

ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ім. І. І. МЕЧНИКОВА
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О.В. БОГАТСЬКОГО

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

АРАБАДЖИ МИХАЙЛО В'ЯЧЕСЛАВОВИЧ

УДК 543.421:546.3].004.14:613.2/.3

ДИСЕРТАЦІЯ
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

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



М.В. Арабаджи

Науковий керівник Захарія Олександр Миколайович, кандидат хімічних
наук, доцент

Одеса – 2018

АНОТАЦІЯ

Арабаджі 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. – Кваліфікаційна наукова праця 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 нагріваємої електротермічної трубчастої печі з графітовою «втулкою-фільтром» і вугільною ниткою-колектором, і створенням на базі отриманих даних 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 оліях і жирах 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 його передачі захисному газу – аргону. Встановлено аналітичні характеристики ЕТ ААС 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 олій та жирів).

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

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

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. – As a 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.

Список публікацій здобувача:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. 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.

5. 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.

6. Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микроэлементов в биологических жидкостях (Обзор) / А.Н. Захария, **М.В. Арабаджи**, А.Н. Чеботарев // *Журн. прикл. спектр.* – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 5–12.

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, **M. Arabadji**, A. Chebotarev // *Analytical Letters*. – 2018. – Vol. 51. – № 15. – P. 2390–2400.

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.

9. Об опыте использования атомизатора «графитовая втулка-фильтр» в аналитической практике атомно-абсорбционной спектрофотометрии / А.Н. Захария, 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. Атомизатор графитовая «втулка-фильтр» в аналитической практике электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Н. Захария, 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. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в крови и моче с помощью атомизатора графитовая «втулка-фильтр» / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захария // 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. Атомно-абсорбционное определение меди, цинка и свинца в биологических жидкостях с помощью некоторых некоммерческих атомизаторов / А.Н. Захария, **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. Можливості і обмеження атомно-абсорбційної спектрофотометрії 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. Graphite filter furnace atomizer as effective tool for direct atomic absorption analysis of some biological materials / A. Zacharia, **M. Arabadji**, A. Chebotarev // 7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry: abstract book, 10-15 September 2015, Golden Sands, Bulgaria, 2015. – P. 16.

15. 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 2015 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2015. – С. 107.

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

17. 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 2016 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2016. – С. 85–86.

18. Пряме електротермічне атомно-абсорбційне визначення свинцю, кадмію, арсену і селена в столових і лікувально-столових мінеральних водах / В. Косюга, О. Захарія, **М. Арабаджи**, О. Чеботарьов // Зб. 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. Electrothermal atomic absorption spectrophotometry with filter-furnace atomizer as effective tool for the microelementology / A. Zacharia, **M. Arabadji**, S. Gucer, A. Chebotarev // EastWest Chemistry Congress 2017: abstract book, October 12-14, 2017. – Skopje, Macedonia, 2017. – P. 28.

20. 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 2017 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2017. – С. 24–25.

21. 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, **M. 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.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ		2
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ		11
ВСТУП		12
РОЗДІЛ 1	ЕТ ААС ПРИ ВИЗНАЧЕННІ Pb, Cd, Se, Zn I Cu В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ, ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА ПРИРОДНИХ ВОДАХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)	20
1.1	Мікроелементи в деяких біологічних рідинах, природних водах та продуктах харчування	20
1.2	Прямий ЕТ ААС аналіз деяких біологічних рідин, природних вод та продуктів харчування	25
1.3	Атомізатор ГВФ та її використання в аналізі	31
РОЗДІЛ 2	УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ	38
2.1	Загальне положення і методика дослідження	38
2.2	Прилади, реактиви і допоміжні матеріали	39
2.3	Приготування градуювальних і допоміжних розчинів	43
РОЗДІЛ 3	ОПТИМІЗАЦІЯ ОПЕРАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ І ВСТАНОВЛЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК АТОМІЗАТОРУ «ГРАФІТ-2» З ГВФ ТА ВНК ПРИ ВИЗНАЧЕННІ Pb, Cd, Se, Zn ТА Cu В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ І ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ	45
3.1	Оптимізація розмірів і геометричних параметрів атомізатора ГВФ	45
3.2	Модель нагріву електротермічної графітової трубчастої печі і ГВФ атомізатору «ГРАФІТ-2»	47
3.3	Нагрів печі	50
3.4	Нагрів ГВФ	52

3.5	Оптимізація операційних параметрів атомізатору «ГРАФІТ-2» при ЕТ ААС визначенні Zn, Cu, Pb, Cd та Se у водних розчинах	56
3.6	Вплив мінеральних та органічних компонентів об'єктів дослідження на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Se, Cd, Zn, Pb та Cu при їх випаровуванні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ	66
3.7	Вплив мінеральних та органічних компонентів об'єктів дослідження на неселективне поглинання світла і атомізацію Se, Cd, Zn, Pb, Cu при їх ЕТ ААС визначенні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ	77
3.8	Вплив об'єктів дослідження на неселективне поглинання світла і атомізацію Se, Cd, Zn, Pb, Cu при їх ЕТ ААС визначенні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ	84
РОЗДІЛ 4	АНАЛІЗ КРОВІ, СЕЧІ, СЛИНИ, ГРУДНОГО МОЛОКА, ВИН, ПРИРОДНИХ ВОД, РОСЛИННИХ ЖИРІВ І ОЛІЙ	91
4.1	Правила відбору, зберігання і підготовки зразків до аналізу	91
4.2	Результати ЕТ ААС аналізу крові, сечі, слини, грудного молока, вин, природних вод, рослинних жирів і олій	92
	ВИСНОВКИ	99
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	101
	ДОДАТКИ	

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ААС – атомно-абсорбційна спектrophотометрія

ЭТ ААС – електротермічна атомно-абсорбційна спектrophотометрія

ГВ ААС – гідридний варіант атомно-абсорбційної спектrophотометрії

ПЛ – платформа Львова

ГВФ – графітова втулка-фільтр

ВНК – вугільна нитка-колектор

ХМ – хімічний модифікатор

ВСТУП

Актуальність теми. Відомо, що мікроелементи, в т.ч. Cd, Pb, Cu, Se і Zn, грають важливу роль в розвитку і життєдіяльності організму. Їх недолік або надлишок в раціоні харчування негативно позначається на здоров'ї людини і тварин, в ряді випадків знижуючи опірність організму до різних захворювань і здатність до адаптації в навколишньому середовищі [1, 2]. Встановлено [3, 4], що відхилення від середньостатистичного вмісту мікроелементів в біологічних рідинах (в крові та її фракціях, сечі, слині і грудному молоці) служить індикатором ряду захворювань. Так, визначення мікрокількостей Cd, Pb, Cu, Se і Zn становить інтерес при виконанні санітарно-хімічних; Cu, Pb, Se і Zn – медико-клінічних, а Cd і Pb – токсикологічних та судово-медичних досліджень [5].

Джерелом постачання цих та інших мікроелементів до організму чоловіка є природні води і продукти харчування, в т.ч. вина, рослинні і тваринні олії і жири. Однак надмірна в них концентрація може викликати порушення у діяльності нірок, печінки та інших життєво важливих органів людини [2]. Тому природні води і продукти харчування ретельно досліджуються на безпечність та відповідність до вимог Мінздраву України (СанПіН), а також національних і міжнародних стандартів [6-11], особливо при сертифікаційних випробуваннях.

Для всього цього 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) [12-14], з яких два останніх представляються найбільш ефективними.

Однак, незалежно від методу, обраного для аналізу біологічних рідин та продуктів харчування, в переважній більшості випадків потрібно їх попередня пробопідготовка, яка включає:

а) переведення аналіту в форму, зручну для введення в аналітичний пристрій (як правило, за допомогою мінералізації);

б) концентрування і/або відділення визначаємих мікроелементів від компонентів, що заважають;

в) виділення окремих хімічних форм одного і того ж елемента з досліджуваного об'єкта, що особливо важливо при виконанні т.зв. «речовинного хімічного аналізу».

У будь-якому випадку, за винятком «речовинного хімічного аналізу», мінералізація: сухе, мокре, автоклавне і мікрохвильове розкладання є трудомістким, але, тим не менш, важливим етапом у процедурі виконуваних робіт.

З іншого боку, склад досліджуваних матеріалів впливає на точність результатів аналізу, а чутливість обраного варіанту ААС методу часто буває недостатньою для визначення ряду мікроелементів, в зв'язку з чим прибігають до їх попереднього концентрування і відділення від компонентів, що заважають. Для цього в практиці ААС використовують: екстракцію, сорбцію на неорганічних або полімерних носіях, в т.ч. модифікованих, а також дистиляцію (гідридний варіант (ГВ) ААС методу) [15-17], однак це збільшує тривалість виконуваних робіт, підвищує їх матеріаломісткість, а також передбачає контроль чистоти використовуваних при цьому хімічних реактивів.

Прямий аналіз різних біологічних рідин, природних вод та харчових продуктів дозволяє уникнути зазначеної процедури і таким чином має практичне значення. Проте, емісійний спектральний аналіз з ІЗП-МС не завжди доступний, пов'язаний з великими амортизаційними витратами і економічно ефективний при виконанні великого числа елементо-визначень (більше 500 в робочу зміну) [14]. Разом з тим, слід звернути увагу на відносно малу ($\geq 0,09$ мг/л) чутливість визначення Se даним методом внаслідок високого значення потенціалу іонізації елемента, крім цього, при аналізі сироватки крові, сечі та природних вод в результаті взаємодії з NaCl

утворюються поліатомні суміші $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$, $\text{H}^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, які спричиняють спектральні перешкоди [18].

У будь-якому випадку, незалежно від методу аналізу попередня підготовка (мінералізація) біологічних рідин, харчових продуктів, а в деяких випадках і природних вод часто призводить до втрат Se і недостовірних результатів. При роботі з ГВ ААС методу для переведення Se (IV) в гідрид SeH_4 використовують борогідрид натрію (NaBH_4), концентрацію розчину якого для кожного матеріалу і використовуваного обладнання необхідно додатково оптимізувати. При цьому, як правило, при аналізі цих матеріалів рекомендують розчин з концентрацією NaBH_4 від 5 до 50 г/л в результаті чого швидко протікає реакція між ним і хлористоводневою кислотою і виникає небажане піноутворення.

Метод прямого електротермічного (ЕТ) ААС аналізу перелічених вище матеріалів відрізняється простотою і досить високою чутливістю, але вимагає прийняття до уваги різного роду перешкод, які впливають на достовірність результатів.

Для їх усунення або зниження в аналітичній практиці ЕТ ААС пропонуються різні засоби і прийоми [19, 20], в т.ч. пристрої з розділеними зонами випаровування і атомізації, включаючи графітову «втулку-фільтр» (ГВФ), в деяких випадках з вугільною ниткою-колектором (ВНК) [21].

Ефективність ГВФ відзначена в роботах Д. Кацкова, особливо, при ЕТ ААС визначенні легколетких елементів в матеріалах з високим вмістом органічної речовини [22-24]. Однак, до теперішнього часу вона не отримала широкого використання в практиці. Певною мірою це пояснюється її недостатньою вивченістю, відсутністю відомостей про критерії вибору операційних параметрів атомізатору, що використовують, його конструкційних особливостей, а також аналітичні характеристики і перешкоди, які можуть мати місце.

Таким чином, мета даної роботи, яка полягала у вивченні особливостей характеристик нагрівання печі атомізатору «ГРАФІТ-2» при випаровуванні

мікрокількостей Pb, Cd, Se, Cu та Zn з поверхні ГВФ, ВНК, в тому числі у присутності «універсального» ХМ – суміші нітрату Pd і Mg, встановленні неспектральних і спектральних перешкод при прямому ЕТ ААС визначенні цих елементів в деяких біологічних рідинах, природних водах та харчових продуктах (винах, рослинних та тваринних оліях і жирах), а також створенню на базі отриманих даних простих і надійних методик відповідного аналізу є актуальною і важливою.

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 розмірів і геометрії ГВФ, а також у встановленні її можливостей і аналітичних характеристик при прямому ЕТ ААС визначенні мікрокількостей Pb, Cd, Se, Cu і Zn в деяких біологічних рідинах, природних водах (з мінералізацією до 10 г/л) та продуктах харчування (винах, оліях і жирах), при їх випаровуванні у присутності Pd-Mg ХМ і створенні на базі отриманих даних простих і надійних методик відповідного аналізу.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі задачі:

- 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 , CaCl_2 , NaHCO_3 , KH_2PO_4 , MgSO_4 , Na_2SO_4) 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 прямого ЕТ ААС визначення мікрокількостей Pb, Cd, Se, Cu, Zn в крові, слині, сечі, грудному молоці, природних водах середньої мінералізації, винах, а також в рослинних і тваринних жирах та оліях і встановити їх метрологічні характеристики.

Об’єкт дослідження: ГВФ з ВНК і універсальним Pd-Mg ХМ, як засіб поліпшення аналітичних характеристик ЕТ ААС методу.

Предмет дослідження: встановлення характеристик електротермічної графітової трубчастої печі атомізатору «ГРАФІТ-2» з поздовжнім нагріванням, 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 та 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, в результаті чого запропоновано модель їх нагріву з урахуванням втрати тепла за рахунок його передачі захисному газу – аргону. Показано, що неізотермічність (наявність градієнта температури по довжині графітової трубчастої печі) і мала (~ 400 °C/c) швидкість її нагріву при роботі з атомізаторами типу «ГРАФІТ» у порівнянні з прискореним ($\sim 2000-3000$ °C/c) і поперечним нагрівом печей для атомізаторів типу HGA, призводить до втрат легколетких елементів,

зокрема Pb і Cd, в результаті їх видалення потоком захисного газу з печі на початковому етапі стадії їх 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 HGA. Для усунення зазначених недоліків пропонується використовувати ГВФ з ВНК, а випаровування аналіту вести в присутності Pd-Mg ХМ.

Встановлені аналітичні характеристики ЕТ ААС визначення Cd, Pb, Cu, Se і Zn при їх випаровуванні з поверхні ГВФ і ВНК, в т.ч. в присутності в 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 суттєво 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 масел надають депресуючий ефект (до 90%) на величину атомного поглинання всіх, за винятком Cu, визначуваних елементів і обумовлюють появу значного неселективного поглинання світла. Це не дозволяє виконувати їх пряме ЕТ ААС визначення в 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

в присутності Pd-Mg ХМ дозволяє практично повністю усунути 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 і 15 г/л сечовини та винної кислоти на результати ЕТ ААС визначення Zn, Pb, Cu, Cd та Se.

Практичне значення одержаних результатів. Результати досліджень покладені в основу достатньо чутливих, простих та надійних методик прямого ЕТ ААС визначення Pb, Cd, Se, Cu і Zn в деяких біологічних рідинах, продуктах харчування та мінеральних водах. При цьому, нижня межа визначуваних в них концентрацій складає ~ 0,1-0,3 мкг/л. Отримані дані оброблені відповідно до основних правил математичної статистики, які підтвердили їх задовільні характеристики. Запропонований спосіб визначення Pb в молоці захищений патентом України на корисну модель. Окремі матеріали дисертаційної роботи запроваджені в практиці Лабораторії промислової та екологічної токсикології ДП «Український НДІ медицини транспорту МОЗ України» і Українського державного центру стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів ДУ «Український НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України».

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 опубліковано 21 наукову роботу, 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, 4 розділів, висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 138 найменувань, містить 48 рисунків, 16 таблиць та 2 додатки. Загальний обсяг дисертації складає 119 сторінок машинописного тексту.

РОЗДІЛ 1. ЕТ ААС ПРИ ВИЗНАЧЕННІ Pb, Cd, Se, Zn I Cu В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ, ДЕЯКИХ ХАРЧОВИХ ПРОДУКТАХ ТА ПРИРОДНИХ ВОДАХ (ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ)

1.1. Мікроелементи в деяких біологічних рідинах, природних водах та продуктах харчування

Інтерес до мікроелементів, включаючи Cd, Pb, Cu, Se і Zn, та їх ролі в біосфері за останні десятиліття значно зріс [25]. За фізіологічною дією на живі організми Cd, Pb, Cu, Se і Zn розділяють на есенціальні (життєво необхідні) та токсичні [26]. До есенціальних відносять Cu, Zn, Se, а до токсичних – Cd і Pb. Однак у великих кількостях есенціальні елементи стають токсичними, а невеликі кількості солей Se корисні в терапевтичних цілях, проявляючи антибіотичну і протипухлинну активність.

Слід зазначити, що т.зв. «середньостатистичний» вміст мікроелементів, в різних біологічних рідинах (таблиця 1.1), варіюється в широкому інтервалі концентрацій. Певною мірою це обумовлено тим, що наведені дані отримані дослідниками за досить великий відрізок часу (~ з 1960 до 2010 рр.) за допомогою різних методів і методик аналізу. Іншою причиною їх розкиду є те, що «контрольними» групами були люди різного віку, статі, місця проживання, роботи, способу життя, дієти, вживання лікарських препаратів, вітамінів і т.д. [27-30].

Проте, знижений або підвищений вміст в організмі людини зазначених мікроелементів служить індикатором деяких захворювань. Так, надлишок Cu в крові є ознакою хвороби Альцгеймера, ниркової та печінкової недостатності, а знижений її вміст у крові і підвищений в сечі – хвороби Вільсона-Коновалова. Надлишок в ній Zn служить ознакою ослаблення сухожильних рефлексів, а його дефіцит – дерматитів і алопеції. Підвищення вмісту Se є ознакою схильності до артритів і шкірних висипань, а зниження – порушення зору і захворювання печінки. Недолік Pb призводить до порушення обмінних процесів в кістковій тканині, а його надлишок до онкологічних захворювань і патологій внутрішніх органів організму.

Надходження Cd в організм призводить до порушень роботи центральної нервової системи, печінки і нирок; як і Pb, цей елемент є канцерогеном.

Таблиця 1.1

Середньостатистичний вміст (мг/кг) Cu, Zn, Pb, Cd і Se в деяких біологічних рідинах [31-33]

Елемент	Кров	Слина	Сеча	Грудне молоко
Zn	4,0 – 8,6	0,015 – 0,26	0,005 – 0,85	0,75 – 4,0
Cu	0,8 – 1,3	0,0033 – 0,0726	0,002 – 30,3	0,197 – 0,751
Pb	0,008 – 0,269	0,00004 – 0,052	0,001 – 0,03	0,0036 – 0,030
Cd	0,00003 – 0,007	0,00043 – 0,0012	0,0001 – 0,02	0,0007 – 0,0046
Se	0,058 – 0,234	0,0011 – 0,0052	0,007 – 0,16	0,010 – 0,062

В огляді Цалева [5] зазначено, що визначення Cu, Zn, Pb, Cd та Se важливо при виконанні санітарно-хімічних досліджень, зокрема, при оцінці ризику їх надходження в організм людини з повітря робочих та підсобних приміщень, промислових майданчиків, вентиляційних систем і т.п. Токсикологічні і судово-медичні експертизи, особливо при встановленні отруєнь, часто пов'язані з визначенням Cd та Pb. У разі медико-клінічних і терапевтичних досліджень особливий інтерес представляє Se та його сполуки, які проявляють антибіотичну і протипухлинну активність.

