98	0,94	0,98	0,98
	1,0	0,11	0,94	0,13	0,96	0,82	0,97	0,59	0,97	0,90	0,96	0,96
	1,5	0,04	0,89	0,07	0,94	0,73	0,95	0,44	0,94	0,85	0,93	0,93
CaCl ₂	0	–	–	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	–	–	–
	0,1	–	–	0,98	0,97	1,00	0,99	0,99	1,0	–	–	–
	0,2	–	–	0,94	0,99	0,97	1,00	0,98	1,0	–	–	–
	0,5	–	–	0,91	1,00	0,92	1,00	0,93	0,98	–	–	–
	1,0	–	–	0,89	0,98	0,85	0,97	0,85	1,0	–	–	–
	1,5	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

* Q_0 – інтегральне значення абсорбційності атомів у відсутності заважаючого компонента, а Q – в його присутності

Таблиця 4 (продовження)

Компонент	С (г/л)	Q/Q ₀ *										
		Zn+ГВФ	Zn+ГВФ- ВНК+ХМ	Cd+ГВФ	Cd+ГВ Ф- ВНК+ ХМ	Pb+ГВ Ф	Pb+ГВФ- ВНК+Х М	Se+ГВФ	Se+ГВФ- ВНК+ХМ	Cu+ГВФ	Cu+ГВФ- ВНК	
Na ₂ SO ₄	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,1	0,94	1,00	0,97	1,00	0,97	1,00	0,42	1,00	0,99	1,00	1,00
	0,2	0,87	0,98	0,9	0,99	0,94	1,00	0,12	1,00	0,98	1,00	1,00
	0,5	0,46	0,96	0,5	0,98	0,82	0,99	0,09	1,00	0,95	0,99	0,99
	1,0	0,26	0,93	0,31	0,97	0,64	0,98	0,04	0,98	0,91	0,98	0,98
	1,5	0,07	0,90	0,12	0,95	0,46	0,96	0,01	0,93	0,86	0,96	0,96
MgSO ₄	0	–	–	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	–	–	–
	0,1	–	–	0,96	0,99	0,99	1,00	0,55	1,00	–	–	–
	0,2	–	–	0,89	0,98	0,97	0,98	0,46	1,00	–	–	–
	0,5	–	–	0,38	0,95	0,89	0,97	0,24	0,96	–	–	–
	1,0	–	–	0,09	0,92	0,75	0,94	0,11	0,94	–	–	–
	1,5	–	–	0,03	0,89	0,61	0,91	0,05	0,92	–	–	–
NaHCO ₃	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	–	–	1,00	1,00	1,00
	0,1	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	–	–	1,00	1,00	1,00
	0,2	0,98	0,99	0,96	0,99	0,99	1,00	–	–	1,00	1,00	1,00
	0,5	0,94	0,98	0,95	0,97	0,97	0,98	–	–	0,99	1,00	1,00
	1,0	0,92	0,97	0,93	0,95	0,95	0,97	–	–	0,98	0,99	0,99
	1,5	0,88	0,94	0,87	0,92	0,91	0,95	–	–	0,96	0,98	0,98

*Q₀– інтегральне значення абсорбційності атомів у відсутності заважаючого компонента, а Q – в його присутності

Таблиця 4 (продовження)

Компонент	С (г/л)	Q/Q ₀ *									
		Zn+ГВФ	Zn+ГВФ- ВНК+ХМ	Cd+Г ВФ	Cd+ГВФ- ВНК+Х М	Pb+ГВ Ф	Pb+ГВФ- ВНК+Х М	Se+ГВФ	Se+ГВФ- ВНК+ХМ	Cu+ГВФ	Cu+ГВФ- ВНК
КН ₂ РО ₄	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	0,1	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	1,00	0,30	1,00	1,00	1,00
	0,2	0,97	1,00	0,99	1,00	0,96	1,00	0,11	1,00	1,00	1,00
	0,5	0,93	1,00	0,95	1,00	0,92	1,00	0,04	0,98	0,98	1,00
	1,0	0,87	0,99	0,89	0,99	0,82	0,99	0,02	0,97	0,95	0,99
	1,5	0,79	0,98	0,81	0,98	0,70	0,98	0,01	0,91	0,92	0,98
Білок	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	10	0,75	1,00	0,81	1,00	0,90	1,00	0,62	1,00	0,98	1,00
	20	0,57	0,99	0,63	1,00	0,81	1,00	0,31	1,00	0,96	1,00
	50	0,25	0,97	0,31	0,99	0,52	0,99	0,08	0,99	0,94	0,99
	100	0,07	0,95	0,13	0,98	0,32	0,97	0,03	0,98	0,92	0,97
Вуглеводи	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	5	0,93	1,00	0,97	1,00	1,00	1,00	1,01	1,00	1,00	1,00
	25	0,81	0,99	0,85	1,00	1,04	1,00	1,06	1,00	1,00	1,00
	50	0,69	0,97	0,74	1,00	1,10	1,00	1,09	0,99	0,98	1,00
	100	0,55	0,95	0,61	0,99	1,20	0,99	1,14	0,99	0,96	0,99
Винна кислота	0	–	–	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	–	–
	1	–	–	0,99	0,98	1,0	0,99	0,98	0,99	–	–
	5	–	–	1,00	0,99	1,02	1,00	1,00	1,00	–	–
	10	–	–	1,03	1,00	1,05	1,00	1,03	1,00	–	–
	15	–	–	1,07	1,00	1,10	1,05	1,06	1,03	–	–