Як відомо, джерелом постачання цих та інших мікроелементів до організму людини є природні води, особливо мінеральні і продукти харчування, в т.ч. вина, рослинні та тваринні олії і жири. Тому вони ретельно досліджуються на безпечність та відповідність до вимог Мінздраву України (СанПіН) [6, 10], особливо при сертифікаційних випробуваннях.

Завдяки багатому хімічному складу, полівалентності біологічної дії, спорідненості з буферними системами організму, природні мінеральні води можуть успішно використовуватися при багатьох захворюваннях органів травлення, сечовиділення, обміну речовин, порушення кровотворення та ін.

Згідно з сучасними уявленнями під назвою «природні мінеральні води» маються на увазі підземні води, які мають лікувальну дію на організм людини, що обумовлено або підвищеним вмістом корисних біологічно активних компонентів, їхнім іонним чи газовим складом, або загальним іонно-сольовим складом.

Природні мінеральні лікувальні води класифікуються за багатьма ознаками: застосуванням, іонно-сольовим складом, мінералізацією тощо.

За застосуванням мінеральні води підрозділяються на дві групи: для зовнішнього та внутрішнього застосування (питні).

За іонно-сольовим складом мінеральні води розділили на класи та підкласи за аніонним (гідрокарбонатні, сульфатні, хлоридні) та катіонним (натрієві, калієві, кальцієві, магнієві) складом.

За ступенем мінералізації лікувальні води підрозділяються на п'ять груп:

1. Малої мінералізації (2-5 г/л);
2. Середньої мінералізації (5-10 г/л);
3. Високої мінералізації (10-35 г/л);
4. Ропні (35-150 г/л);
5. Міцні ропні з мінералізацією > 150 г/л [34].

Для продуктів харчування і природних вод, на відміну від біологічних рідин, встановлені відповідні норми ГДК згідно вимог національних та міжнародних стандартів [6-11] (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2

Норми ГДК Cu, Zn, Pb, Cd та Se в деяких харчових продуктах і природних водах, в т.ч. мінеральних [9-11]

Елемент	ГДК, мг/кг		
	Вина і виноматеріали	Олії і жири	Природні води
Cd	0,03	0,05	0,01
Pb	0,3	0,1	0,1
Cu	5,0	0,5	1,0
Zn	10,0	5,0	1,0
Se	–	–	0,05

У будь-якому випадку точність результатів прямого ЕТ ААС визначення Cu, Zn, Pb, Cd та Se залежить від обліку ступеня впливу основних компонентів досліджуваних матеріалів: органічних і мінеральних речовин, які обумовлюють розсіювання і/або неселективне поглинання світла, а також призводять до занижуючих і/або завищуючих ефектів на величину вимірюваного аналітичного сигналу.

До основних компонентів біологічних рідин, вин, природних вод, рослинних і тваринних олій та жирів відносять органічні (білки, жири, вуглеводи, сечовина, винна кислота, етиловий спирт) і мінеральні (хлориди, сульфати, фосфати, гідрокарбонати лужних і лужноземельних металів) речовини (таблиця 1.3) [34-37].

Таблиця 1.3

Максимальний (\leq) вміст основних мінеральних та органічних компонентів в біологічних рідинах, винах та природних мінеральних водах

Компонент	Вміст компонента (г/л)					
	Грудне молоко	Сеча	Слина	Кров	Вина	Природні води
Білки	50	–	6,4	80	3,6	–
Жири	60	–	–	3,0	–	–
Вуглеводи	70	–	0,3	0,1	300	–
Сечовина	0,3	14,6	–	0,5	–	–
Винна кислота	–	–	–	–	7,0	–
Етиловий спирт	–	–	–	–	200	–
Хлориди	0,12	3,3	1,1	3,7	0,1	0,1
Сульфати	0,030	0,85	–	0,02	0,2	2,6
Фосфати	0,095	1,3	0,25	0,04	0,23	–
Гідрокарбонати	–	–	–	1,65	–	7,9
Натрій	0,8	2,2	0,53	3,3	0,09	2,02
Калій	2,0	1,4	1,6	0,2	1,27	
Кальцій	1,2	0,4	0,11	0,1	0,1	0,42
Магній	0,15	0,2	0,012	0,02	0,12	1,2

Як відомо [38], при виконанні ЕТ ААС вимірювань сумарний вміст всіх речовин, що містяться в розчині аналіту, не повинен перевищувати 1,0-2,0 г/л. В іншому випадку це може впливати на результати відповідних визначень.

Для усунення впливу мінеральних та органічних компонентів досліджуваних матеріалів на результати ЕТ ААС визначення Cu, Zn, Pb, Cd та Se, їх відділяють й концентрують за допомогою екстракції, сорбції на неорганічних та полімерних матеріалах і дистиляції (ГВ ААС) [15-17], які

досить детально описані у відповідних оглядах та статтях [39-49], при цьому необхідно додатково контролювати чистоту використовуваних реактивів та допоміжних матеріалів.

Оскільки при виконанні медико-клінічних, судово-медичних, токсикологічних і т.п. досліджень обсяг відбираємих для дослідження біологічних рідин (за винятком сечі), як правило, обмежений, в ЕТ ААС методі процедура відділення визначаємих мікроелементів від компонентів, що заважають, більш актуальна, ніж їх концентрування. У будь-якому випадку зазначені процедури ускладнюють хід аналізу та знижують його ефективність і таким чином пряме ЕТ ААС визначення мікроелементів в біологічних матеріалах має велике практичне значення.

1.2. Прямий ЕТ ААС аналіз деяких біологічних рідин, природних вод та продуктів харчування

Роботи, присвячені прямому ЕТ ААС визначенню Cu, Zn, Pb, Cd і Se в біологічних рідинах опубліковані з 1975 по 1989 рр. та наведені в оглядах [50-52], а з 1990 по 2016 рр. в таблиці 1.4; а в природних водах та продуктах харчування в оглядах [39-47].

Таблиця 1.4

Роботи, присвячені прямому ЕТ ААС визначенню Cu, Zn, Pb, Cd і Se в деяких біологічних рідинах з 1990 по 2016 рр.

Елемент	Об'єкт аналізу	ХМ	Чутливість	Література
Cd	Сироватка крові	Pd-Mg	Характеристична маса 0,45 пг.	[53]
Pb	Сеча	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,3 мкг/л.	[54]
Cd	Цільна кров, сеча	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,22 мкг/л.	[55]

Se	Сироватка крові	– // –	Характеристична маса 46 пг.	[56]
Se	Сеча	– // –	Межа виявлення (3σ) 2,6 мкг/л.	[57]
Cd	Цільна кров	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,021 мкг/л.	[58]
Cd, Cu, Se	Цільна кров	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,03; 0,075 і 0,3 мкг/л для Cd, Cu та Se, відповідно.	[59]
Cu	Грудне молоко	– // –	Межа виявлення (3σ) 4,89 мкг/л.	[60]
Cd, Pb	Цільна кров, сироватка крові	NH ₄ H ₂ PO ₄	Межі виявлення (3σ) 0,36 і 0,026 мкг/л для Pb та Cd, відповідно.	[61]
Pb	Цільна кров	– // –	Межа виявлення (3σ) 20 мкг/л.	[62]
Pb	Цільна кров	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,75 мкг/л.	[63]
Pb, Cd	Цільна кров, сеча	– // –	Характеристичні маси 9 та 0,5 пг для Pb та Cd, відповідно.	[64]
Cd, Pb	Цільна кров, сеча	– // –	Межі виявлення (3σ) 0,05 і 4 мкг/л для Cd та Pb, відповідно.	[65]
Pb	Сироватка крові	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,29 мкг/л.	[66]
Cd, Pb	Цільна	– // –	Межі виявлення (3σ)	[67]

	кров		10 і 0,54 мкг/л для Pb і Cd, відповідно.	
Se	Сироватка крові, плазма крові	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Межа виявлення (3σ) 6 мкг/л.	[68]
Se	Плазма крові	– // –	Межа виявлення (3σ) 4,2 мг/л.	[69]
Cu	Сеча	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,08 мкг/л.	[70]
Se	Сироватка крові	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,6 мкг/л.	[71]
Cd, Pb	Цільна кров	– // –	Межі виявлення (3σ) 0,05 і 0,85 мкг/л для Cd та Pb, відповідно.	[72]
Pb	Цільна кров	Перманентний – W-Rh	Межа виявлення (3σ) 10 мкг/л.	[73]
Pb, Cd	Цільна кров	– // –	Межі виявлення (3σ) 0,8 і 0,03 мкг/л для Pb та Cd, відповідно.	[74]
Cd	Цільна кров	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4+$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Характеристична маса 1,3 пг.	[75]
Cd	Цільна кров, сеча	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2+$ NH_4NO_3	Межі виявлення (3σ) 0,5 і 0,1 мкг/л для крові та сечі, відповідно.	[76]
Cd, Cu, Pb, Se, Zn	Цільна кров, сироватка	NH_4NO_3+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Cu, Pb, Zn);	Характеристичні маси 43,2; 0,98; 8,35; 6,57 та 37 пг для Se, Cd, Cu,	[77]

	крові	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3+$ CaCl_2 (Se)	Zn та Pb, відповідно.	
Se	Сироватка крові	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3+$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Межа виявлення (3σ) 5 мкг/л.	[78]
Se	Сеча	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+$ $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Межа виявлення (3σ) 6 мкг/л.	[79]
Se	Плазма крові	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2+$ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	Межа виявлення (3σ) 1,2 мкг/л.	[80]
Se	Сироватка крові, цільна кров, сеча	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ або $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Характеристичні маси 43 та 40 пг при використанні в якості ХМ $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ та $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, відповідно.	[81]
Pb	Цільна кров, сеча	Перманентний – Ir	Межа виявлення (3σ) 5 мкг/л.	[82]
Se	Сироватка крові, сеча	RhCl_3	Межа виявлення (3σ) 6 мкг/л.	[83]
Se	Сироватка крові, сеча	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2+$ NH_4NO_3+ $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	Межі виявлення (3σ) 21,4 і 4,4 мкг/л для сироватки і сечі, відповідно.	[84]
Cd, Pb	Цільна кров, сеча	Перманентний – W-Ir або Zr- Ir; інжекційний – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	Характеристичні маси 26 та 0,7 пг для Pb та Cd, відповідно.	[85]
Se	Цільна кров	Перманентний – W-Rh; інжекційний –	Характеристична маса 51 пг.	[86]

		RhCl ₃		
Pb	Цільна кров, сеча	Перманентний – Rh	Межі виявлення (3σ) 15 і 27 мкг/л для крові та сечі, відповідно.	[87]
Se	Сеча	Перманентний – Zr-Rh; інжекційний – RhCl ₃	Межа виявлення (3σ) 3 мкг/л.	[88]
Pb	Сироватка крові, сеча	Перманентний – Zr-Rh для сироватки крові та Іг для сечі	Межі виявлення (3σ) 0,7 і 1 мкг/л для сироватки і сечі, відповідно.	[89]
Cd, Pb	Цільна кров, сеча, слина	Pd-Mg – Cd; NH ₄ H ₂ PO ₄ – Pb	Характеристичні маси: 2,96 і 11 пг для Cd та Pb, відповідно.	[90]
Cd	Сеча	–	Межа виявлення (3σ) 0,18 мкг/л.	[91]
Cd, Pb	Сеча	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,2 і 2,6 мкг/л для Cd та Pb, відповідно.	[92]
Cd, Pb	Сеча	– // –	Межі виявлення (3σ) 0,2 та 0,018 мкг/л для Pb та Cd, відповідно.	[93]
Cd, Pb	Цільна кров	– // –	Межі виявлення (3σ) 1 та 0,05 мкг/л для Pb та Cd, відповідно.	[94]
Cd	Сеча	– // –	Межа виявлення (3σ) 0,12 мкг/л.	[95]

Для усунення перешкод, що виникають при ЕТ ААС визначенні перелічених мікроелементів в зазначених біологічних рідинах, пропонується:

- випаровування аналіту ПЛ в т.ч. в присутності ХМ;
- компенсація неселективного поглинання світла за ефектом Зеємана;
- інтегральний спосіб реєстрації атомного поглинання;
- використання атомізаторів з прискореним ($\sim 2000-3000$ °C/c) і поперечним нагріванням печей;
- концепція STPF-техніки, що включає все зазначене вище.
- робота з пристроями з розділеними зонами випаровування і атомізації.

До останніх можна віднести: чашечку Дельвса [96], атомізатор "піч з кільцевою порожниною" [97], "піч-в атмосфері повітря" [98], "капсулу в полум'ї" [99, 100], "піч-полум'я" [101, 102], «вольфрамовий спіральний атомізатор» [63, 79], «двоступеневий атомізатор» [72] і ГВФ з ВНК [83, 84]. Однак, за винятком атомізатора «піч-полум'я» і «вольфрамового спірального атомізатора» зазначені пристрої, включаючи «двоступеневий атомізатор» в аналітичній практиці ЕТ ААС поширення не отримали, а чашечку Дельвса використовували лише для визначення в крові відносно великих концентрацій ($\geq 11,9$ мкг/л) Рb [96].

При прямому ЕТ ААС визначенні Cu, Zn, Рb, Cd та Se в біологічних рідинах, природних водах, та продуктах харчування дослідники, в основному, віддають перевагу комерційним варіантам електротермічних трубчастих графітових печей типу HGA і лише в рідкісних випадках інші пристрої: «вольфрамовий спіральний атомізатор» [63, 79], «двоступеневий атомізатор» [72] та ГВФ з ВНК [83, 84].

При цьому, одним з простих і поширених способів зниження або усунення перешкод при ЕТ ААС визначенні Cu, Zn, Рb, Cd та Se в біологічних рідинах, природних водах та деяких продуктах харчування залишається техніка випаровування аналіту в присутності наступних ХМ:

- Cd – $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Pd-Mg;
- Pb – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Pd-Mg;
- Se – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + \text{CaCl}_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, RhCl_3 , Pd-Mg, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$;
- Cu – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3$, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Pd-Mg;

Окреме місце в цьому списку займають т.зв. "перманентні" ХМ – солі Pd, Rh, Ir, Pt і W, які перед виконанням вимірювань попередньо відновлюють на поверхні графітової печі. Як правило, їх використовують при визначенні Cd, Pb і Se.

1.3. Атомізатор ГВФ та її використання в аналізі

У 1994 році для аналізу об'єктів складного хімічного складу Д. Кацковим був запропонований досить простий атомізатор – графітова «втулка-фільтр» (ГВФ) [21], що представляє собою графітову котушку, яку поміщають в електротермічну трубчасту піч. При роботі з ГВФ після нанесення розчину аналіту на її зовнішню поверхню і його попередню термічну обробку (висушування і озолення) під час стадії атомізації пари елементів, що визначаються, дифундують через стінку пористого графіту втулки (в деяких випадках на неї намотують вугільну нитку-колектор) в зону формування аналітичного сигналу. У своїх дослідженнях Д. Кацков використовував атомно-абсорбційний спектрофотометр Perkin-Elmer Model 5000 з поздовжньо нагріваемою піччю HGA-500 і дейтерієвим коректором фону. Було встановлено, що при роботі з ГВФ визначаємі елементи надходять в аналітичну зону раніше чи пізніше в порівнянні з основними компонентами досліджуваних матеріалів, що дозволяє усунути або значно зменшити спектральні і неспектральні перешкоди. Зокрема, показано [21], що в порівнянні з ПЛ використання ГВФ сприяє усуненню перешкод, а також підвищенню в 1,6-2,8 рази чутливості при визначенні Cd і Pb в присутності NaCl.

Оптимізуючи геометричні параметри ГВФ, виготовлених з графіту різних марок, і працюючи з поздовжньо нагріваемою графітовою піччю атомізатора HGA-500 і дейтерієвим коректором фону, Д. Кацков показав [103], що на чутливість ЕТ ААС визначення ряду елементів, в т.ч. Cd, Cu та Pb впливає щільність графіту, його пористість, а також довжина кільцевої порожнини втулки, її внутрішній діаметр і площа контакту з самою піччю.

Для усунення градієнта температур при роботі з поздовжньо нагріваемими печами в роботі [104] пропонувалося використовувати атомізатори з поперечним нагрівом печей (Perkin-Elmer SIMAA 6000 з зеемановським коректором фону). Це дозволило зменшити довжину кільцевої порожнини ГВФ до 6 мм і збільшити площу її контакту з піччю. При вивченні ЕТ ААС визначення As на спектрофотометрі Perkin Elmer AAnalyst 600 з атомізатором поперечного нагріву, Н. Паничев [105] теоретично обґрунтував і практично підтвердив підвищення \sim в 5-6 разів чутливості ЕТ ААС визначення As при роботі з ГВФ різних розмірів, в порівнянні з технікою випаровування елемента з ПЛ.

У своєму огляді, присвяченому практичному використанню ГВФ в практиці ЕТ ААС аналізу, Д. Кацков [106] показав, що процес надходження в аналітичну зону молекулярного пара і атомів елементів що визначаються, залежить від швидкості їх дифузії через пори ГВФ. Так, дифузія молекулярних парів галогенідів лужних (фториди, хлориди, броміди, йодиди Li, Na, K, Rb, Cs) і лужноземельних металів (фториди, хлориди Be, Mg, Ca, Sr, Ba) вивчена в роботах [107-110]. При цьому зазначено, що вони поглинають світло у всьому ультрафіолетовому діапазоні спектра з відповідними максимумами в області 254-370 нм.

У своїй роботі Д. Кацков [111] зазначив, що перенесення молекулярних парів (NaCl, NaI, KCl, KBr, KI, CaCl₂, MgSO₄) через стінку ГВФ може протікати з їх взаємодією з вуглецем, що зумовлює появу відповідних профілів в спектрах молекулярного поглинання світла, а затримка в надходженні деяких молекул в аналітичну зону пояснюється утворенням в

порах ГВФ з'єднань впровадження типу MeC_n (NaC_n , KC_n). Аналогічні дані наведені в роботі [112]. Вивчаючи випаровування з ГВФ сульфатів і сульфідів лужних металів (Li, Na, K) Д. Кацков відзначає появу молекулярних спектрів сполук типу C_nS [113] в області 190-360 нм.

Комп'ютерне моделювання процесу теплообміну між поперечно нагріваемою електротермічною графітовою трубчастою піччю, ГВФ з ВНК дозволило пояснити деякі переваги і недоліки цього атомізатора [114-116]. Автор роботи вважає, що функція ВНК аналогічна ролі ПЛ, тобто її нагрівання, запізнюється щодо ГВФ і таким чином визначувані елементи (Cd, Pb, Cu) дифундують через її пористу поверхню в більш ізотермічну і високотемпературну зону формування аналітичного сигналу.

До переваг атомізатора ГВФ перед ПЛ відносяться:

- більш висока ($\sim 1,5-3$ рази) чутливість визначення легколетких елементів;
- можливість аналізу підвищених до 100-150 мкл об'ємів аналіту;
- скорочення часу операційних програм нагріву атомізатора;
- усунення або зменшення окремих спектральних і неспектральних перешкод.

Однак, як було зазначено вище, на чутливість ЕТ ААС визначення елементів з ГВФ впливають її щільність і пористість ГВФ, довжина, внутрішній діаметр, а також ймовірність їх високотемпературної взаємодії з графітом втулки [103, 104].

У ряді робіт [22-24, 83, 84, 117-123] відзначена ефективність використання ГВФ при ЕТ ААС аналізі різних речовин і матеріалів, в т.ч. біологічних рідин, природних вод, вин, рослинних та тваринних жирів і олій. Однак при цьому звертають на себе увагу відмінності в чутливості і рекомендованих операційних параметрах нагріву атомізаторів з поздовжнім та поперечним нагрівом печей при визначенні Cd, Cu, Pb та Zn в матеріалах різного хімічного складу (таблиця 1.5). Цілком очевидно, що це обумовлено

конструкційними особливостями використовуваних атомізаторів, а також розмірами і швидкістю нагріву самих печей.

Таблиця 1.5

Операційні параметри нагріву графітовою трубчастою печі з ГВФ при визначенні Cd, Cu, Pb і Zn в різних об'єктах

Елемент	Об'єкт аналізу	ХМ	Нагрів печі	T _{озол} , °C	T _{атом} , °C	Чутливість*	Література
Cd	Бензин	–	Поперечний	300	1100	0,8 пг	[24]
	Рослинна олія	–	Поперечний	600	1800	0,06 мкг/л	[22]
	Рослинна олія	Pd-Mg	Поздовжній	750	1700	1,4 пг	[119]
	Вино, пиво, молоко, сік	Pd-Mg	Поздовжній	700	1700	0,18 пг	[118]
	Цільна кров	–	Поперечний	500	2000	1 пг	[94]
	Сеча	–	Поперечний	500	1800	0,018 мкг/л	[93]
	Природні води	Pd-Mg	Поздовжній	900	1800	0,18 пг	[121]
Cu	Бензин	–	Поперечний	1300	2300	12 пг	[24]
	Рослинна олія	Pd-Mg	Поздовжній	1000	2300	3,4 пг	[119]
	Природні води	Pd-Mg	Поздовжній	1050	2500	2,3 пг	[121]
Pb	Бензин	–	Поперечний	600	1500	16 пг	[24]
	Нафта	Pd-Mg	Поперечний	1000	2000	3,5 пг	[117]
	Рослинна олія	–	Поперечний	600	2000	0,7 мкг/л	[22]
	Рослинна олія	Pd-Mg	Поздовжній	1000	2100	6,7 пг	[119]
	Вино	Pd	Поперечний	900	2000	12 пг	[23]

Pb	Вино	Pd-Mg	Поздовжній	950	2100	2,5 мкг/л	[120]
	Вино, пиво, молоко, сік	Pd-Mg	Поздовжній	950	2100	2,5 пг	[118]
	Цільна кров	–	Поперечний	600	2000	21 пг	[94]
	Сеча	–	Поперечний	600	2000	0,2 мкг/л	[93]
	Природні води	Pd-Mg	Поздовжній	1100	2000	2,5 пг	[121]
Zn	Рослинна олія	Pd-Mg	Поздовжній	1050	1800	0,7 пг	[119]
Se	Сеча, слина, кров, грудне молоко	Pd-Mg	Поздовжній	1100	2500	0,27 мкг/л	[122]

* В даному випадку, чутливість представлена характеристичною масою (пг) або нижньою межею визначуваних концентрацій елемента (мкг/л).

На жаль, в «Технічному описі» (ТО) і «Інструкції по експлуатації» атомізатора «ГРАФІТ-2» не наведено відомості про швидкість нагріву електротермічною графітовою трубчастою печі, а її калібрування внаслідок відсутності контролю за температурою потребує уточнення.

Цим обумовлена необхідність в кожному конкретному випадку проводити додаткові дослідження, беручи до уваги характеристики використовуваного атомізатора, характер і швидкість нагріву графітової печі і ГВФ, їх геометрію, розміри, склад аналізованих матеріалів, а також фізико-хімічні властивості елементів, що визначаються.

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 та Zn в деяких біологічних рідинах, природних водах 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, рослинних і тваринних жирів та олій.

РОЗДІЛ 2. УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ І МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1. Загальне положення і методика дослідження

При виконанні досліджень по оптимізації і обґрунтуванню умов прямого ЕТ ААС визначення Cd, Pb, Cu, Se і Zn в крові, сечі, слині, грудному молоці, природних водах, вині, а також рослинних і тваринних жирах та оліях виходили з оцінки вкладу в процес формування величини атомного поглинання зазначених елементів:

- конструкційних особливостей і характеристик атомізатора типу «ГРАФІТ-2», беручи до уваги поздовжній нагрів печі і швидкість її нагрівання;
- розмірів і геометричних параметрів ГВФ;
- запропонованої в даній роботі моделі нагріву електротермічною графітової трубчастої печі і ГВФ з ВНК при роботі з атомізатором «ГРАФІТ-2»;
- відповідних операційних параметрів нагріву печі атомізатора «ГРАФІТ-2» на стадіях попередньої термічної обробки і атомізації при їх випаровуванні з поверхні ГВФ або з ВНК для кожного з перерахованих елементів і в присутності Pd-Mg ХМ;
- основних компонентів досліджуваних матеріалів (хлоридів, сульфатів, гідрокарбонатів і фосфатів лужних та лужноземельних металів, білків, вуглеводів, жирів, винної кислоти, етилового спирту, сечовини).

Встановлювали відповідні аналітичні характеристики ЕТ ААС визначення Cd, Pb, Cu, Se і Zn, в т.ч. при їх випаровуванні з поверхні ГВФ або з ВНК в присутності ХМ – суміші нітратів Pd і Mg, вважаючи, що вказаний прийом дозволить підвищити чутливість методу, ефективність озолення аналізованих зразків, а також усунути або істотно знизити величину неселективного поглинання світла. У зв'язку з тим, що летючість Cu менше ніж Cd, Pb, Se і Zn, при її визначенні ХМ не використали.

Отримані результати обробляли згідно з основними правилами математичної статистики відповідно до парного теста Стьюдента, а їх точність підтверджували методом стандартних добавок, а також з атестованими даними

стандартних зразків складу крові і сечі. Для перевірки точності результатів ЕТ ААС визначення Se в зразках сечі за допомогою ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ їх порівнювали з даними ГВ ААС.

2.2. Прилади, реактиви і допоміжні матеріали

При виконанні роботи користувалися атомно-абсорбційним спектрофотометром «Сатурн-3» з атомізатором «ГРАФІТ-2» і «Shimadzu AA 6800» з гідридною приставкою «Shimadzu HVG-1» (при визначенні Se). Аналізовані розчини (20 мкл) за допомогою автоматичного дозуючого пристрою вносили на платформу Львова або ГВФ (виточувалися на верстаті для заточування електродів для емісійного спектрального аналізу з графітових стрижнів марки ос.ч 7-4). Піч розташовували між двома зовнішніми графітовими циліндричними утримувачами (далі утримувачами) атомізатора «ГРАФІТ-2» (внутрішній діаметр $d_0 = 9,75$ мм) і нагрівали електричним струмом (до 200 А) від понижуючого трансформатора. Для запобігання руйнування печі при високих температурах її обдували аргоном марки ос.ч. при загальній витраті $V_t = 20$ л/год. Температуру печі і ГВФ до 1600 °С вимірювали платиновородієвою термопарою ПП-10 (похибка вимірювань ± 10 °С) з вільними кінцями і діаметром королька $d \approx 1$ мм, за допомогою комбінованого цифрового приладу Щ300; а вище 1600 °С – за допомогою яркісного пірометра ОППІР-09 (± 20 °С) на довжині хвилі 650 нм. Ступінь чорноти графіту (ϵ) брали рівною 0,8 [124].

Неселективне поглинання світла реєстрували за допомогою дейтерієвого коректора фону (лампа ДДС-30). Джерелами первинного випромінювання при визначенні Cd, Pb, Cu, Se і Zn служили відповідні спектральні лампи з порожнім катодом типу ЛК або ЛТ, а вимір інтегральних значень їх атомного поглинання (Q_a) реєстрували по спектральним лініям: 228,8; 283,3; 324,8; 196,0 і 213,9 нм, відповідно. Ширина щілини монохроматора – 0,2 мм (при визначенні Cd, Pb, Cu, Zn) і 0,5 мм (Se); постійна часу – 0,6 с. Аналізовані розчини (20 мкл) вносили в атомізатор за допомогою автоматичного дозуючого пристрою, що

входить в комплекс для електротермічної атомізації «ГРАФІТ-2». Надалі їх випаровували з поверхні платформи Львова, ГВФ або ВНК (рисунок 2.1), в т.ч. в присутності Pd-Mg ХМ, по оптимізованій для кожного елемента програмі в декілька стадій: висушування розчинника, озолення (з плавним нагріванням, при «постійній» температурі, в т.ч. при відключеному потоці захисного газу – аргону), атомізація і очищення.

У зв'язку з тим, що операційні параметри програмованого нагріву печі атомізатора «ГРАФІТ-2» з ГВФ і ВНК при прямому ЕТ ААС визначенні Cd, Pb, Cu, Se і Zn в досліджуваних матеріалах відсутні, то для уточнення температури нагріву печі на зазначених вище стадіях її додатково калібрували. Водночас з цим оцінювали швидкість її нагрівання.

Силу струму, що подається на атомізатор «ГРАФІТ-2» від стабілізованого джерела живлення через понижуючий трансформатор, контролювали безконтактним способом за допомогою струмовимірювальних кліщів ВМ-161 (виробництво фірми «Brumen», Тайвань) з похибкою $\pm 1,5\%$.

У зв'язку з тим, що при ААС визначенні Se «гідридний варіант» методу є одним з найбільш поширених, в разі аналізу зразків сечі його аналітичні характеристики порівнювали з «електротермічним варіантом» при роботі з ГВФ, ВНК і ХМ. При цьому керувалися рекомендаціями стандартів [4, 5]. У зв'язку з тим, що швидкість і повнота утворення відповідного гідриду залежить від ступеня окиснення Se, його попередньо відновлювали за допомогою суміші KI з аскорбіновою кислотою та HCl до Se (IV). Для цього до 50 мл проби додавали 30 мл 1M HCl, а потім кип'ятили зі зворотним холодильником протягом однієї години. Після відновлення Se (VI) до Se (IV) для перекладу його в форму відповідного гідриду – SeH₄ користувалися 0,4% NaBH₄ в середовищі 0,5% NaOH і 5M HCl при їх змішуванні в реакційній колонці генератора гідридів HVG-1. Аналізований зразок вводили в колонку зі швидкістю 3,2 мл/хв, а перераховані вище реагенти – 1,2 мл/хв. При цьому атомізатором служила T-подібна кварцова трубка в полум'ї ацетилен-повітря. Витрата ацетилену становить 2 л/хв.

Перелік інших засобів вимірювальної техніки, хімічного посуду, реактивів та допоміжних матеріалів представлений нижче:

- Сушильна шафа «СНОЛ», ± 2 ° С;
- Електротермічна графітова трубчаста піч з піролітичним покриттям (рисунок 2.1);
- Графітова «втулка-фільтр», виготовлена з графітових стрижнів марки ос.ч 7-4 з вугільною ниткою-коллектором (рисунок 2.1);
- Аргон особливої чистоти (об'ємна частка Ar – 99,993%) (ГОСТ 10157-79);
- Ацетилен марки А (об'ємна частка C₂H₂ – 99,5%) (ГОСТ 5457-75);
- Ваги лабораторні (WA-21), 4-го класу точності з похибкою зважування не більше 0,0005 г;
- Державні стандартні зразки розчинів металів (ДСЗРМ) з вмістом Cd, Pb, Cu, Se і Zn – 1 мг/мл кожного (виробництво СКТБ ФХІ ім. Богатського НАН України);
- Мультиелементний металоорганічний стандартний зразок Conostan S-21, 100 ppm (Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn);
- Стандартний зразок складу сироватки крові: Seronorm™ Trace Elements Serum L-1 (LOT 0903106) (з концентрацією Cu, Zn і Se – 1,691, 1,738 і 0,107 мг/л, відповідно);
- Стандартний зразок складу сечі: Seronorm™ Trace Elements Urine L-2 (LOT 1011644) (з концентрацією Cd, Pb, Zn і Se – 0,0002; 0,00066; 0,334 і 0,0139 мг/л, відповідно);
- Хімічний модифікатор Pd(NO₃)₂ виробництва фірми «MERCK» (Німеччина) марки "Suprapur®" з концентрацією Pd – 10 г/л;
- Хімічний модифікатор Mg(NO₃)₂ виробництва фірми «MERCK» (Німеччина) марки "Suprapur®" з концентрацією Mg – 10 г/л;
- Хімічний модифікатор NH₄H₂PO₄ виробництва фірми «MERCK» (Німеччина) марки "Suprapur®";
- Мірний хімічний посуд 2-го класу точності:

- колби мірні – 25, 50 і 100 мл (ГОСТ 1770-74);
- піпетки мірні – 1,0; 2,0; 5,0 і 10,0 мл (ГОСТ 20292-74, ГОСТ 29228-91);
- вода дистильована (ГОСТ 52501-2005);
- гексан для спектрального аналізу марки ос.ч. (ТУ 6-09-06-657-75);
- HNO_3 – 65% марки х.ч. (ГОСТ 4461-77);
- HCl – 38% марки х.ч. (ГОСТ 3118-77);
- аскорбінова кислота (CAS № 50-81-7);
- винна кислота марки ч.д.а. (ГОСТ 5817-77);
- етиловий спирт – 96%;
- тваринний жир (свинячий);
- яєчний білок;
- сахароза;
- NaOH марки х.ч. (ГОСТ 4328-77);
- NaNH_4 виробництва фірми «MERCK» марки "GR";
- KI , NaCl , KCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 і KH_2PO_4 виробництва фірми «MERCK» марки "Suprapur®";
- MgSO_4 і NaHCO_3 виробництва фірми «MERCK» марки "EMSURE®".

При оптимізації розмірів і геометричних параметрів атомізатора ГВФ варіювали їх довжину (6 і 8 мм), а також внутрішній діаметр, т.зв. «робочої зони» (2, 3, 4 мм), в якій відбувається формування аналітичного сигналу. ГВФ виточували за допомогою набору сталевих фрез на верстаті лабораторного виготовлення для заточування електродів для емісійного спектрального аналізу. Перед роботою ГВФ очищали від домішок елементів, що визначаються, випалюючи в печі атомізатора «ГРАФІТ-2» протягом 7-10 секунд при 2700-2800 °С.

Чистоту використуваних реактивів додатково контролювали, а в разі необхідності брали до уваги результати аналізу т.зв. "холостої проби".

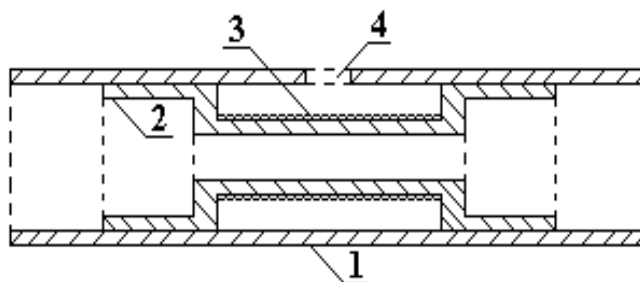


Рисунок 2.1. 1 – графітова трубочаста піч; 2 – графітова «втулка-фільтр» (ГВФ), 3 – вугільна нитка-колектор (ВНК), 4 – отвір для дозування проб.

2.3. Приготування градуювальних і допоміжних розчинів

Серію градуювальних розчинів, що містять від 0,0001 до 0,1 мг/л Cd, Pb, Cu, Se і Zn готували послідовним розведенням в 2-10 разів дистильованою водою «вихідного» стандарту, з концентрацією кожного елементу окремо – 1 мг/см³. Всі розчини підкислюють азотною кислотою до концентрації 0,02% об.

Розчини, що містять Cd, Pb, Cu, Se и Zn у вигляді металоорганічних сполук, готували з вихідного мультиелементного металоорганічного стандартного зразку Conostan S-21 з концентрацією зазначених елементів 100 мг/кг кожного. Для цього на лабораторних вагах брали його відповідну наважку, переносили її в мірну колбу і розчиняли в гексані.

Хімічним модифікатором (ХМ) служила суміш розчинів Pd(NO₃)₂ і Mg(NO₃)₂ з концентрацією Pd – 0,5 і Mg – 0,3 мг/мл.

Для поліпшення змочуваності поверхні ГВФ до градуювальних, також, як і до аналізованих розчинів додавали Triton X-100 до концентрації – 0,1% мас.

Для вивчення впливу основних компонентів крові, сечі, слини, грудного молока, природних вод, вина, а також рослинних і тваринних жирів та олій (табл.3) на величину атомного поглинання Cd, Pb, Cu, Se і Zn готували розчини, які містять: 0,1-1,5 г/л NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, KH₂PO₄, MgSO₄, Na₂SO₄; 10-100 г/л білків, жирів, вуглеводів, 10-200 г/л етилового спирту і 15 г/л сечовини та винної кислоти. В даному випадку вимірювали відповідну відносну величину абсорбційності атомів перелічених елементів (Q/Q₀), де Q і Q₀ –

значення абсорбційності елемента в присутності та відсутності компонента, що заважає, відповідно.

РОЗДІЛ 3. ОПТИМІЗАЦІЯ ОПЕРАЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ І ВСТАНОВЛЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК АТОМІЗАТОРУ «ГРАФІТ-2» З ГВФ ТА ВНК ПРИ ВИЗНАЧЕННІ Pb, Cd, Se, Zn ТА Cu В БІОЛОГІЧНИХ РІДИНАХ І ПРОДУКТАХ ХАРЧУВАННЯ

3.1. Оптимізація розмірів і геометричних параметрів атомізатора ГВФ

При виборі геометричних параметрів ГВФ виходили з положень, представлених в роботі Н. Панічева [105], 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):

$$R = \frac{A_{ГВФ}}{A_{ПЛ}} = \frac{S_{ПЛ}^2}{S_{ГВФ}^2} \cdot \frac{l_{ГВФ}}{l_{ПЛ}} \quad (1),$$

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.

З графітових стрижнів марки ос.ч 7-4 для емісійного спектрального аналізу за допомогою сталевих фрез на верстаті для заточування електродів лабораторного виготовлення виточували ГВФ довжиною: 6 і 8 мм, і внутрішнім діаметром: 2, 3 і 4 мм. Перед роботою ГВФ очищали від домішок елементів, що визначаються, випалюванням в печі атомізатора при 2700-2800 °С протягом 10 с.

Розрахунки показали, а експериментальні дані підтвердили ~ 2,5 кратне збільшення R при визначенні Pb при роботі з ГВФ довжиною 8 і діаметром 2 мм (таблиця 3.1). 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 3.1

Розрахункові ($R_{теор}$) і експериментальні ($R_{експ}$) дані співвідношення величин абсорбційності атомів Рb при його випаровуванні з ГВФ і платформи Львова

$l, мм$	$d, мм$	$R_{експ}$	$R_{теор}$
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

Відомо, що чутливість ЕТ ААС визначення Cd, Pb, Cu, Se і Zn при використанні атомізуючих пристроїв, що випускаються провідними світовими фірмами, типу HGA, на 1-2 порядки величини вище в порівнянні з атомізаторами типу «ГРАФІТ» (виробництво ОКБА НВО "Хімавтоматика", Сєверодонецьк, Україна). Певною мірою це пов'язано з тим, що електротермічні графітові трубчасті печі останніх нагріваються поздовжньо, причому з нерегульованою, не контролюємою і не встановленою швидкістю на стадії атомізації. Цим обумовлена висока ймовірність випаровування елементів, особливо легколетких, в т.ч. перелічених вище, з поверхні печі атомізатора «ГРАФІТ» на початковому етапі атомізації без участі в формуванні аналітичного сигналу, а також їх осадження на охолоджуваних кінцях печі з погано мінералізованими частинками досліджуваного матеріалу. Це служить причиною більш високої, в порівнянні з печами типу HGA, схильності результатів відповідного аналізу різного роду перешкодам, а також т.зв. «ефектом пам'яті».