*Q₀ – інтегральне значення абсорбційності атомів у відсутності заважаючого компонента, а Q – в його присутності

Таблиця 4 (продовження)

Компонент	С (г/л)	Q/Q ₀ *									
		Zn+ГВФ	Zn+ГВФ-ВНК+ХМ	Cd+ГВФ	Cd+ГВФ-ВНК+ХМ	Pb+ГВФ	Pb+ГВФ-ВНК+ХМ	Se+ГВФ	Se+ГВФ-ВНК+ХМ	Cu+ГВФ	Cu+ГВФ-ВНК
Етиловий спирт	0	–	–	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	–	–
	10	–	–	1,00	0,99	1,00	0,97	1,00	0,98	–	–
	50	–	–	0,97	0,98	0,99	1,00	0,98	0,99	–	–
	100	–	–	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,97	–	–
	200	–	–	0,99	1,00	1,00	0,97	0,98	1,00	–	–
Тваринний жир	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	20	0,70	0,99	0,74	1,00	0,92	1,00	0,54	1,00	0,98	1,00
	50	0,30	0,97	0,35	0,98	0,48	1,00	0,32	0,98	0,95	1,00
	100	0,01	0,95	0,05	0,96	0,08	0,98	0,04	0,95	0,92	0,98
Сечовина	0	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	5	0,90	1,00	0,92	1,00	0,93	1,00	0,95	1,00	0,96	1,00
	10	0,82	0,98	0,85	0,99	0,89	1,00	0,91	1,00	0,95	1,00
	15	0,75	0,97	0,79	0,98	0,84	0,99	0,84	0,99	0,92	0,99

*Q₀– інтегральне значення абсорбційності атомів у відсутності заважаючого компонента, а Q – в його присутності

Вплив складу аналізованих матеріалів на випаровування Zn, Pb, Cd, Se і Cu та неселективне поглинання світла при їх ЕТ ААС визначенні за допомогою ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ

У зв'язку з тим, що досліджувані матеріали – це багатокомпонентні системи, з досить високим вмістом мінеральних та органічних речовин, розглядали, як їх спільна присутність впливає на випаровування, атомізацію і неселективне поглинання світла при ЕТ ААС визначенні зазначених елементів. Для цього в досліджувані матеріали вводили відомі кількості Pb, Cd, Zn, Se, а реєстрацію відповідних профілів атомного та неатомного поглинання світла виконували в встановлених вище операційних параметрах (Табл.2). Дослідження показали (рис. 6-9), що використання ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ дозволяє не тільки значно зменшити вплив окремих мінеральних і органічних макрокомпонентів крові, сечі, слині, грудному молоці, природних вод, вин, рослинних і тваринних жирів та олій на величину атомного поглинання світла, а в ряді випадків практично повністю усунути відповідні спектральні перешкоди при їх ЕТ ААС визначенні.

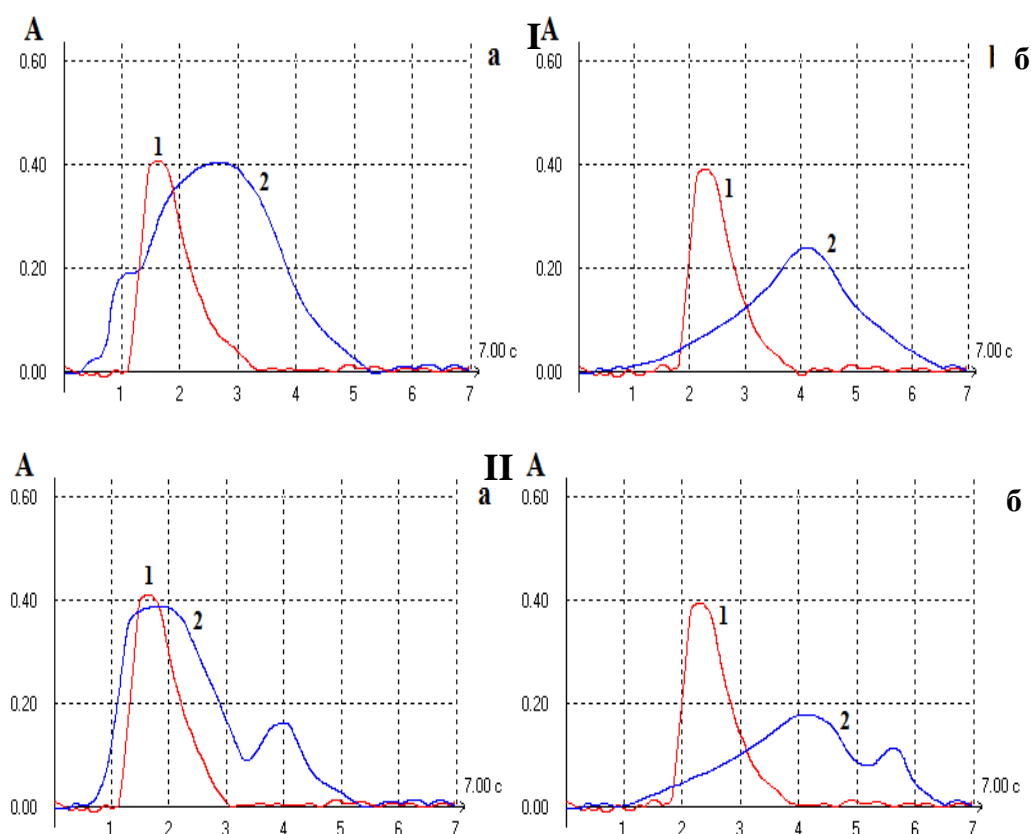


Рисунок 6 – Профілі атомного (1) та неселективного (2) поглинання світла при ЕТ ААС аналізі зразків сечі (I) і грудного молока (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $5 \cdot 10^{-10}$ г Se при випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) та ВНК (б)