Таким чином, важливим представляється розгляд моделі нагріву електротермічної графітової трубчастої печі атомізатора «ГРАФІТ-2» з ГВФ, що має значення при обґрунтуванні умов ЕТ ААС визначення перелічених вище елементів.

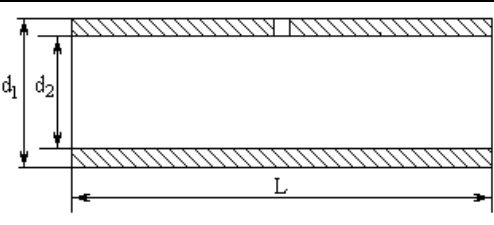
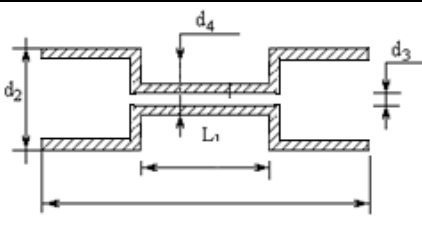
3.2. Модель нагріву електротермічної графітової трубчастої печі і ГВФ атомізатору «ГРАФІТ-2»

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 способу, швидкості нагріву печі, її ізотермічності, досліджували зазначені характеристики і на їх основі розробляли модель нагріву поверхні графітової трубчастої печі та ГВФ, а також відповідні профілі атомного поглинання Pb і Cd.

В основі зазначеної моделі використовували дані роботи [114], на відміну від якої брали до уваги внесок теплопередачі від розпечених стінок печі через шар захисного газу (аргону), що заповнює її внутрішню порожнину, а також ГВФ. Відповідні характеристики і позначення наведені в таблиці 3.2.

Таблиця 3.2

Характеристики печі, ГВФ і відповідні позначення

	Піч	ГВФ
Загальний вид		
Маса, г	$m_0 = 0,853$	$m_w = 1,003$
Розміри, мм	$L = 28,0;$ $d_1 = 7,8; d_2 = 6,0$	$L_1 = 10,0;$ $d_2 = 6,0; d_3 = 2,0; d_4 = 4,0$
Позначення	Характеристика	
m_c, m_{wc}, m_r	маса центральної частини печі ($m_c = 0,304$ г); центральної частини ГВФ ($m_{wc} = 0,154$ г) і контактуючих частин печі та ГВФ ($m_r = 1,395$ г)	
c_c, c_{wc}, c_r	питома теплоємність графіту ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$) в центральній частині печі (c_c), ГВФ (c_{wc}) і контактуючих частин печі та ГВФ (c_r)	

d_0	внутрішній діаметр утримувачів печі атомізатора «ГРАФІТ-2», мм
T_{w0}	температура утримувачів печі атомізатора «ГРАФІТ-2», К
T_0	температура печі, К
T_c	температура центральної частини печі с установленою в неї ГВФ, К
T_w	температура центральної частини ГВФ, К
T_r	температура контактуючих частин печі та ГВФ, К
T_b	початкова (до стадії атомізації) температура печі, К
c	питома теплоємність графіту, Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹
c_{max}	2230 Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹ , параметр в температурній залежності питомої теплоємності графіту [125]
I	сила струму, А
ρ	питомий опір графіту, Ом·м
ρ_0	786·10 ⁻⁸ Ом·м – питомий опір графіту при 273 К [126]
γ	1,3·10 ⁻⁴ К ⁻¹ – температурний коефіцієнт питомого опору графіту [126]
S_0	площа зовнішньої поверхні печі, м ²
h	товщина шару, в межах якого здійснюється перепад температур між центральною і контактуючою частиною печі та ГВФ, м
α_0	середній коефіцієнт теплообміну печі з аргоном через її зовнішню поверхню
α_c, α_r	коефіцієнти теплообміну центральної (α_c) і контактуючих частин системи «піч-ГВФ» (α_r) з аргоном через їх зовнішні поверхні
λ_g	теплопровідність аргону, Дж·с ⁻¹ м ⁻¹ ·К ⁻¹
λ_{g0}	17,7·10 ⁻³ Дж·с ⁻¹ м ⁻¹ ·К ⁻¹ – теплопровідність аргону при 273 К [124]
λ	65 Дж·с ⁻¹ м ⁻¹ ·К ⁻¹ – теплопровідність графіту при 1200 К [126]
Nu_0	число Нуссельта, що характеризує інтенсивність молекулярно-конвективного теплообміну зовнішньої поверхні печі з потоком

	аргону
Re	число Рейнольдса, що характеризує відношення сил інерції до сил в'язкого тертя, що визначає режим течії аргону (ламінарний або турбулентний)
V_t	об'ємна витрата аргону, л·год ⁻¹
Pr	число Прандтля, що характеризує подібність молекулярного перенесення теплоти і кількості руху в потоці аргону
ν_g	кінематична в'язкість аргону, м ² ·с ⁻¹
ν_{g0}	$22.9 \cdot 10^{-6}$ м ² ·с ⁻¹ – кінематична в'язкість аргону при 273 К [124]
ε	0.8 – ступінь чорноти графіту [124]
σ	$5.67 \cdot 10^{-8}$ Дж·с ⁻¹ ·м ⁻² ·К ⁻⁴ – коефіцієнт Стефана-Больцмана [124]
u	середня швидкість потоку аргону, м·с ⁻¹
R_c, R_w, R_r	опір центральної частини печі (R_c), ГВФ (R_w) і контактуючих частин системи «піч-ГВФ» (R_r), Ом
R	загальний опір центральної частини системи «піч-ГВФ», Ом
\dot{Q}_{j0}	кількість тепла, яке передається печі в одиницю часу (без ГВФ) за рахунок нагріву електричним струмом, Дж·с ⁻¹
\dot{Q}_{g0}	кількість тепла, яке передається в одиницю часу зовнішньою поверхнею печі (без ГВФ) аргону молекулярно-конвективним шляхом, Дж·с ⁻¹
\dot{Q}_{w0}	кількість тепла, яке передається в одиницю часу утримувачам зовнішньої поверхні печі (без ГВФ) за рахунок радіаційного випромінювання, Дж·с ⁻¹
$\dot{Q}_{jc}, \dot{Q}_{jw}, \dot{Q}_{jr}$	кількість тепла за рахунок нагріву електричним струмом, що передається в одиницю часу центральній частині печі (\dot{Q}_{jc}), ГВФ (\dot{Q}_{jw}) і контактуючим частинам системи «піч-ГВФ» (\dot{Q}_{jr}), Дж·с ⁻¹
$\dot{Q}_{cw0}, \dot{Q}_{rw0}$	кількість тепла, яке передається в одиницю часу утримувачам від центральної частини печі (\dot{Q}_{cw0}) і контактуючих частин системи

	«піч-ГВФ» (\dot{Q}_{rw0}) за рахунок радіаційного випромінювання, Дж·с ⁻¹
\dot{Q}_{cw}	кількість тепла, яке передається в одиницю часу центральній частині ГВФ від центральної частини печі за рахунок радіаційного випромінювання, Дж·с ⁻¹
$\dot{Q}_{cg}, \dot{Q}_{rg}$	кількість тепла, яке передається в одиницю часу аргону від зовнішньої поверхні центральної частини печі (\dot{Q}_{cg}) і контактуючих частин системи «піч-ГВФ» (\dot{Q}_{rg}) молекулярно-конвективним шляхом, Дж·с ⁻¹

3.3. Нагрів печі

Вважали, що внутрішня енергія печі з температурою T_0 змінюється в одиницю часу відповідно до рівняння теплового балансу:

$$cm_0 \frac{dT_0}{dt} = \dot{Q}_{j0} - \dot{Q}_{g0} - \dot{Q}_{w0}, \quad T_0(t=0) = T_b \quad (2)$$

$$\text{де } c = c_{\max} (1 - \exp(-0.0016 \cdot T))$$

Кількість тепла, що передається печі в одиницю часу за рахунок нагріву електричним струмом, визначали у відповідності до закону Джоуля-Ленца [124]:

$$\dot{Q}_{j0} = \frac{4I^2 \rho L}{\pi(d_1^2 - d_2^2)} \quad (3)$$

$$\text{де } \rho = \rho_0 (1 + \gamma(T - 273))$$

Кількість тепла, що передається в одиницю часу від нагрітої печі (T_0) до потоку аргону (T_g), на її зовнішній поверхні оцінювали за законом Ньютона-Ріхмана [124]:

$$\dot{Q}_{g0} = \alpha_0 S_0 (T_0 - T_g) \quad (4)$$

Для розрахунку середнього коефіцієнта теплообміну (α_0) печі з аргонном через її зовнішню поверхню користувалися виразом [124]:

$$\alpha_0 = \frac{\lambda_g \text{Nu}_0}{d_1} \quad (5)$$

$$\text{де } \lambda_g = \lambda_{g0} \left(\frac{T_0 + T_g}{2 \cdot 273} \right)^{0.75}$$

Площу зовнішньої поверхні печі розраховували за формулою:

$$S_0 = \pi d_1 L \quad (6)$$

При обчисленні числа Нуссельта (Nu_0), що є функцією числа Рейнольдса (Re), вважали, що загальний потік аргону рівномірно розподіляється по зовнішній поверхні печі. В результаті його середня швидкість (u) при $V_t = 20$ л·год⁻¹ становить:

$$u = \frac{4V_t}{\pi(d_0^2 - d_1^2)} = 0.3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1} \quad (7)$$

Число Рейнольдса (Re) оцінювали за такою формулою:

$$\text{Re} = \frac{u d_1}{v_g} \quad (8)$$

$$\text{де } v_g = v_{g0} \left(\frac{T_0 + T_g}{2 \cdot 273} \right)^{1.75}$$

Розрахунки показали, що $\text{Re} < 1000$, тобто потік аргону, що обдуває стінку печі, є ламінарним [124].

У зв'язку з тим, що критерій Прандтля (Pr) для аргону дорівнює 0,7; відповідно до даних [124], число Нуссельта визначали за рівнянням:

$$\text{Nu}_0 = 4.36 \left(1 + 0.032 \frac{2d_1}{L} \text{RePr}^{5/6} \right)^{2/5} \quad (9)$$

Кількість тепла, що передається в одиницю часу за рахунок випромінювання між нагрітою пічкою T_0 і її утримувачами T_{w0} оцінювали за законом Кірхгофа та Стефана-Больцмана [124]:

$$\dot{Q}_{w0} = \varepsilon \sigma S_0 (T_0^4 - T_{w0}^4) \quad (10)$$

Рішення задачі, представленої рівнянням (2) проводили методом Рунге-Кутти 4-го порядку [127].

Розрахункові дані швидкості нагріву печі, отримані за пропонованою моделлю (2), задовільно корелюють з експериментальними результатами (рисунок 3.1). 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.

3.4. Нагрів ГВФ

Вважали, що температура зовнішній і внутрішній поверхні ГВФ рівні, а при пропусканні електричного струму в системі «піч-ГВФ» на контактуючих частинах її можна уявити як паралельний опір і суцільне тіло (рисунок 3.1).

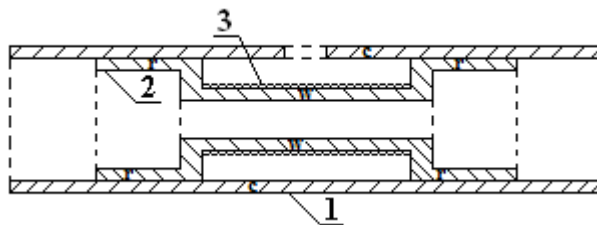


Рисунок 3.1. Піч (1) з ГВФ(2) і ВНК (3)

Як і в роботі [114] для оцінки зміни температури окремих складових такої системи, її розділили на 3 основні частини: центральну частину печі (c) з температурою T_c , центральну частину ГВФ (w) з температурою T_w та контактуючі частини системи «піч-ГВФ» (r) з температурою T_r .

Згідно [114] приймали, що всі частини системи «піч-ГВФ» нагріваються окремо і обмінюються між собою теплом. В результаті зміна температури в часі кожної з них може бути описано системою наступних рівнянь:

$$\begin{cases} c_c m_c \frac{dT_c}{dt} = \dot{Q}_{jc} - \dot{Q}_{cg} - \dot{Q}_{cw0} - \dot{Q}_{cw} - 2\dot{Q}_{cr}, \\ c_w m_w \frac{dT_w}{dt} = \dot{Q}_{jw} + \dot{Q}_{cw} - 2\dot{Q}_{wr}, \\ c_r m_r \frac{dT_r}{dt} = \dot{Q}_{jr} - \dot{Q}_{rg} - \dot{Q}_{rw0} + 2\dot{Q}_{wr} + 2\dot{Q}_{cr}, \end{cases} \begin{cases} T_c(t=0) = T_b \\ T_w(t=0) = T_b \\ T_r(t=0) = T_b \end{cases} \quad (11)$$

Кількість тепла за рахунок нагріву електричним струмом, що передається в одиницю часу центральній частині печі (\dot{Q}_{jc}), центральній частині ГВФ (\dot{Q}_{jw}) і контактуючим частинам системи «піч-ГВФ» (\dot{Q}_{jr}) визначали за законом Джоуля-Ленца:

$$\dot{Q}_{jc} = I^2 \frac{R^2}{R_c} \quad (12); \quad \dot{Q}_{jw} = I^2 \frac{R^2}{R_w} \quad (13); \quad \dot{Q}_{jr} = I^2 R_r \quad (14)$$

$$\text{де } R_c = \frac{4\rho L_1}{\pi(d_1^2 - d_2^2)} \quad (15); \quad R_w = \frac{4\rho L_1}{\pi(d_4^2 - d_3^2)} \quad (16) \quad R_r = \frac{4\rho(L - L_1)}{\pi(d_1^2 - d_3^2)} \quad (17);$$

$$R = \frac{R_c R_w}{R_c + R_w} \quad (18)$$

Кількість тепла, що передається в одиницю часу зовнішньою поверхнею центральній частині печі (\dot{Q}_{cw0}) і контактуючих частин системи «піч-ГВФ» (\dot{Q}_{rw0}) з поверхнею утримувача визначали за рівнянням Кірхгофа та Стефана-Больцмана:

$$\dot{Q}_{cw0} = \pi d_1 L_1 \left(\frac{\varepsilon}{1 + (1 - \varepsilon) d_1 / d_0} \right) \sigma (T_c^4 - T_{w0}^4) \quad (19)$$

$$\dot{Q}_{rw0} = \pi d_1 (L - L_1) \left(\frac{\varepsilon}{1 + (1 - \varepsilon) d_1 / d_0} \right) \sigma (T_r^4 - T_{w0}^4) \quad (20)$$

$$\dot{Q}_{cw} = \pi d_2 L_1 \left(\frac{\varepsilon}{1 + (1 - \varepsilon) d_2 / d_4} \right) \sigma (T_c^4 - T_w^4) \quad (21)$$

Кількість тепла, що передається в одиницю часу між зовнішньою поверхнею печі і потоком аргону, оцінювали за законом Ньютона-Ріхмана:

$$\dot{Q}_{cg} = \pi d_1 L_1 \alpha_c (T_c - T_{w0}) \quad (22) \quad \dot{Q}_{rg} = \pi d_1 (L - L_1) \alpha_r (T_r - T_g) \quad (23)$$

Оскільки температури центральної частини печі і контактуючої частини системи «піч-ГВФ» розрізняються, вважали, що теплообмін між ними здійснюється за рахунок контакту між відповідними поверхнями і кількість тепла, яке передається в одиницю часу, можна приблизно описати законом Фур'є [124]:

$$\dot{Q}_{cr} = \frac{\pi}{4}(d_1^2 - d_2^2)\lambda \frac{T_c - T_r}{h} \quad (24) \quad \dot{Q}_{wr} = \frac{\pi}{4}(d_4^2 - d_3^2)\lambda \frac{T_w - T_r}{h} \quad (25)$$

У зв'язку з тим, що площа поперечного перерізу центральної і контактуючої частини системи «піч-ГВФ» розрізняються майже в 2 рази, товщину шару (h), в межах якого виникає градієнт температур, оцінювали за формулою:

$$h \approx L_1/2 \quad (26)$$

Порівняння залежності температури ГВФ від часу, розрахована за запропонованою моделлю (11), з відповідними експериментальними даними, показало їх задовільну збіжність (рисунок 3.2).

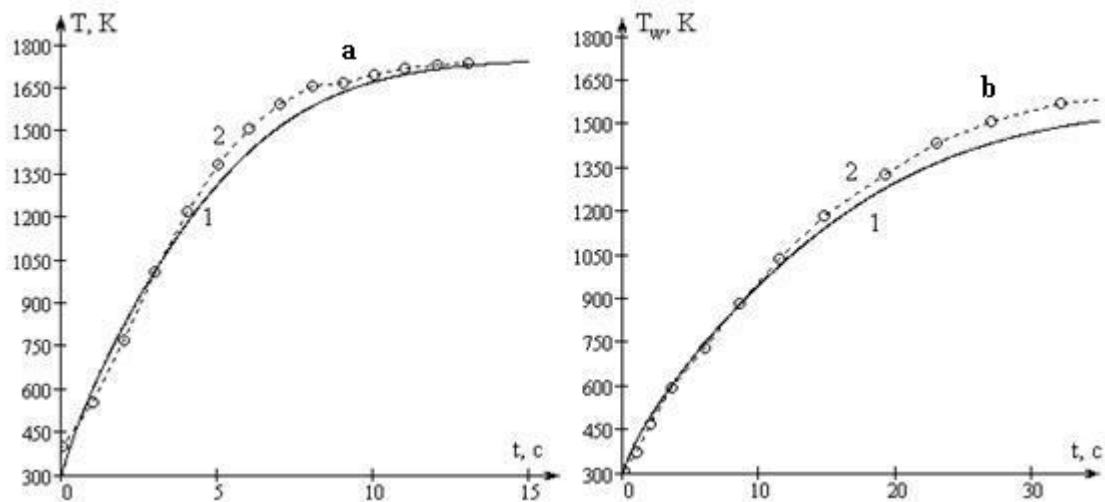


Рисунок 3.2. Крива нагріву печі (а) і ГВФ (б) атомізатору «ГРАФІТ-2»: 1 – розрахункова, 2 – експериментальна.

Дослідження показали, що трубчаста піч атомізатора «ГРАФІТ-2» неізотермічна (градієнт температури між її центральною і охолоджуваними водою частинами складає ~ 200 - 300 К), а швидкість нагрівання невисока ~ 400 К/с, в порівнянні з ~ 2500 - 3000 К/с для атомізаторів типу HGA. Це є причиною гіршої чутливості визначення елементів високої летючості, а також більшою схильністю результатів відповідного аналізу до різного роду перешкод. Так, наприклад, межа виявлення Pb і Cd для атомізаторів типу HGA становить 0,05 та 0,002, а «ГРАФІТ-2» – 1,0 та 0,05 мкг/л, відповідно.