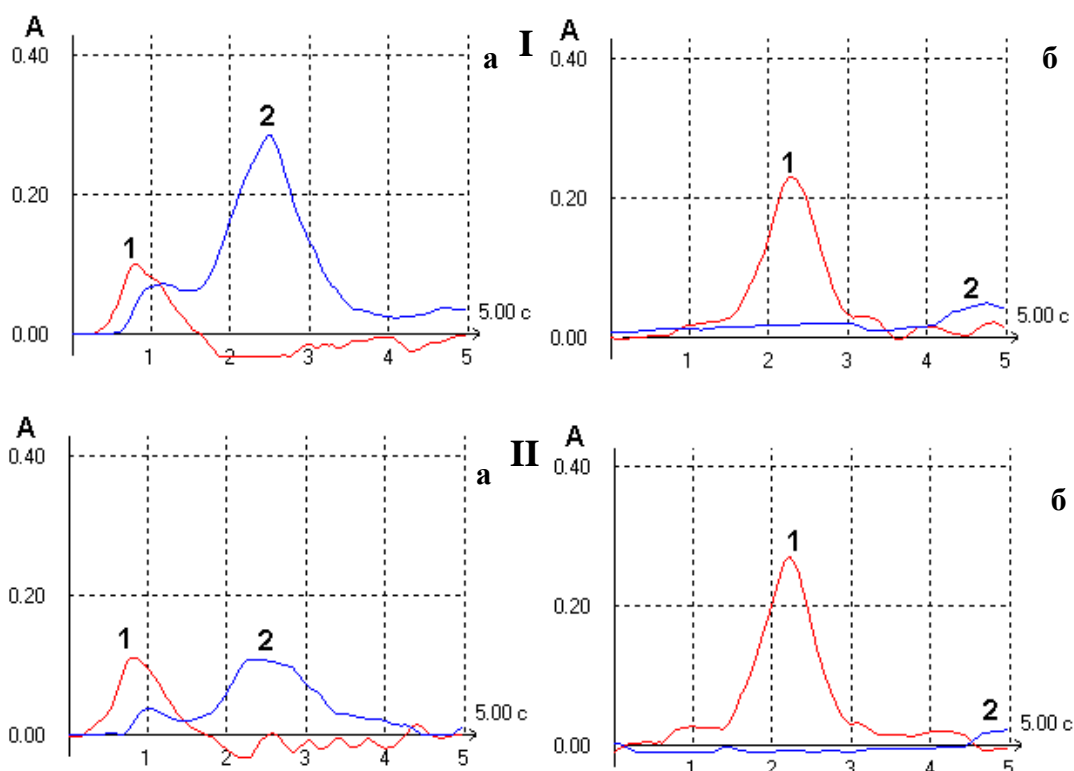


Рисунок 7 – Профілі атомного (1) та неселективного (2) поглинання світла при ЕТ ААС аналізі зразків вин: напівсухого червоного (I) і напівсолодкого білого (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $1 \cdot 10^{-11}$ г Cd, при випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) та ВНК (б)

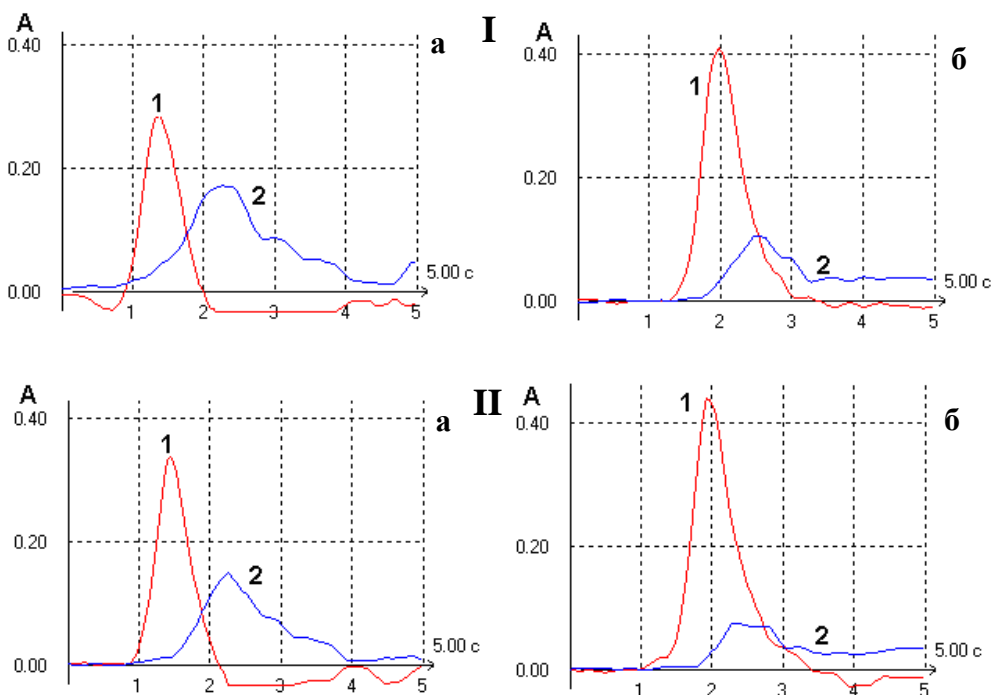


Рисунок 8 – Профілі атомного (1) та неселективного (2) поглинання світла при ЕТ ААС аналізі зразків мінеральних вод: «Миргородська» (I) та «Царичанська» (II) з добавкою $2 \cdot 10^{-11}$ г Cd, при випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) та ВНК (б)

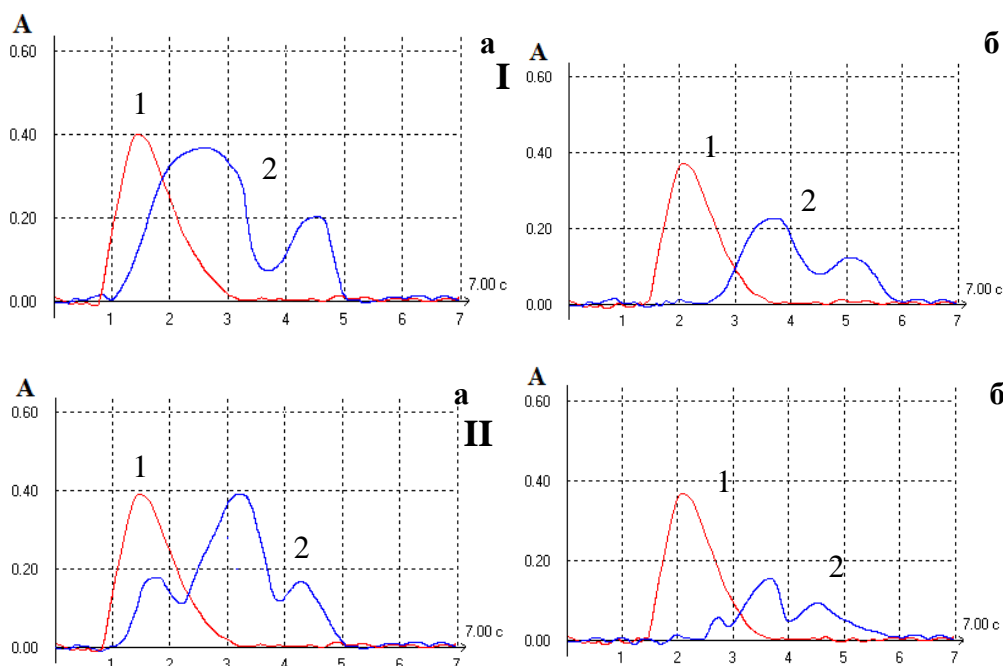
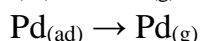
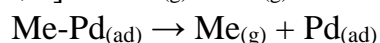
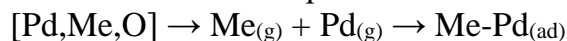


Рисунок 9 – Профілі атомного (1) та неселективного (2) поглинання світла при ЕТ ААС аналізі зразків соняшникової олії: нерафінованої (I) і рафінованої (II), попередньо розведених у 3 рази гексаном, з добавкою $1 \cdot 10^{-11}$ г Zn, при випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) та ВНК (б)

Встановлено (рис.6-9), що в порівнянні з технікою випаровування з ГВФ використання ВНК призводить до затримки на 1,0-1,5 с перенесення атомів визначуваних елементів в піч з більш високою температурою. Це сприяє частковому або повному розділу відповідних профілів атомного від неатомного поглинання світла, що обумовлено різною швидкістю дифузії і масопереносу атомних і неатомних парів з ВНК через пористий графіт ГВФ в графітову піч, в тому числі в присутності Pd-Mg ХМ. Його висока ефективність, особливо при ЕТ ААС аналізі об'єктів з високим вмістом органічної речовини, обумовлена окислюючими властивостями $Mg(NO_3)_2$, який при нагріванні розкладається з виділенням кисню:



Так, при визначенні досліджуваних елементів (Me, де Me: Se, Pb, Cd і Zn) можна очікувати, що присутність на поверхні печі Pd при високих температурах призводить до утворення його відповідних менш летючих і термічно стійких сполук:



При визначенні Cu з ГВФ та ВНК використання Pd-Mg ХМ недоцільно в зв'язку з її меншою летючістю і більш високою щодо Se, Pb, Cd та Zn температурою кипіння, а з іншого в результаті спектральних перешкод на її резонансній лінії 324,7 нм, спричинених Pd.

Четвертий розділ присвячений використанню отриманих даних при прямому ЕТ ААС визначенні Cd, Pb, Cu, Se і Zn в біологічних рідинах, винах, природних водах середньої (до 10 г/л) мінералізації, а також у рослинних та тваринних жирах і оліях.

Результати ЕТ ААС аналізу крові, сечі, слини, грудного молока, вин, природних вод, а також рослинних і тваринних жирів та олій

В оптимізованих умовах (Табл.2) досліджували зразки крові, сечі, слини і грудного молока, різноманітних природних вод, в яких сумарний вміст розчинених солей не перевищує 10 г/л, вин, рослинних та тваринних олій і жирів. Дані, отримані за допомогою методу градувального графіка, порівнювали, за результатами методу стандартних добавок (табл. 5) і обробляли відповідно до основних правил математичної статистики. Відзначено їх хороша збіжність, при цьому величина відносного стандартного відхилення (S_r) не перевищує 5-10%, а час одного елементо-визначення становить 10-15 хвилин. При визначенні Se в сироватці крові і сечі точність одержуваних результатів додатково контролювали за допомогою відповідних стандартних зразків Seronorm™ Trace Elements Serum L-1 та Seronorm™ Trace Elements Urine L-1 (табл. 6), а при визначенні Cd, Cu і Zn в природній воді використовували стандартний зразок Standard Reference Material® 1643f – Trace Elements in Water.