Порівняння профілів атомного поглинання Рb і Cd з кривими нагріву печі і ГВФ на стадії атомізації показало, що при роботі з останньою в результаті затримки випаровування зазначені елементи надходять в більш нагріту (\sim на 500 К) 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 (рисунок 3.3).

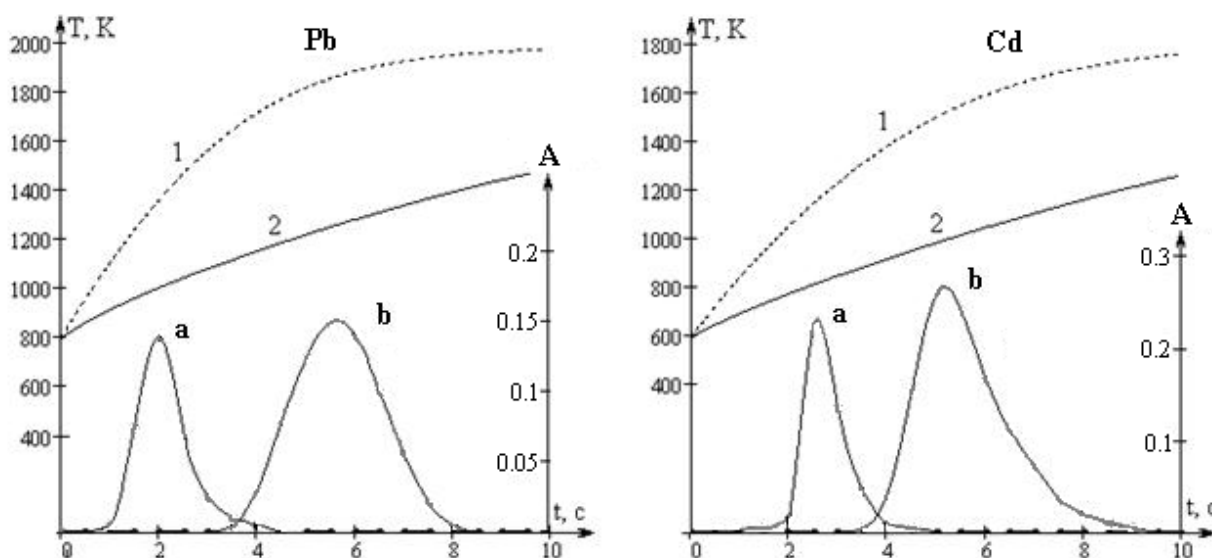


Рисунок 3.3. Крива нагріву печі (1), ГВФ (2) і профілі атомного поглинання Рb та Cd при їх випаровуванні зі стінки печі (а) та ГВФ (b).

Таким чином, неізотермічність і невисока швидкість нагріву електротермічної графітової трубчастої печі (\sim 400 К/с) атомізатора «ГРАФІТ-2», в порівнянні з \sim 2500-3000 К/с для подібних пристроїв типу HGA, призводить до того, що легколеткі Рb та Cd, як це видно з рисунку 3.3, видаляються з печі на початковому етапі стадії атомізації без участі у формуванні аналітичного сигналу. Цілком очевидно, що це є основною причиною відносно невисокою чутливості їх ЕТ ААС визначення.

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 К 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.

3.5. Оптимізація операційних параметрів атомізатору «ГРАФІТ-2» при ЕТ ААС визначенні Zn, Cu, Pb, Cd та Se у водних розчинах

В процесі оптимізації операційних параметрів атомізатора «ГРАФІТ-2» розглядали вплив температури печі на стадії озолення і атомізації (рисунки 3.4-3.9) при встановленій, як зазначено вище (с. 59), швидкості її нагрівання на величину абсорбційності атомів Zn, Cu, Pb, Cd та Se.

В даному випадку мікрокількості перелічених елементів випаровували безпосередньо з поверхні ГВФ, а також ВНК, як у відсутності, так і присутності Pd-Mg ХМ.

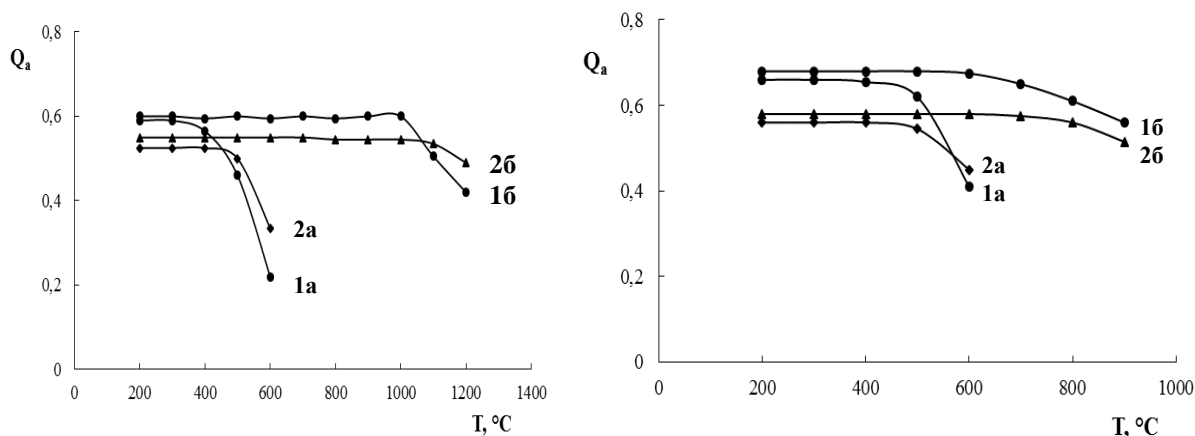


Рисунок 3.4. Вплив температури ($T, ^\circ\text{C}$) печі на стадії озолення на величину абсорбційності (Q_a) атомів Se (I) і Cd (II) при випаровуванні їх мікрокількостей ($7 \cdot 10^{-10}$ г Se і $2 \cdot 10^{-11}$ г Cd) з водного розчину з поверхні ГВФ (1) та ВНК (2) без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б)

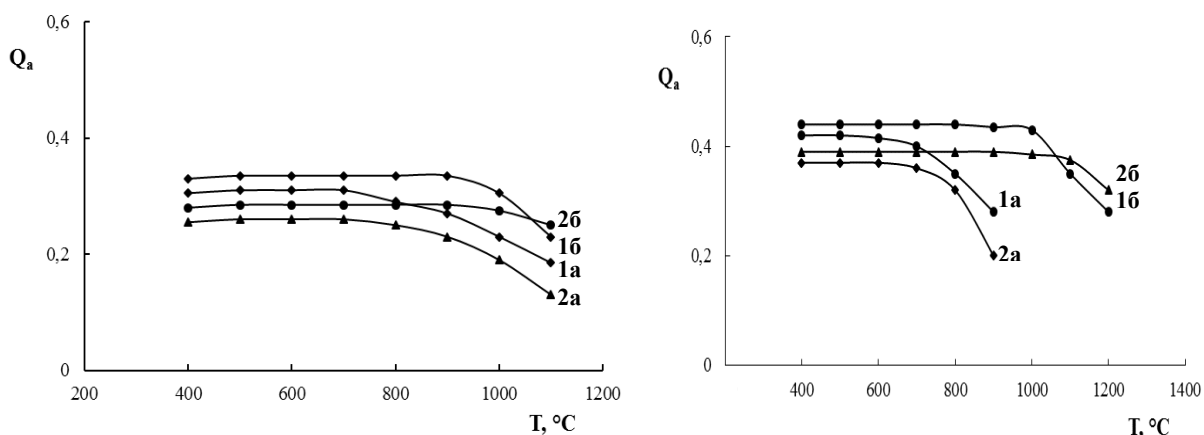


Рисунок 3.5. Вплив температури (T , $^{\circ}\text{C}$) печі на стадії озолення на величину абсорбційності (Q_a) атомів Zn (I) і Pb (II) при випаровуванні їх мікрокількостей ($1 \cdot 10^{-10}$ г Zn і $1 \cdot 10^{-9}$ г Pb) з водного розчину з поверхні ГВФ (1) та ВНК (2) без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б)

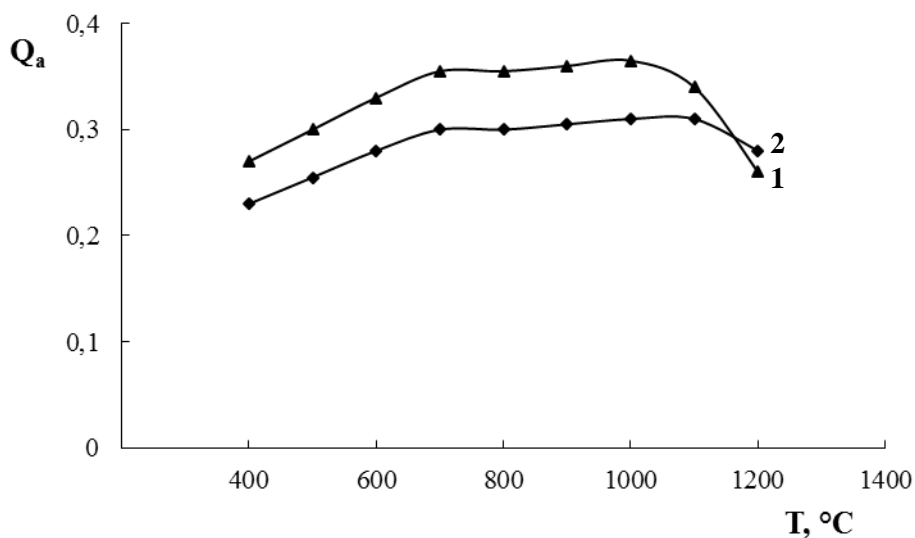


Рисунок 3.6. Вплив температури (T , $^{\circ}\text{C}$) печі на стадії озолення на величину абсорбційності (Q_a) атомів Cu при випаровуванні її мікрокількостей ($2 \cdot 10^{-10}$ г) з водного розчину з поверхні ГВФ (1) та ВНК (2)

Встановлено (рис. 3.4-3.6), 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.

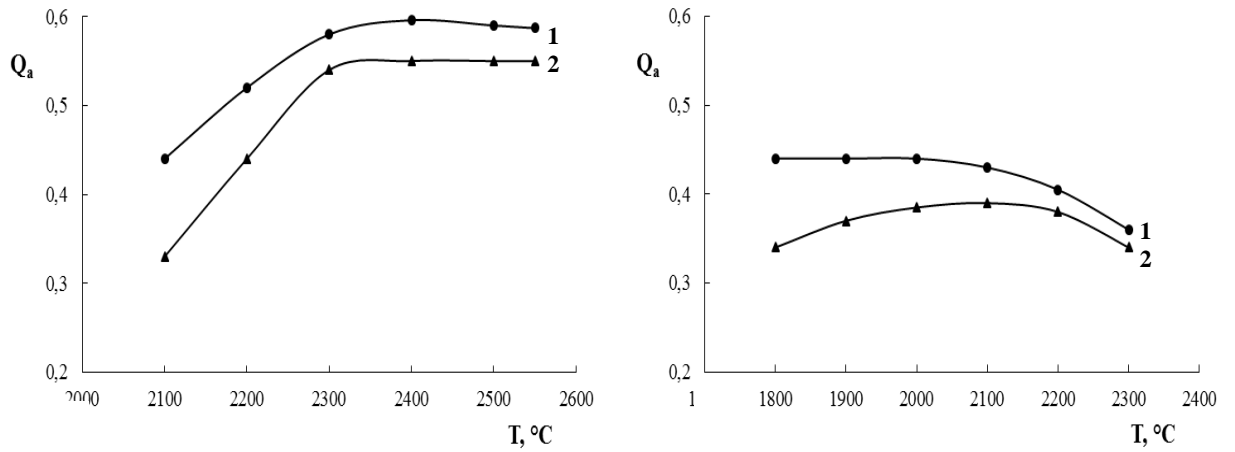


Рисунок 3.7. Вплив температури (T , °C) печі на стадії атомізації на величину абсорбційності (Q_a) атомів Se (I) і Pb (II) при випаровуванні їх мікрокількостей ($7 \cdot 10^{-10}$ г Se і $1 \cdot 10^{-9}$ г Pb) з водних розчинів в присутності Pd-Mg ХМ: з ГВФ (1) і з ВНК (2)

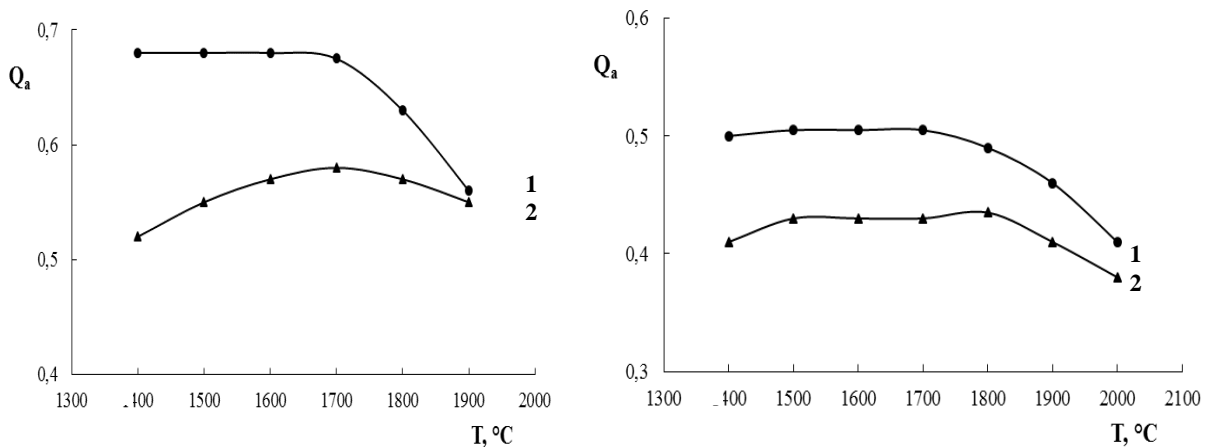


Рисунок 3.8. Вплив температури (T , °C) печі на стадії атомізації на величину абсорбційності (Q_a) атомів Cd (I) і Zn (II) при випаровуванні їх мікрокількостей ($2 \cdot 10^{-11}$ г Cd і $1,5 \cdot 10^{-10}$ г Zn) з водних розчинів в присутності Pd-Mg ХМ: з ГВФ (1) і з ВНК (2)

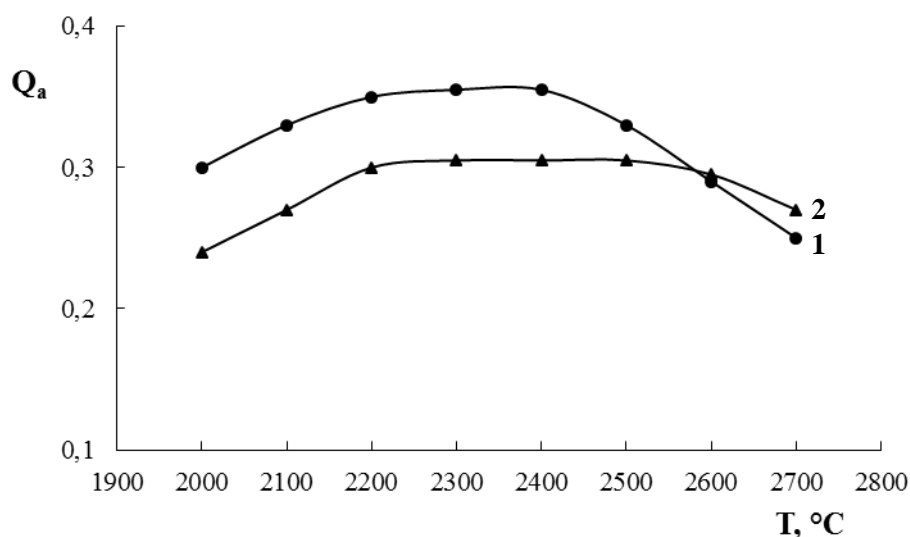


Рисунок 3.9. Вплив температури (T , °C) печі на стадії атомізації на величину абсорбційності (Q_a) атомів Cu при випаровуванні її мікрокількостей ($2 \cdot 10^{-10}$ г) з водних розчинів: з ГВФ (1) і з ВНК (2)

Аналогічним чином розглядали вплив температури печі на стадії атомізації (рис. 3.7-3.9) Zn, Cu, Pb, Cd та Se на величину їх абсорбційності, і встановили, що при роботі з ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ вона може бути підвищена на $\sim 100-150$ °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 (таблиця 3.3). При цьому, на стадіях предатомізації і атомізації відключали потік захисного газу (аргону) на стінку печі, тобто роботу вели в режимі "газ-стоп".

Розглядали основні аналітичні залежності визначення зазначених елементів у водних розчинах (рис. 3.10-3.11), випаровуючи їх з поверхні ГВФ і ВНК в присутності Pd-Mg ХМ. Одночасно з цим встановлювали аналітичні характеристики ЕТ ААС визначення Se, Cd, Zn, Pb і Cu при випаровуванні їх водних розчинів з поверхні ГВФ та ВНК в присутності Pd-Mg ХМ: інтервал їх визначаємих концентрацій, відповідні величини відносного стандартного

відхилення (S_r), а також характеристичні концентрації ($C_{\text{хар}}$) (таблиця 3.4) і характеристики ГВ ААС визначення Se (таблиця 3.5).