Перед проведенням аналізу досліджувані зразки біологічних рідин, природних вод і вин попередньо розбавляли в 2-50 раз бідистильованою водою, а зразки жирів та олій – гексаном, використовуючи при цьому серію градувальних зразків, виготовлених з мультіелементного металоорганічного стандартного зразку Conostan S-21.

Таблиця 5 – Результати ЕТ ААС визначення Cd, Zn, Pb і Cu з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ в зразках крові, сечі, слини і грудного молока (n=3; P=0,95)

Зразок дослідження	Елемент	Знайдений вміст елемента ($C_{cp} \pm \Delta c$)*	
		Метод градувального графіка ($S_{r1}, \%$)	Метод стандартних добавок ($S_{r2}, \%$)
Кров (чоловік, 30 років)	Pb	9,88±1,12 (6,3)	10,79±1,23 (7,8)
	Cd	0,08±0,01 (5,4)	0,09±0,01 (8,1)
	Cu	41,29±4,69 (7,6)	40,03±4,22 (5,2)
	Zn	95,41±11,33 (8,7)	97,25±11,54 (6,9)
Сеча (жінка, 65 лет)	Pb	37,45±4,29 (5,5)	35,92±3,98 (4,3)
	Cd	2,15±0,48 (6,4)	2,06±0,43 (7,7)
	Cu	15,93±2,28 (5,2)	16,57±2,64 (4,4)
	Zn	209,17±23,25 (8,9)	207,29±22,99 (6,8)
Грудне молоко (жінка, 23 рока)	Pb	0,008±0,001 (6,2)	0,009±0,002 (5,3)
	Cd	0,0026±0,0004 (8,7)	0,0024±0,0003 (7,0)
	Cu	0,47±0,09 (4,3)	0,50±0,10 (6,5)
	Zn	1,69±0,34 (5,1)	1,75±0,36 (9,8)
Соняшникова олія	Pb	0,014±0,003 (7,1)	0,016±0,002 (5,2)
	Cd	0,0025±0,0005 (7,8)	0,0028±0,0004 (5,7)
Вино червоне напівсухе «Каберне»	Pb	0,188±0,021 (4,5)	0,173±0,018 (4,2)
	Cd	0,024±0,004 (6,0)	0,022±0,003 (5,3)
Мінеральна вода «Миргородська»	Pb	0,007±0,001 (6,0)	0,006±0,001 (5,3)
	Cd	0,0010±0,0002 (6,1)	0,0010±0,0001 (5,0)

* Для зразків крові вміст елементів відображали в мкг%; для сечі – мкг/добу; для грудного молока, мінеральних вод, вин – мг/л, рослинних жирів і олій – мг/кг.

Таблиця 6 – Контроль точності результатів прямого ЕТ ААС визначення Se з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ в сироватці крові та сечі (n=3; P=0,95)

Аналізуємий зразок	Вміст Se ($C_{cp} \pm \Delta c$), мг/л		
	Знайдено методом ЕТ ААС		Атестоване паспортне значення*
	$C_{cp} \pm \Delta c$	$S_r, \%$	$C_{cp} \pm \Delta c$
Сироватка крові	$0,121 \pm 0,014$	4,8	$0,107 \pm 0,007$
Сеча	$0,013 \pm 0,002$	6,5	$0,014 \pm 0,003$

*Стандартні зразки складу: Seronorm™ Trace Elements Serum L-1 для сироватки крові та Seronorm™ Trace Elements Urine L-1 для сечі

Таблиця 6 – Контроль точності результатів прямого ЕТ ААС визначення Cd, Cu і Zn з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ в природній воді (n=3; P=0,95)

Елемент	Вміст елемента ($C_{cp} \pm \Delta c$), мг/л		
	Знайдено методом ЕТ ААС		Атестоване паспортне значення*
	$C_{cp} \pm \Delta c$	$S_r, \%$	$C_{cp} \pm \Delta c$
Cd	$0,0056 \pm 0,0004$	4,8	$0,0059 \pm 0,0001$
Cu	$0,021 \pm 0,003$	5,8	$0,022 \pm 0,001$
Zn	$0,073 \pm 0,006$		$0,074 \pm 0,002$

*Стандартний зразок складу: Standard Reference Material® 1643f – Trace Elements in Water

ВИСНОВКИ

1. Встановлено основні особливості і характеристики атомізатора типу «ГРАФІТ» з поздовжньо нагріваемою графітовою трубчастою піччю з ГВФ. Розглянута відповідна модель, яка враховує втрати тепла за рахунок його передачі захисному газу – аргону. Показано, що градієнт температури по довжині графітової трубчастої печі і мала (~ 250-300 °C/с) швидкість її нагрівання при роботі з атомізаторами типу «ГРАФІТ» є причиною суттєвих втрат легколетких, в т.ч. досліджуваних елементів, в результаті їх видалення з печі на початковому етапі атомізації без участі у формуванні відповідного аналітичного сигналу. Це є однією з причин гіршою більш ніж на порядок величини чутливості ЕТ ААС визначення Se, Cd, Zn, Pb і Cu в порівнянні з атомізаторами поперечного нагріву типу HGA.

2. Показано, що використання ГВФ з ВНК і універсального Pd-Mg ХМ дозволяє істотно усунути зазначені недоліки і підвищити в 2,0-2,5 рази чутливість ЕТ ААС визначення Se, Cd, Zn, Pb та Cu.