Таблиця 3.3

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

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
	Zn(900); Cu(1000)*;	Zn(900); Cu(1050)*;			

Предатомізація	Pb(950); Cd(650); Se(1000)	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)	350-400	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

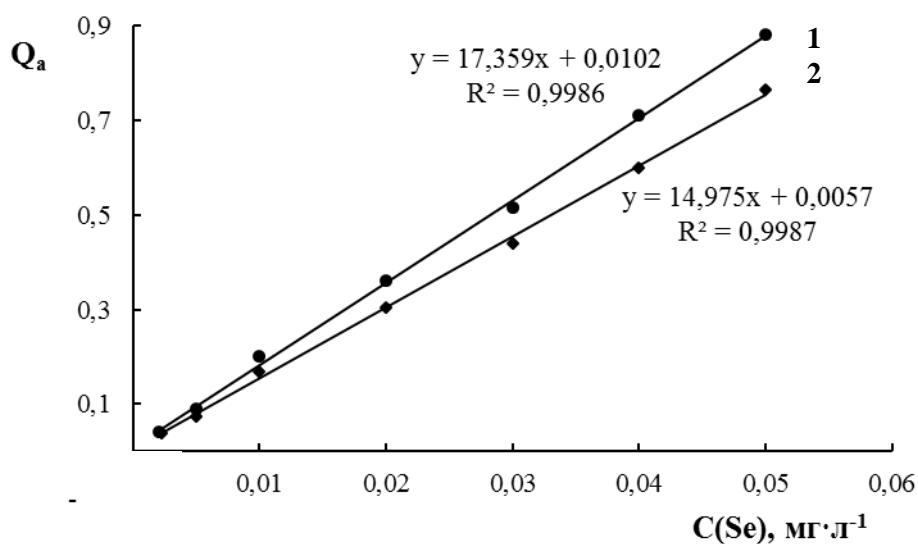


Рисунок 3.10. Градувальні графіки ЕТ ААС визначення Se при випаровуванні його водних розчинів з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2) в присутності Pd-Mg ХМ

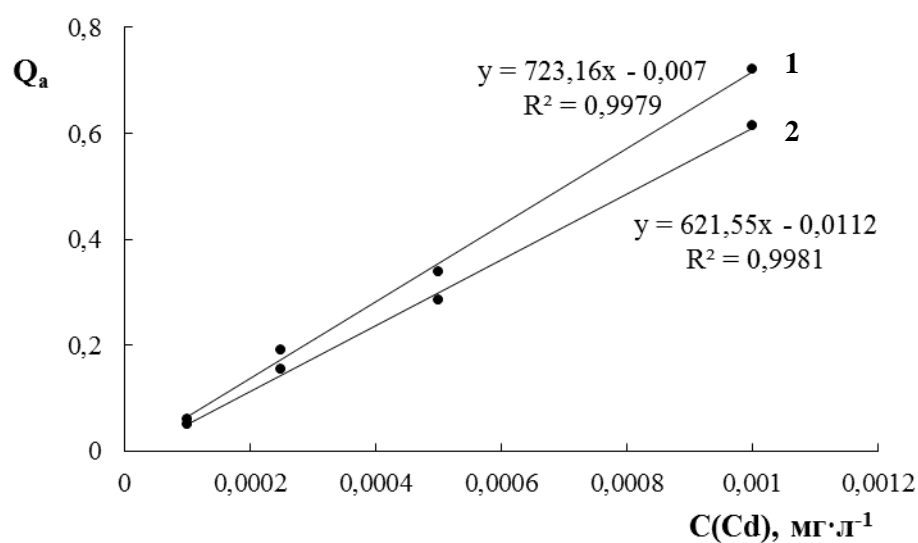


Рисунок 3.11. Градувальні графіки ЕТ ААС визначення Cd при випаровуванні його водних розчинів з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2) в присутності Pd-Mg ХМ

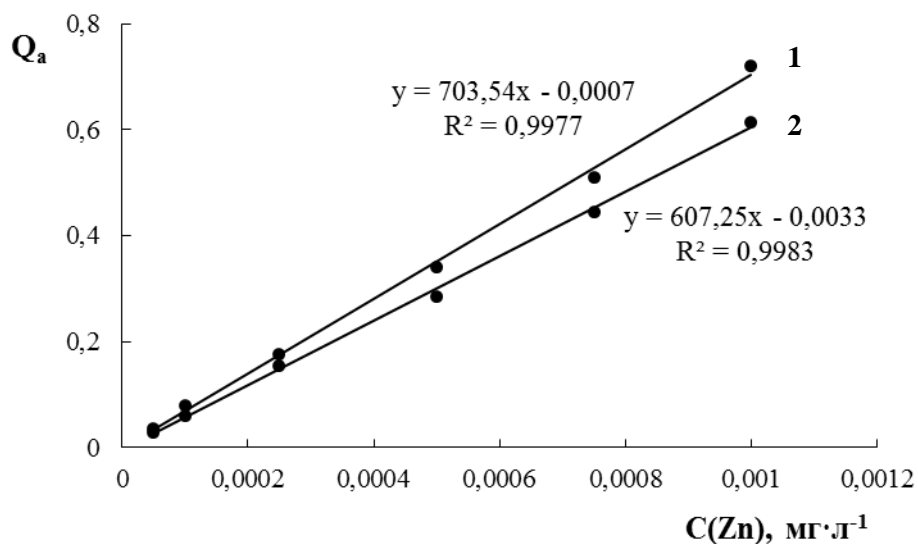


Рисунок 3.12. Градувальні графіки ЕТ ААС визначення Zn при випаровуванні його водних розчинів з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2) в присутності Pd-Mg ХМ

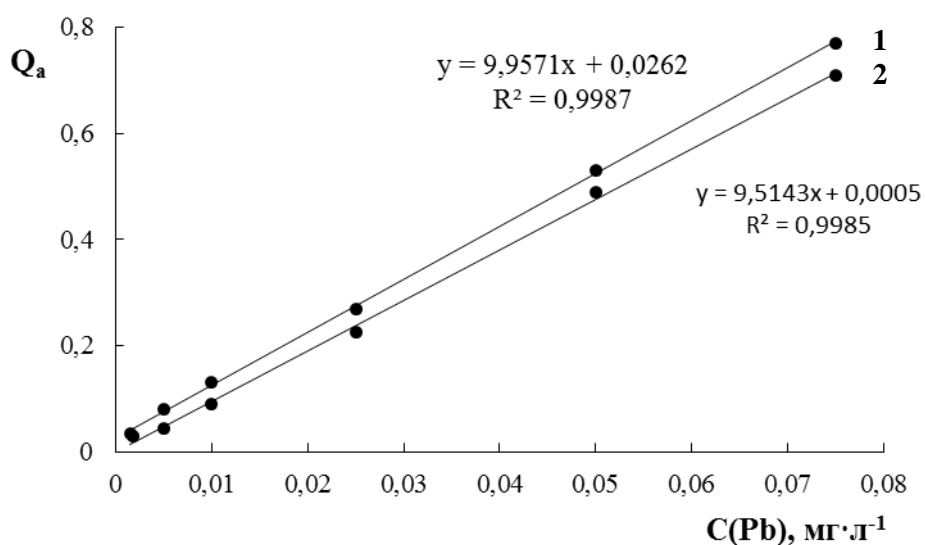


Рисунок 3.13. Градувальні графіки ЕТ ААС визначення Pb при випаровуванні його водних розчинів з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2) в присутності Pd-Mg ХМ

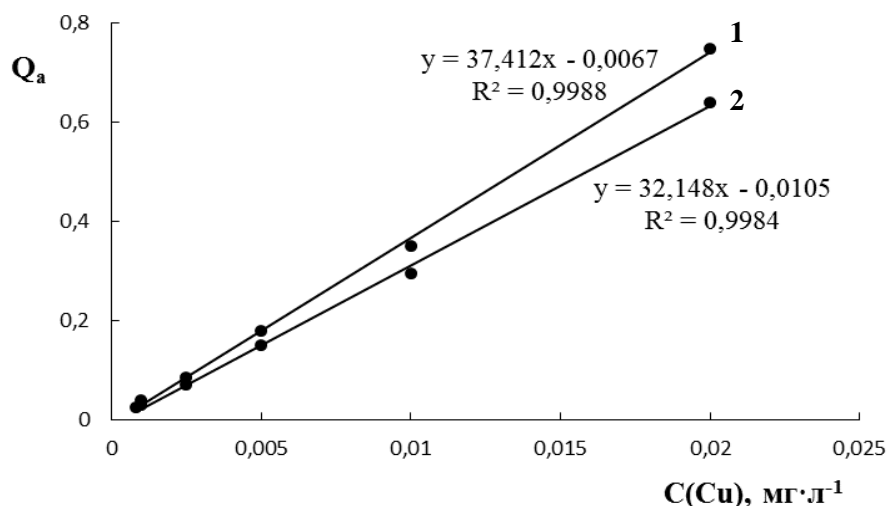


Рисунок 3.14. Градувальні графіки ЕТ ААС визначення Cu при випаровуванні його водних розчинів з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2)

Таблиця 3.4

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.

Як було відмічено вище для перевірки точності результатів ЕТ ААС визначення Se за допомогою ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ їх порівнювали з даними ГВ ААС (таблиця 3.5), аналіз проводили у відповідності з наступними умовами [128].

Таблиця 3.5

Порівняння аналітичних характеристик ЕТ і ГВ ААС визначення Se

Техніка випаровування аналіту	Інтервал визначуваних концентрацій, мг/л	S _r , %	C _{хар} , мкг/л
з ВНК	0,0023 – 0,050	3,5-8	0,27
генерація гідридів	0,0006 – 0,020	6-11	0,33

3.6. Вплив мінеральних та органічних компонентів об'єктів дослідження на відносну величину абсорбційності (Q/Q₀) атомів Se, Cd, Zn, Pb та Cu при їх випаровуванні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ

Оскільки основними компонентами досліджуваних біологічних рідин (крові, сечі, слини та грудного молока), різноманітних вод, вин, рослинних і тваринних жирів та олій є перераховані вище (с. 22) мінеральні та органічні речовини оцінювали їх внесок у формування відносної величини абсорбційності (Q/Q₀) 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 (рисунки 3.15-3.24). Відповідні величини атомного поглинання елементів реєстрували при операційних параметрах, зазначених в таблиці 3.3.

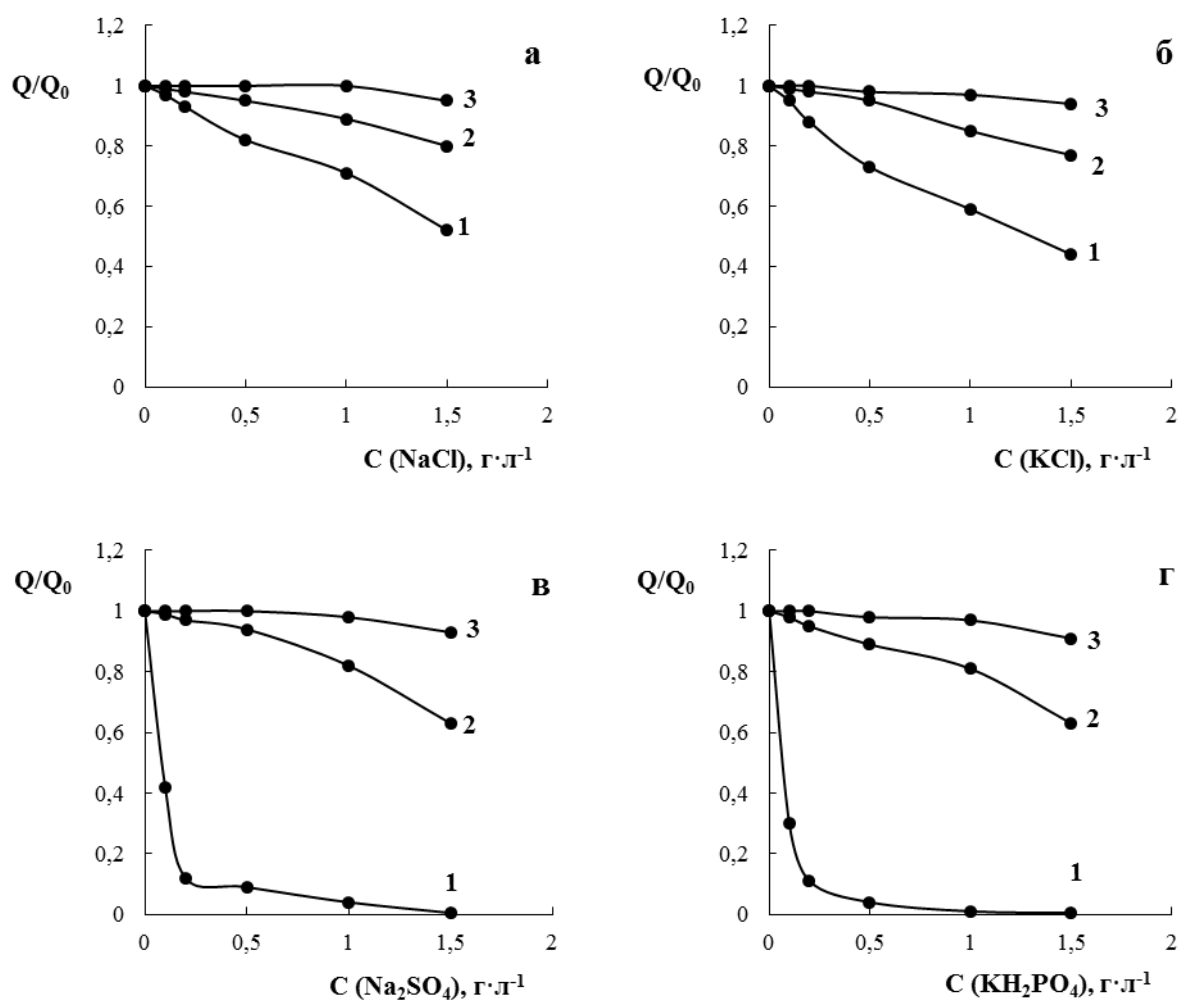


Рисунок 3.15. Вплив NaCl (а), KCl (б), Na₂SO₄ (в) і KH₂PO₄ (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Se при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

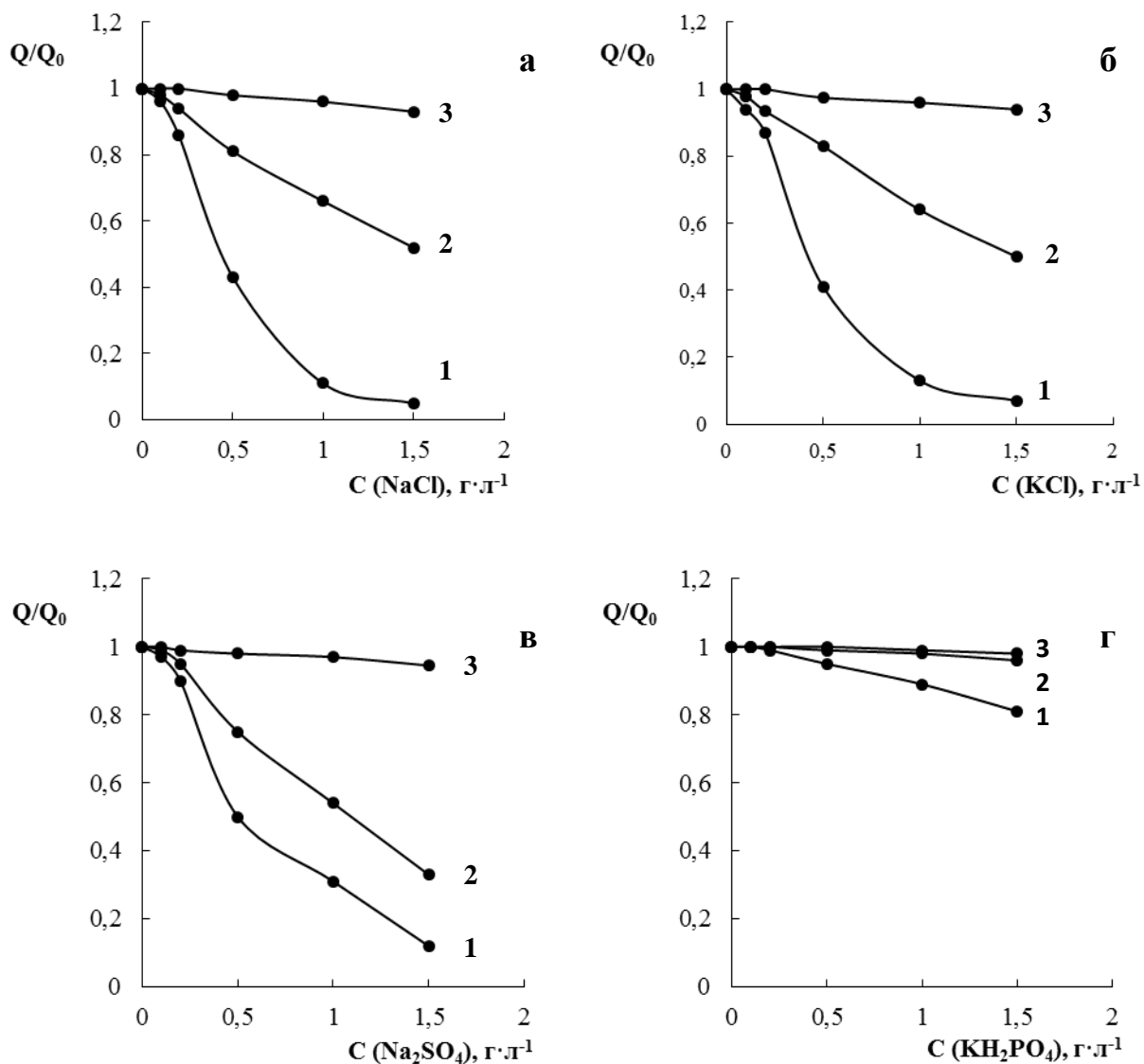


Рисунок 3.16. Вплив NaCl (а), KCl (б), Na₂SO₄ (в) і KH₂PO₄ (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Cd при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

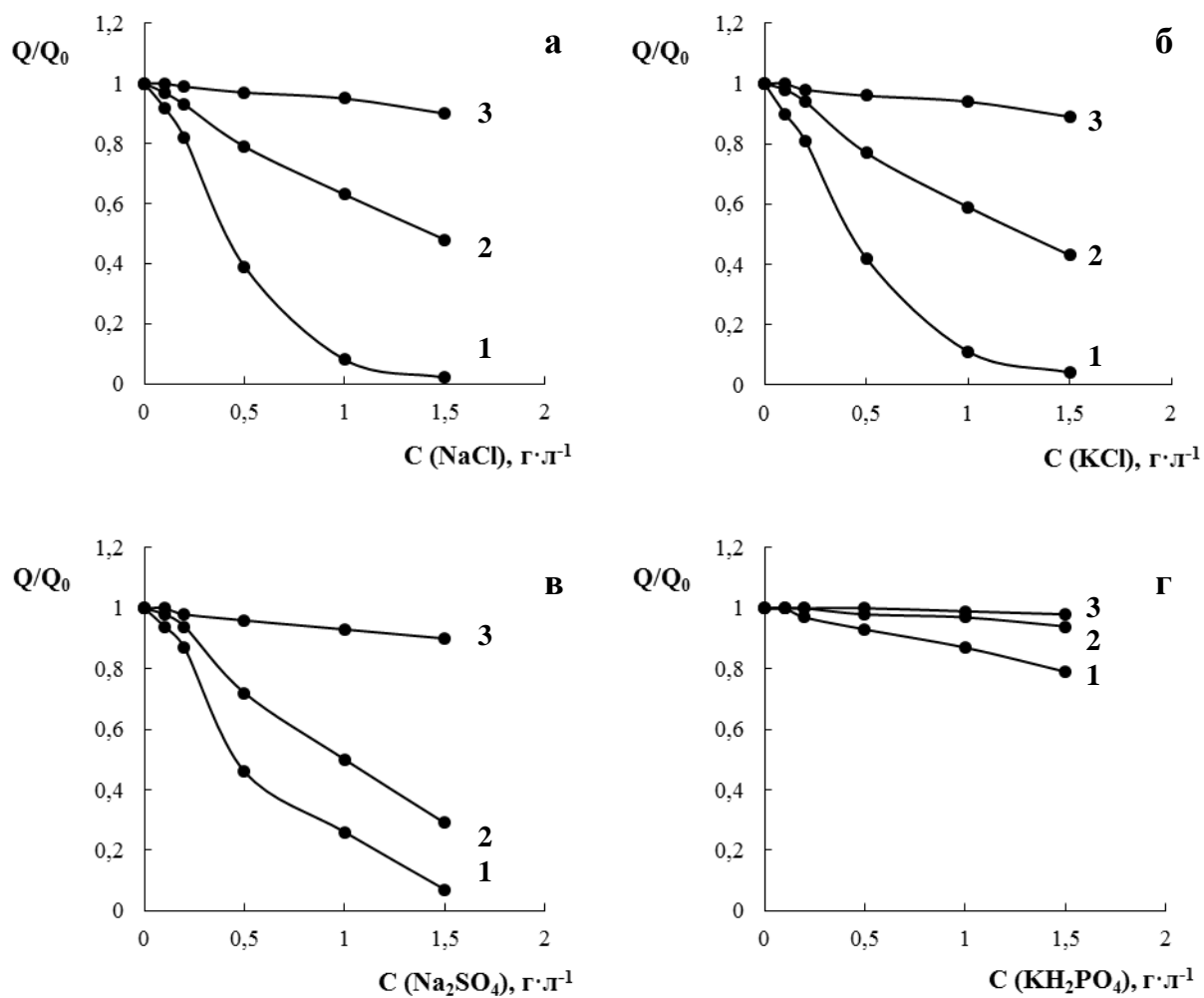


Рисунок 3.17. Вплив NaCl (а), KCl (б), Na₂SO₄ (в) і KH₂PO₄ (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Zn при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