3. Обґрунтовано вибір геометричних параметрів ГВФ і показано, що збільшення чутливості ЕТ ААС визначень, зокрема Pb, при її використанні залежності від внутрішнього діаметру і довжини. Це приводить до зменшення об'єму зони формування аналітичного сигналу і, як наслідок, підвищенню в неї щільності атомних парів елементів.

4. Оптимізовано умови ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Se, Cu та Zn при роботі з атомізатором «ГРАФІТ-2» і підкреслено, що при їх випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ та ВНК дозволяє без статистично значущих втрат зазначених елементів підвищити температуру печі на стадії озолення до 900-1100 °C, покращуючи тим

самим умови мінералізації матеріалів, особливо з високим вмістом органічних речовин. Встановлено, що при цьому характеристична концентрація ($C_{\text{хар}}$) Pb, Cd, Se, Cu та Zn становить 0,16; 0,012; 0,27; 0,09 і 0,008 мкг/л, відповідно, і є достатньою для вирішення поставлених задач.

5. Показано, що техніка виконання ЕТ ААС визначень Pb, Cd, Se, Cu та Zn з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ дозволяє практично повністю усунути неселективне поглинання світла, а також вплив на результати аналізів до 1,5-2,0 г/л основних мінеральних і до 15-200 г/л органічних компонентів біологічних рідин (крові, сечі, слини, грудного молока) та продуктів харчування (вина, природних вод помірної мінералізації, рослинних та тваринних олій і жирів).

6. Результати досліджень покладені в основу достатньо чутливих, простих та надійних методик прямого ЕТ ААС аналізу відповідних матеріалів. Отримані дані оброблені відповідно до основних правил математичної статистики, які підтвердили їх задовільні характеристики, а час одного елементо-визначення не перевищує 10-15 хвилин.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Захария А.Н. Прямое определение свинца в виноматериалах методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермическим атомизатором графитовая втулка-фильтр / А.Н. Захария, А.С. Журавлев, А.Н. Чеботарев, **М.В. Арабаджи** // Журнал прикладной спектроскопии. – 2012. – Т. 79. – № 6. – С. 946–951. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків та підготовці матеріалів до друку.*

2. Захария А.Н. Способ улучшения характеристик атомизатора "ГРАФИТ" для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов / А.Н. Захария, А.С. Журавлев, В.В. Калинин, А.С. Черненко, А.Н. Чеботарев, **М.В. Арабаджи** // Методы и объекты химического анализа. – 2014. – Т. 9. – №1. – С. 39–49. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних висновків та підготовці статті до друку.*

3. Zacharia A. Graphite "filter-furnace" atomizer with Pd-Mg chemical modifier for direct analysis of foods using electrothermal atomic absorption spectrometry / A. Zacharia, A. Zhuravlev, A. Chebotarev, **M. Arabadji** // Food Analytical Methods. – 2015. – Vol. 8. – №3. – P. 668–677. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, проведенні експериментальних досліджень, формулюванні висновків і написанні статті.*

4. Zhuravlev A. Direct atomic absorption spectrometry determination of arsenic, cadmium, copper, manganese, lead and zinc in vegetable oil and fat samples with graphite filter-furnace atomizer / A. Zhuravlev, A. Zacharia, S. Gucer, A. Chebotarev, **M. Arabadji**, A. Dobrynin // Journal of Food Composition and Analysis. – 2015. – №38. – P. 62–68. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків і підготовці статті до друку.*

5. Zhuravlev A. Comparison of analytical methods: ICP-QMS, ICP-SFMS and FF-ET-AAS for the determination of V, Mn, Ni, Cu, As, Sr, Mo, Cd and Pb in ground natural waters / A. Zhuravlev, A. Zacharia, **M. Arabadji**, C. Turetta, G. Cozzi, C. Barbante // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2016. – Vol. 96. – №4. – P. 332–352. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних висновків та підготовці матеріалів до друку.*

6. Захарія А.Н. Прямое електротермічне атомно-абсорбційне визначення мікроелементів в біологічних рідких середовищах (Обзор) / А.Н. Захарія, **М.В. Арабаджи**, А.Н. Чеботарев // Журн. прикл. спектр. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 5–12. *Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, формулюванні висновків та написанні статті.*

7. Zacharia A. Direct atomic absorption spectrometric determination of selenium in biological fluids by a graphite filter-furnace atomizer with carbon thread / A. Zacharia, S. Gucer, **М. Arabadji**, A. Chebotarev // Analytical Letters. – 2018. – Vol. 51. – № 15. – P. 2390–2400. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі в узагальненні результатів і формулюванні основних положень та висновків і підготовці статті до друку.*

8. Пат. 90517 Україна. МПК G01N 21/78 (2006.01). Спосіб безпосереднього визначення концентрації свинцю у молоці / Захарія О.М., Журавльов О.С., Чеботарьов О.М., Черненко С.М., Олексієнко К.М., **Арабаджи М.В.**; заявник і власник Одеський національний університет імені І.І. Мечникова. – № u 201400546; заявл. 20.01.2014; опубл. 26.05.2014, Бюл. № 10. *Особистий внесок здобувача полягає в проведенні експериментальних досліджень, участі у формулюванні висновків та підготовці матеріалу до друку.*

9. Захарія А.Н. Об опыте использования атомизатора «графитовая втулка-фильтр» в аналитической практике атомно-абсорбционной спектрофотометрии / А.Н. Захарія, А.С. Журавлев, А.Н. Чеботарев, **М.В. Арабаджи** // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії: тези доп. Донецьк. нац. ун-т, 16-20 вересня 2013 р. – Донецьк: Вид-во «Ноулідж» (Донецьке відділення), 2013. – С. 39.