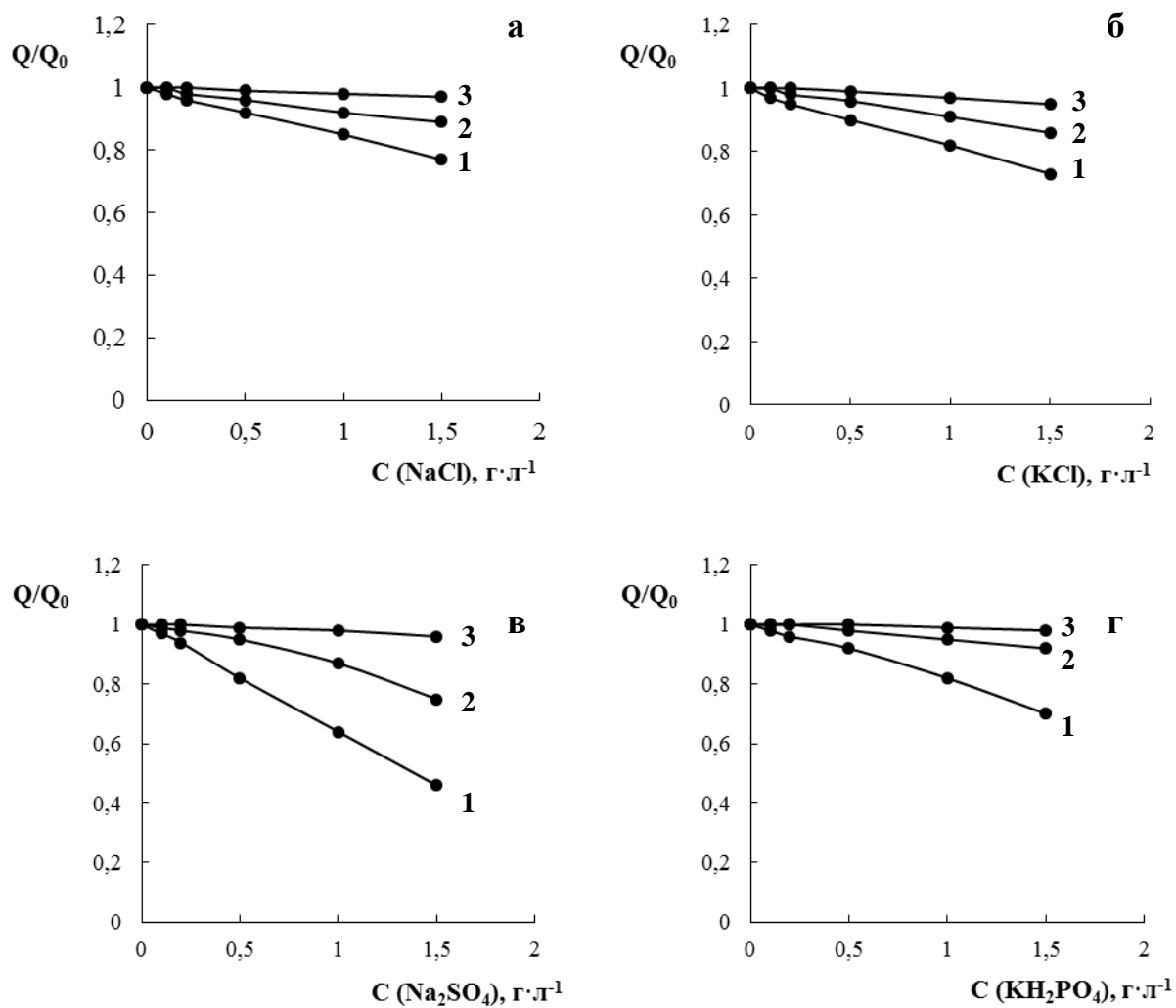


Рисунок 3.18. Вплив NaCl (а), KCl (б), Na₂SO₄ (в) і KH₂PO₄ (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Pb при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

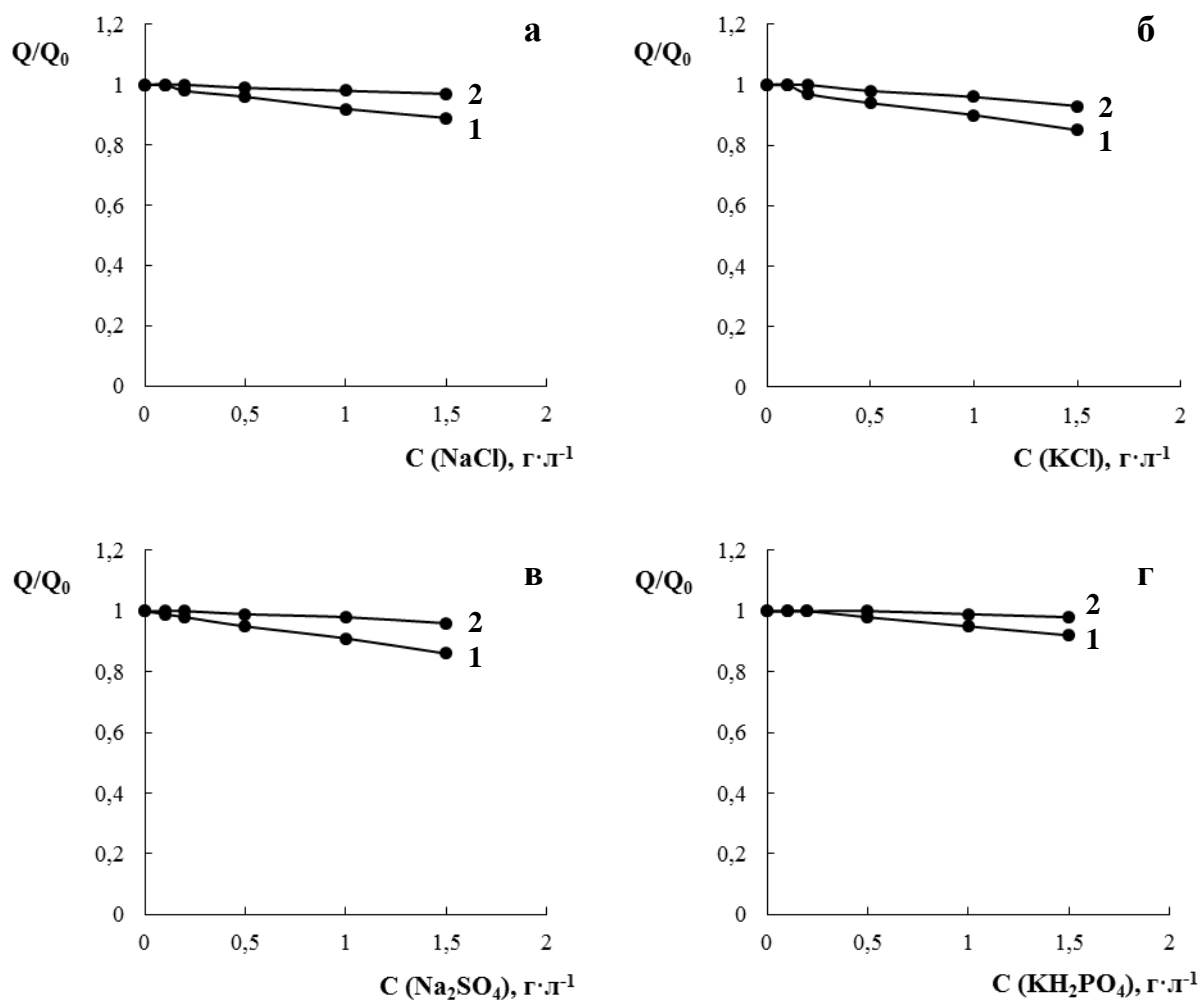


Рисунок 3.19. Вплив NaCl (а), KCl (б), Na₂SO₄ (в) і KH₂PO₄ (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Cu при її випаровуванні з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2)

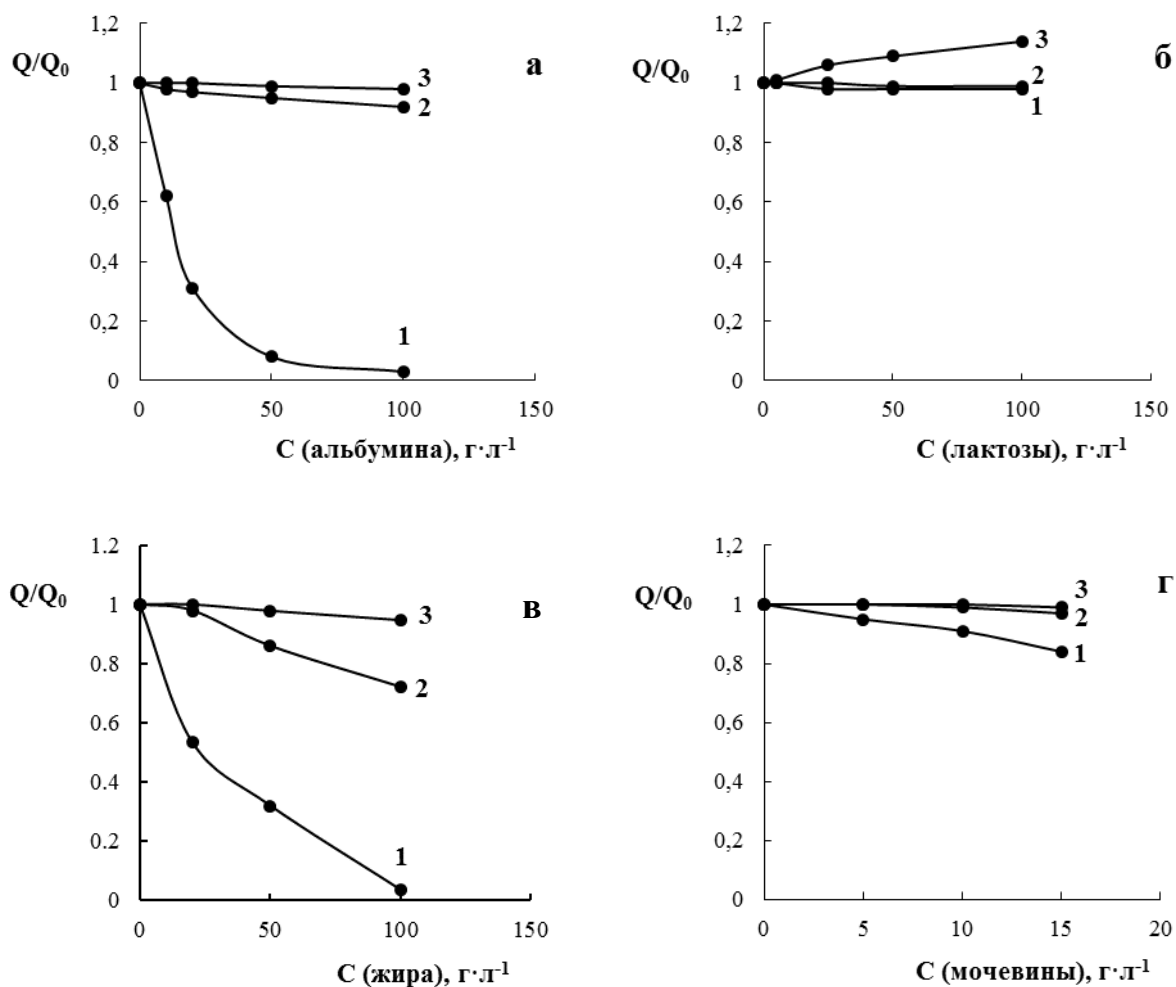


Рисунок 3.20. Вплив білка (а), вуглеводів (б), тваринного жиру (в) і сечовини (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Se при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

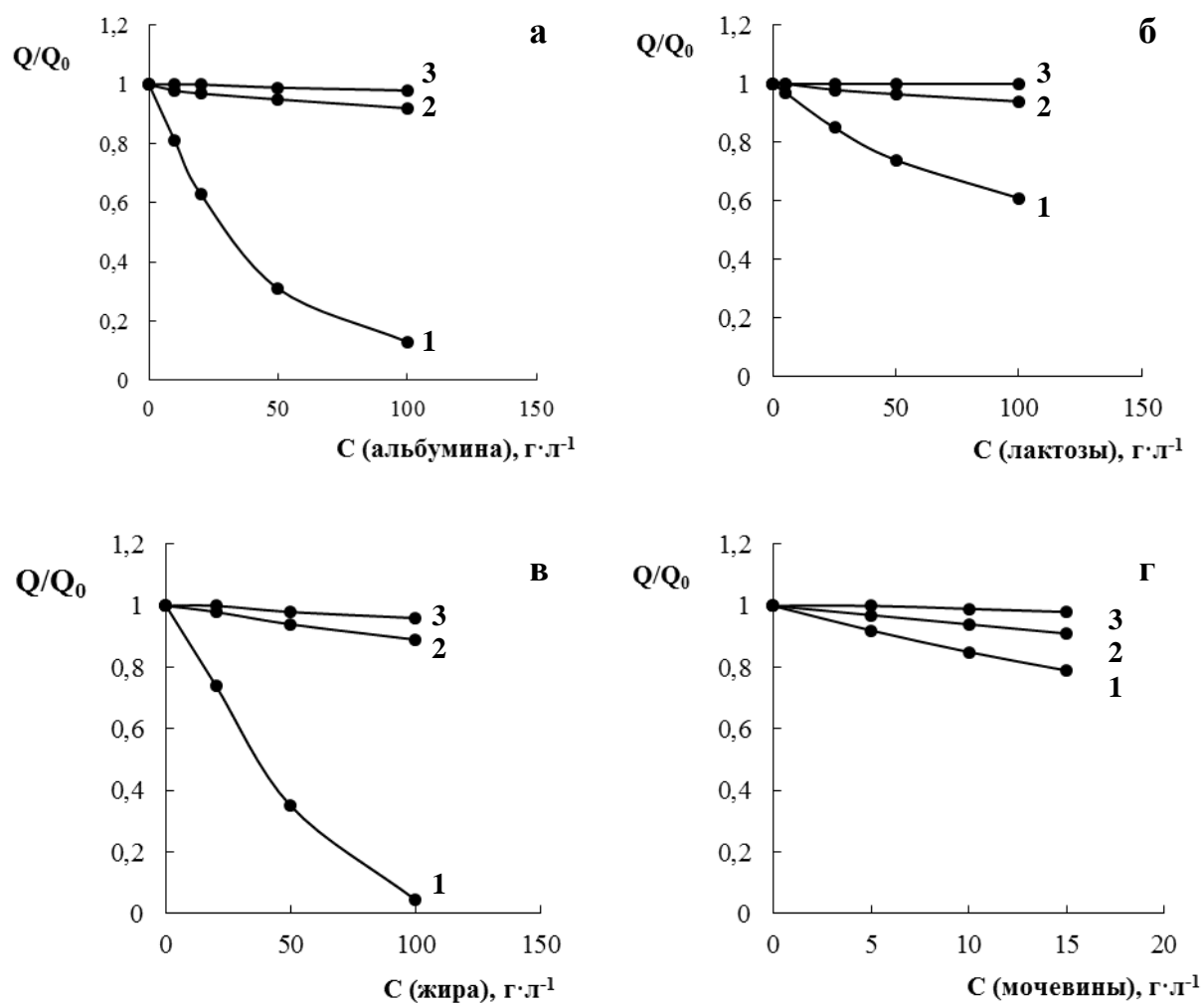


Рисунок 3.21. Вплив білка (а), вуглеводів (б), тваринного жиру (в) і сечовини (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Cd при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

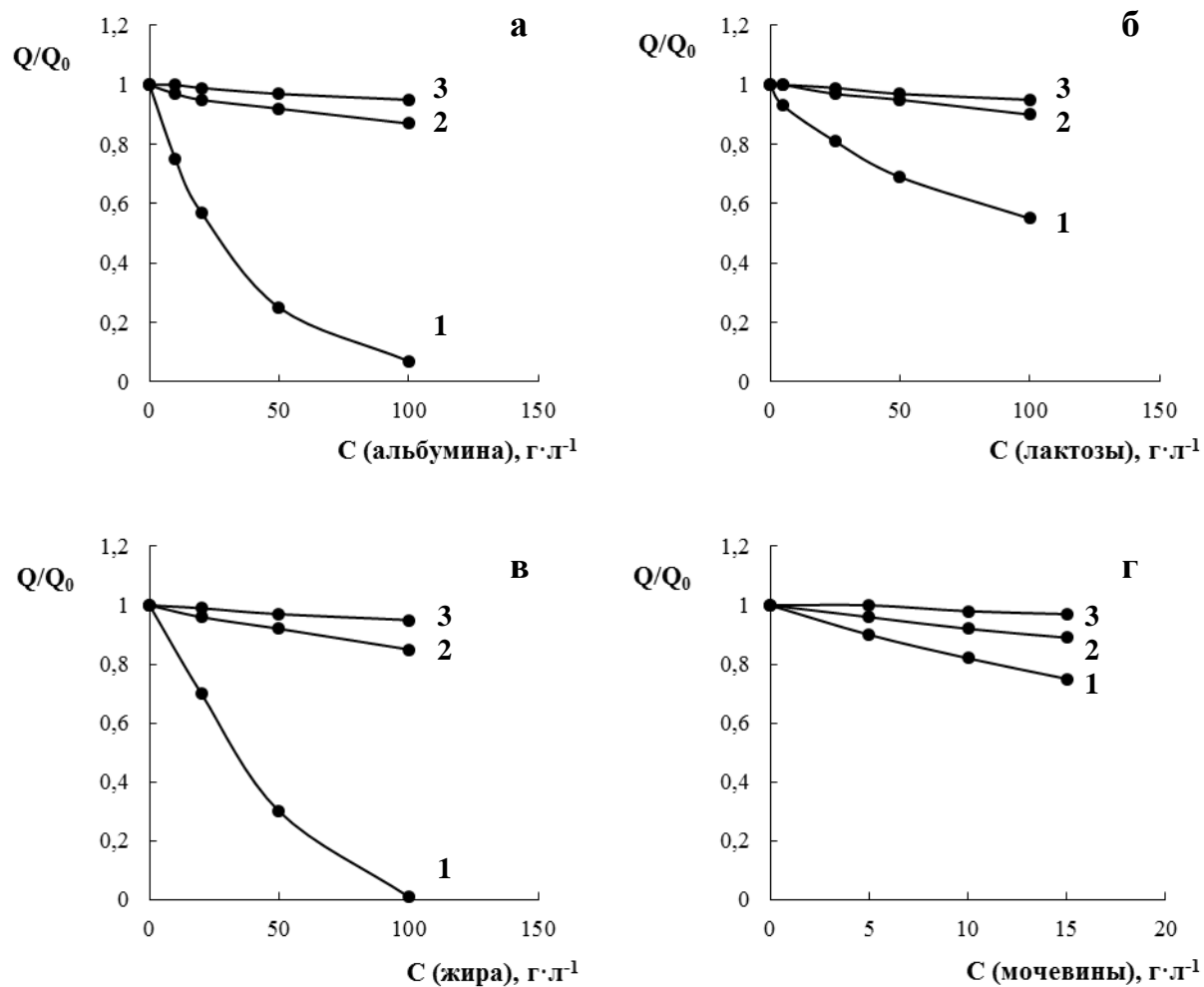


Рисунок 3.22. Вплив білка (а), вуглеводів (б), тваринного жиру (в) і сечовини (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Zn при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