10. Захарія А.Н. Атомизатор графитовая «втулка-фильтр» в аналитической практике електротермічної атомно-абсорбційної спектроскопії / А.Н. Захарія, А.С. Журавлев, А.Н. Чеботарев, **М.В. Арабаджи**, А.В. Добрынин // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 9-12 червня 2014 р.– Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2014. – С. 131–132.

11. **Арабаджи М.В.** Прямое атомно-абсорбційне визначення свинцю і кадмію в крові і мочі з допомогою атомизатора графитовая «втулка-фильтр» / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захарія // Сб. тезисов Международной научно-практической конференции «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании. Перспективы сотрудничества и развития», 24-26 сентября 2014 г. – Одесса, 2014. – С. 35–38.

12. Захарія А.Н. Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку і свинцю в біологічних рідких середовищах з допомогою деяких некомерційних атомизаторів/ А.Н. Захарія, **М.В. Арабаджи**, А.Н. Чеботарев // Сб. тезисов Международной научно-практической конференции «Микроэлементы в медицине, ветеринарии, питании. Перспективы сотрудничества и развития», 24-26 сентября 2014 г. – Одесса, 2014. – С. 104–107.

13. **Арабаджи М.В.** Можливості і обмеження атомно-абсорбційної спектроскопії при визначенні деяких мікроелементів в біологічних матеріалах / **М.В. Арабаджи**, О.М. Захарія// Зб. наук. праць XV наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2015», 24-27 травня 2015 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2015. – С. А21.

14. Zacharia A. Graphite filter furnace atomizer as effective tool for direct atomic absorption analysis of some biological materials / A. Zacharia, **М. Arabadji**, A. Chebotarev //

7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry: abstract book, 10-15 September 2015, Golden Sands, Bulgaria, 2015. – P. 16.

15. **Арабаджи М.В.** Атомизатор «графитовая втулка-фильтр» при прямом атомно-абсорбционном определении Cu, Zn, Mn, Se в медико-клинических исследованиях / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захария, А.Н. Чеботарев // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 7-9 жовтня 2015р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2015. – С. 107.

16. Zacharia A. Direct atomic absorption spectrometric determination of selenium in biological fluids by graphite filter furnace atomizer with graphite thread / A. Zacharia, **М. Arabadji**, S. Gucer, A. Chebotarev // 10th Aegean Analytical Chemistry Days: abstract book, 29 september – 2 october 2016, Çanakkale, Turkey, 2016. – P. 18.

17. **Арабаджи М.В.** Атомизатор графитовая «втулка-фильтр» с графитовой «нитью-коллектором» при прямом атомно-абсорбционном определении Cu, Zn, Pb, Cd и Se в некоторых биологических жидкостях / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захария, А.Н. Чеботарев // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 18-22 жовтня 2016р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2016. – С. 85–86.

18. Косюга В. Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение свинца, кадмия, арсена и селена в столовых и лечебно-столовых минеральных водах / В. Косюга, О. Захария, **М. Арабаджи**, О. Чеботарев // 36. наук. праць XVI наукової конференції «Львівські хімічні читання – 2017», 28-31 травня 2017 р. – Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2017. – С. А16.

19. Zacharia A. Electrothermal atomic absorption spectrophotometry with filter-furnace atomizer as effective tool for the microelementology / A. Zacharia, **М. Arabadji**, S. Gucer, A. Chebotarev // EastWest Chemistry Congress 2017: abstract book, October 12-14, 2017. – Skopje, Macedonia, 2017. – P. 28.

20. **Арабаджи М.В.** Графитовая «втулка-фильтр» с угольной «нитью-коллектором» при прямом атомно-абсорбционном анализе объектов сложного химического состава / **М.В. Арабаджи**, В.В. Косюга, А.Н. Захария, А.Н. Чеботарев // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 18-21 жовтня 2017р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2017. – С. 24–25.

21. Kosiuha V. Filter Furnace Atomizer with Carbon Thread Collector at The Direct Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Determination Of Copper In Mineral Drinking and Medical Waters / V. Kosiuha, A. Zacharia, **М. Arabadji**, A. Chebotarev, E. Nikipelova // 8th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry: abstract book, 9-11 May 2018, Sile/Istanbul, Turkey, 2018. – P. 75.

АНОТАЦІЯ

Арабаджи М.В. Атомно-абсорбційне визначення міді, цинку, свинцю, кадмію і селену в біологічних рідинах та продуктах харчування за допомогою атомізатора графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Одеський національний університет імені І.І. Мечникова МОН України, Одеса, 2018.

Дисертація присвячена вивченню основних особливостей, характеристик і можливостей поздовжньо нагріваемої електротермічної трубчастої печі з графітовою «втулкою-фільтром» і вугільною ниткою-колектором, і створенням на базі отриманих даних досить простих і надійних методик прямого атомно-абсорбційного визначення Cu, Zn, Pb, Cd і Se в крові, сечі, слині, грудному молоці, винах, природних водах, а також у

рослинних та тваринних жирах і оліях при їх випаровуванні в присутності універсального хімічного модифікатора (суміші нітратів Pd і Mg).

Пропонується модель нагріву атомізатора «ГРАФІТ-2», яка бере до уваги втрати тепла за рахунок передачі захисному газу – аргону. Встановлено аналітичні характеристики електротермічного атомно-абсорбційного визначення Cd, Pb, Cu, Se та Zn при їх випаровуванні з поверхні графітової «втулки-фільтра» і вугільної нитки-колектора, в т.ч. в присутності хімічного модифікатора.

Розглянуто вплив основних мінеральних і органічних компонентів аналізованих матеріалів на відносну величину абсорбційності атомів Zn, Cu, Pb, Cd та Se. Відмічено, що випаровування аналізованих розчинів з графітової «втулки-фільтра» і вугільної нитки-колектора в присутності хімічного модифікатора практично повністю усуває неселективне поглинання світла, а також вплив на результати ЕТ ААС визначення Zn, Cu, Pb, Cd та Se до 1,5 г/л основних мінеральних і до 15-200 г/л органічних компонентів деяких біологічних рідин (крові, сечі, слини, грудного молока) та продуктів харчування (вина, природних вод, рослинних і тваринних жирів та олій).

Розроблено комплекс досить чутливих, простих і надійних методик прямого аналізу зразків крові, сечі, слини, грудного молока, вин, природних вод, рослинних та тваринних жирів і олій.

Ключові слова: мікроелементи, біологічні рідини, продукти харчування, графітова «втулка-фільтр», вугільна нитка-колектор, хімічний модифікатор, модель нагріву, озолення, атомізація.

АННОТАЦІЯ

Арабаджи М.В. Атомно-абсорбционное определение меди, цинка, свинца, кадмия и селена в биологических жидкостях и продуктах питания с помощью атомизатора графитовая втулка-фильтр с угольной нитью-коллектором. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02–аналитическая химия. – Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова МОН Украины, Одесса, 2018.

Диссертационная работа посвящена изучению основных особенностей, характеристик и возможностей продольно нагреваемой электротермической трубчатой печи с графитовой «втулкой-фильтром» и угольной нитью-коллектором, и созданию на базе полученных данных достаточно простых и надежных методик прямого атомно-абсорбционного определения Cu, Zn, Pb, Cd и Se в крови, моче, слюне, грудном молоке, винах, природных водах, растительных и животных маслах и жирах при их испарении в присутствии универсального химического модификатора (смеси нитратов Pd и Mg).

Предлагается модель нагрева атомизатора «ГРАФІТ-2», принимающая во внимание потери тепла за счет передачи защитному газу – аргону. Установлены аналитические характеристики электротермического атомно-абсорбционного определения Cd, Pb, Cu, Se и Zn при их испарении с поверхности графитовой «втулки-фильтра» и угольной нити-колектора, в т.ч. в присутствии химического модификатора.

Рассмотрено влияние основных минеральных и органических компонентов анализируемых материалов на относительную величину абсорбционности атомов Zn, Cu, Pb, Cd и Se. Отмечено, что испарение анализируемых растворов с графитовой «втулки-фильтра» и угольной нити-колектора в присутствии химического модификатора практически полностью устраняет неселективное поглощение света, а также влияние на

результаты ЭТ ААС определения Zn, Cu, Pb, Cd и Se до 1,5 г/л основных минеральных и до 15-200 г/л органических компонентов некоторых биологических жидкостей (крови, мочи, слюны, грудного молока) и продуктов питания (вина, природных вод, растительных и животных масел и жиров).

Разработан комплекс достаточно чувствительных, простых и надёжных методик прямого анализа образцов крови, мочи, слюны, грудного молока, вин, природных вод, растительных и животных жиров и масел.

Ключевые слова: микроэлементы, биологические жидкости, продукты питания, графитовая «втулка-фильтр», угольная нить-коллектор, химический модификатор, модель нагрева, озоление, атомизация.

SUMMARY

Arabadji M.V. Atomic absorption determination of copper, zinc, lead, cadmium and selenium in biological fluids and foodstuffs using graphite filter furnace atomizer with carbon tread. – Manuscript.

The thesis for the candidate's degree of chemical sciences by the specialty 02.00.02 – analytical chemistry. – Odesa I. I. Mechnikov National University of MES of Ukraine, Odessa, 2018.

The thesis is devoted to the study of the main features, characteristics and capabilities of a longitude heating furnace with a graphite filter furnace and carbon thread, and the creation on the basis of the obtained data of fairly simple and reliable methods for direct atomic-absorption determination of Cu, Zn, Pb, Cd and Se in blood, urine, saliva, breast milk, wines, natural waters, vegetable and animal oils and fats during their evaporation in the presence of a universal chemical modifier (a mixture of Pd and Mg nitrates).

A heating model for the «GRAFIT-2» atomizer is proposed, taking into account heat loss due to transfer to protective gas–argon. The analytical characteristics of the electrothermal atomic-absorption determination of Cd, Pb, Cu, Se and Zn are established when they evaporate from the surface of a graphite filter furnace and carbon thread, including in the presence of a chemical modifier.

The effect of the main mineral and organic components of analyzed materials on the relative absorption of Zn, Cu, Pb, Cd and Se atoms is considered. It is noted that evaporation of the analyzed solutions with graphite filter furnace and carbon thread in the presence of a chemical modifier almost completely eliminates non-selective absorption of light, as well as the influence of the determination of Zn, Cu, Pb, Cd and Se on the results of ET AAS up to 1,5 g/l of the basic mineral and up to 15-200 g/l organic components of some biological fluids (blood, urine, saliva, breast milk) and food products (wine, natural waters, vegetable and animal oils and fats).

Was developed the complex of sensitive, simple and reliable methods of direct analysis of blood, urine, saliva, breast milk, wines, natural waters, vegetable and animal fats and oils samples.

Keywords: microelements, biological fluids, foodstuffs, graphite filter furnace, carbon thread, chemical modifier, heating model, charring, atomization.