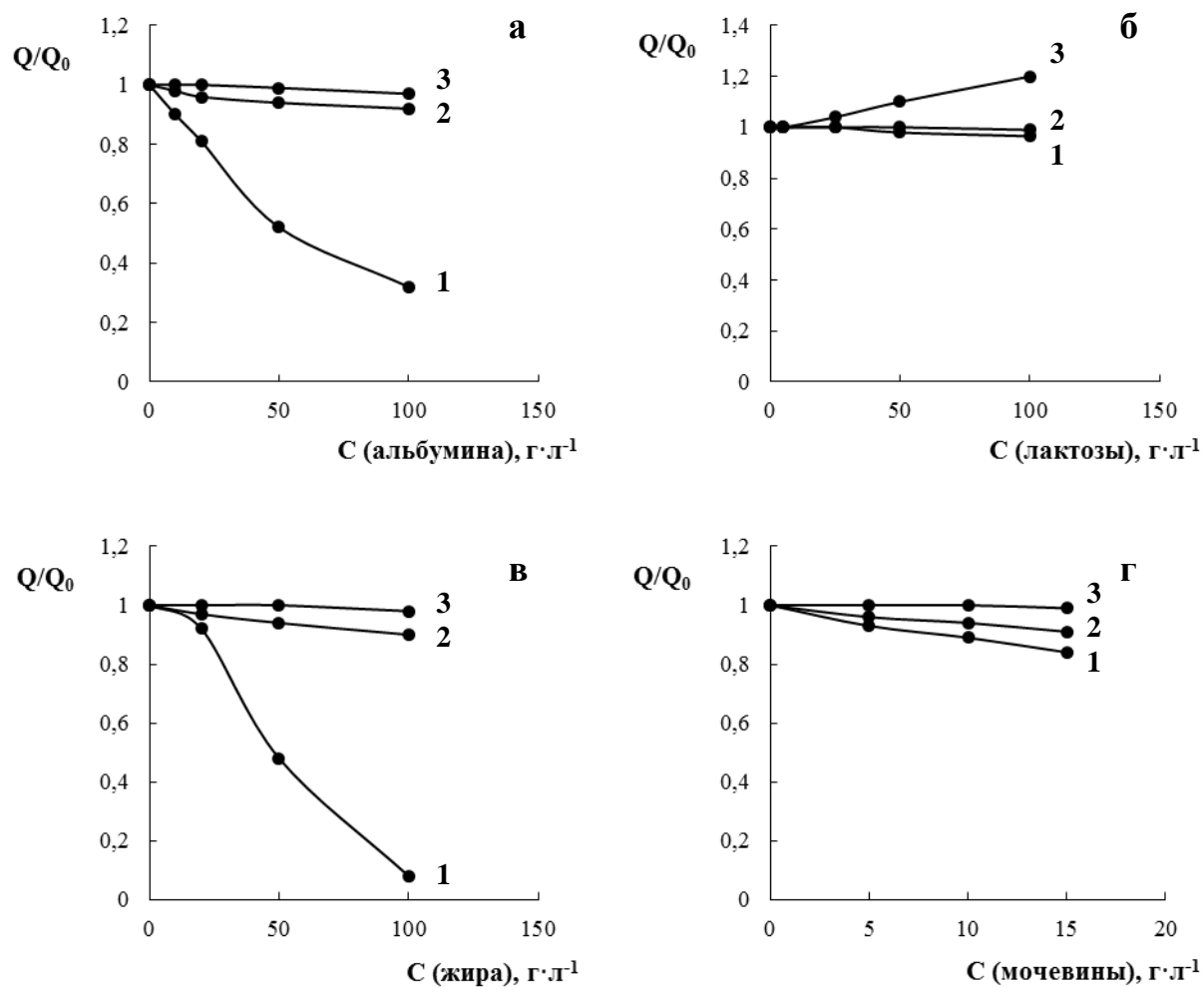


Рисунок 3.23. Вплив білка (а), вуглеводів (б), тваринного жиру (в) і сечовини (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Рb при його випаровуванні з поверхні ГВФ без (1) і в присутності Pd-Mg ХМ (2), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (3)

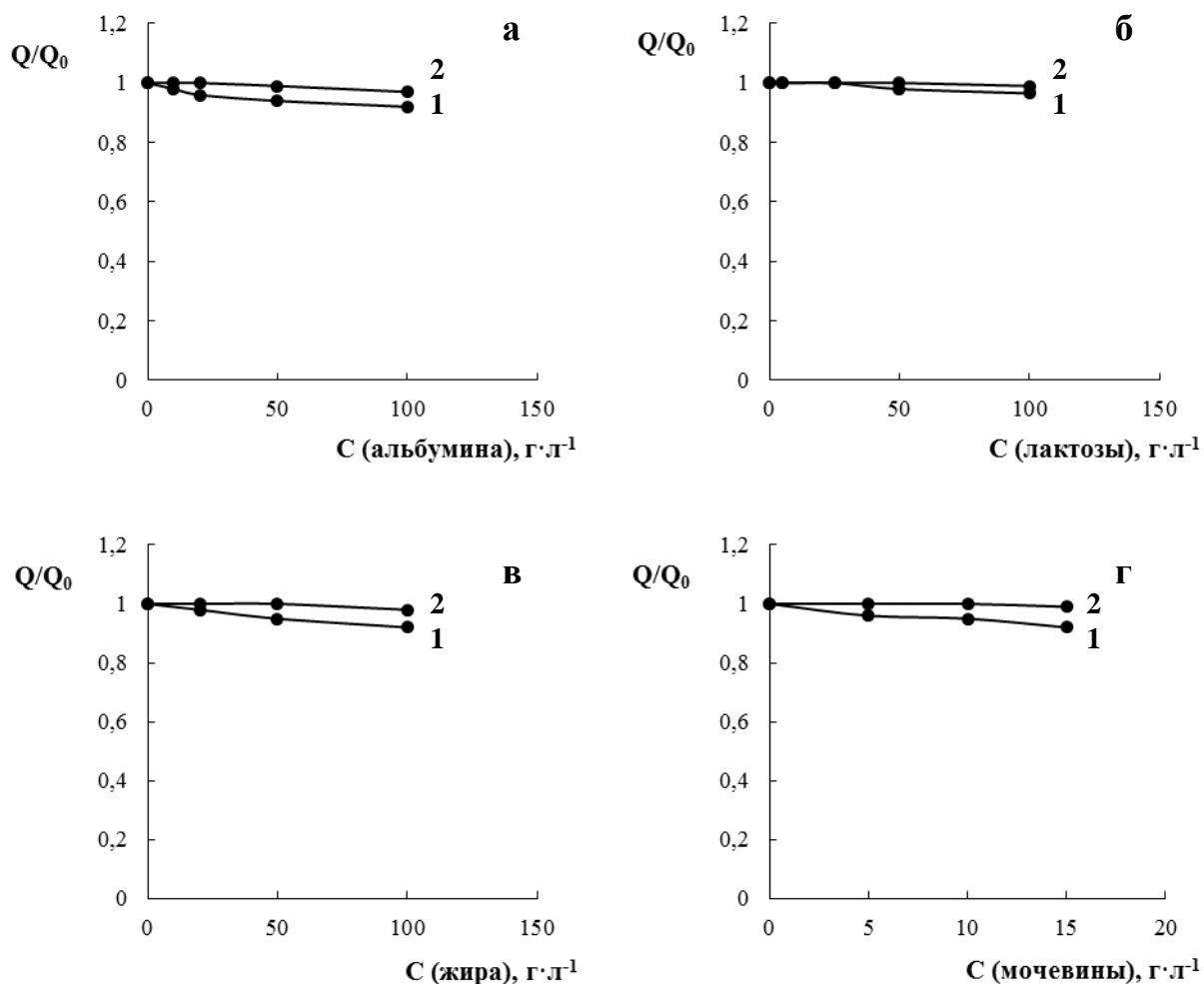


Рисунок 3.24. Вплив білка (а), вуглеводів (б), тваринного жиру (в) і сечовини (г) на відносну величину абсорбційності (Q/Q_0) атомів Cu при її випаровуванні з поверхні ГВФ (1) і ВНК (2)

Дослідження показали, що наявність в розчинах мінеральних і органічних компонентів при випаровуванні аналіту з поверхні ГВФ у відсутності Pd-Mg ХМ наявність в них значно впливає на величину абсорбційності атомів всіх, за винятком Cu, елементів. Що суттєво ускладнює ЕТ ААС визначення Zn, Pb, Cd та Se в присутності відносно невеликих концентрацій ($\geq 0,5$ г/л) NaCl, KCl, CaCl₂, NaHCO₃, KH₂PO₄, MgSO₄, і особливо, Na₂SO₄. Випаровування Zn, Pb, Cd та Se з поверхні ВНК в присутності Pd-Mg ХМ дозволяє практично повністю усунути вплив до 1,5 г/л перелічених мінеральних компонентів, 100 г/л білків, жирів, вуглеводів, 200 г/л етилового спирту і 15 г/л сечовини та винної кислоти на дані

відповідного аналізу. При визначенні Cu за допомогою ГВФ та ВНК мінеральні та органічні компоненти аналізованих матеріалів не роблять статистично значущого впливу на абсорбційність її атомів.

3.7. Вплив мінеральних та органічних компонентів об'єктів дослідження на неселективне поглинання світла і атомізацію Se, Cd, Zn, Pb, Cu при їх ЕТ ААС визначенні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ

Водночас з цим оцінювали можливість використання ГВФ з ВНК і Pd-Mg ХМ для зниження або усунення спектральних перешкод, обумовлених присутністю в досліджуваних зразках їх мінеральних і органічних макрокомпонентів (рисунки 3.25-3.37).

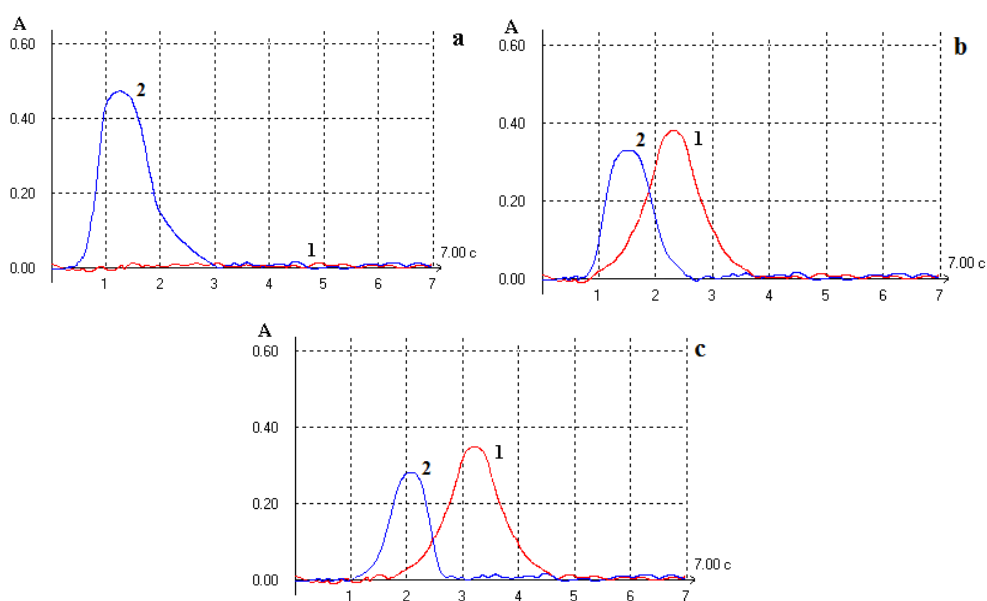


Рисунок 3.25. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($5 \cdot 10^{-10}$ г) Se з водного розчину, що містить 1 г/л NaCl, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

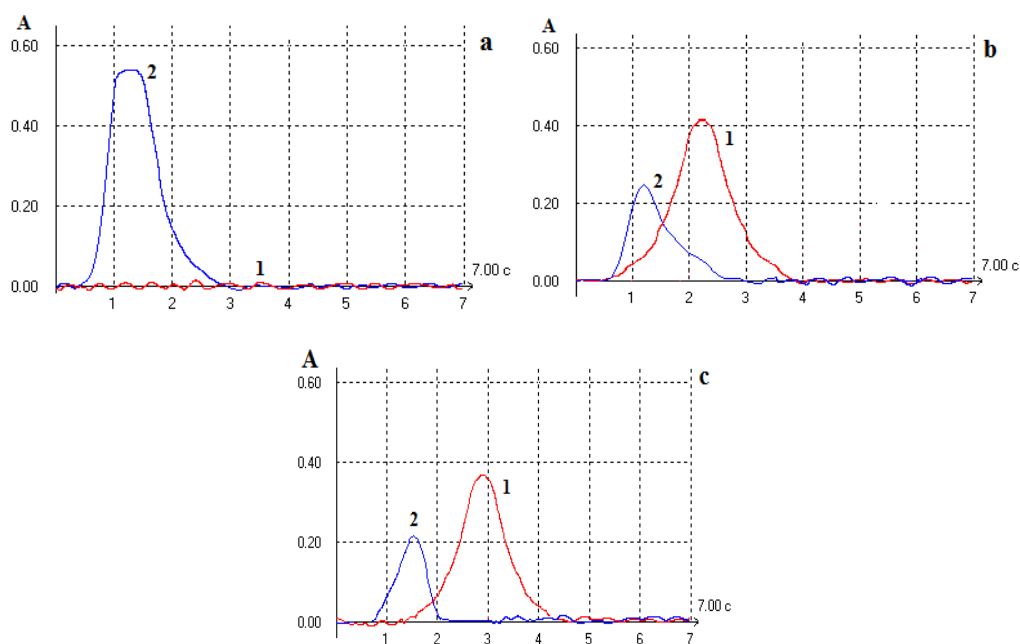


Рисунок 3.26. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($5 \cdot 10^{-10}$ г) Se з водного розчину, що містить 1 г/л KH_2PO_4 , з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

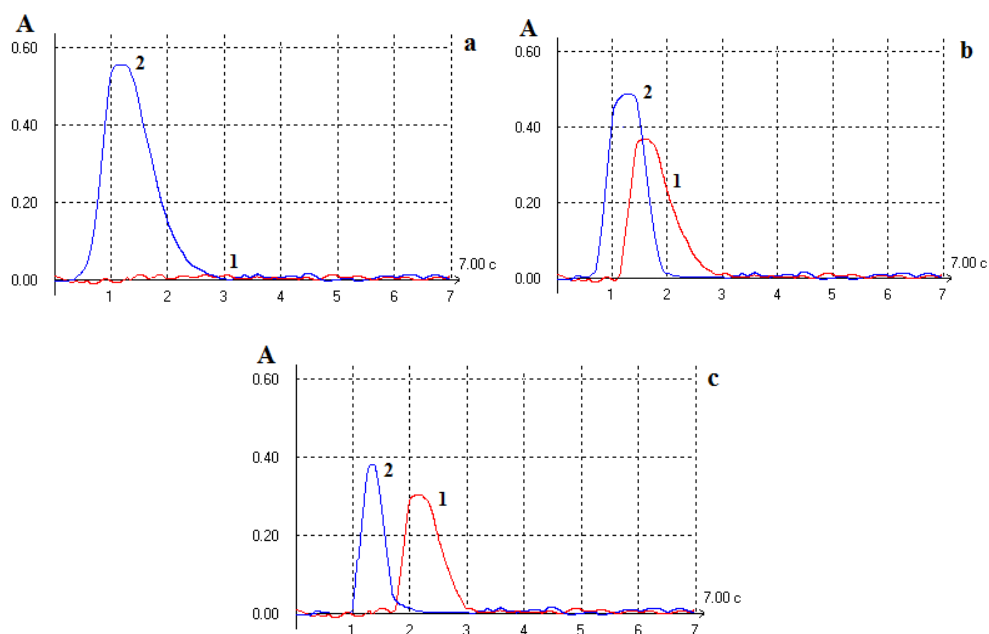


Рисунок 3.27. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($5 \cdot 10^{-10}$ г) Se з розчину, що містить 20 г/л тваринного жиру, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

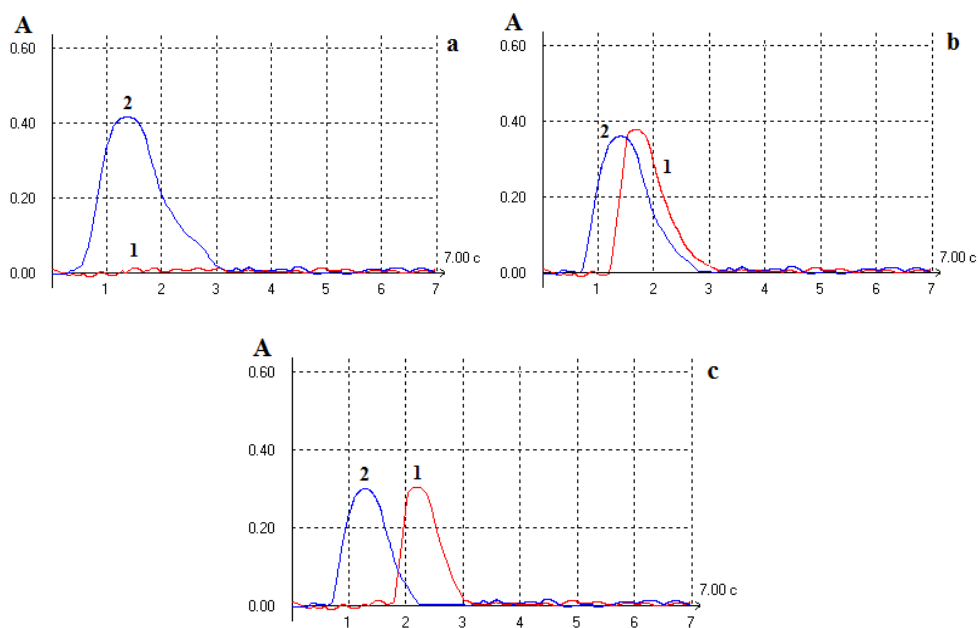


Рисунок 3.28. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($5 \cdot 10^{-10}$ г) Se з водного розчину, що містить 20 г/л вуглеводів, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

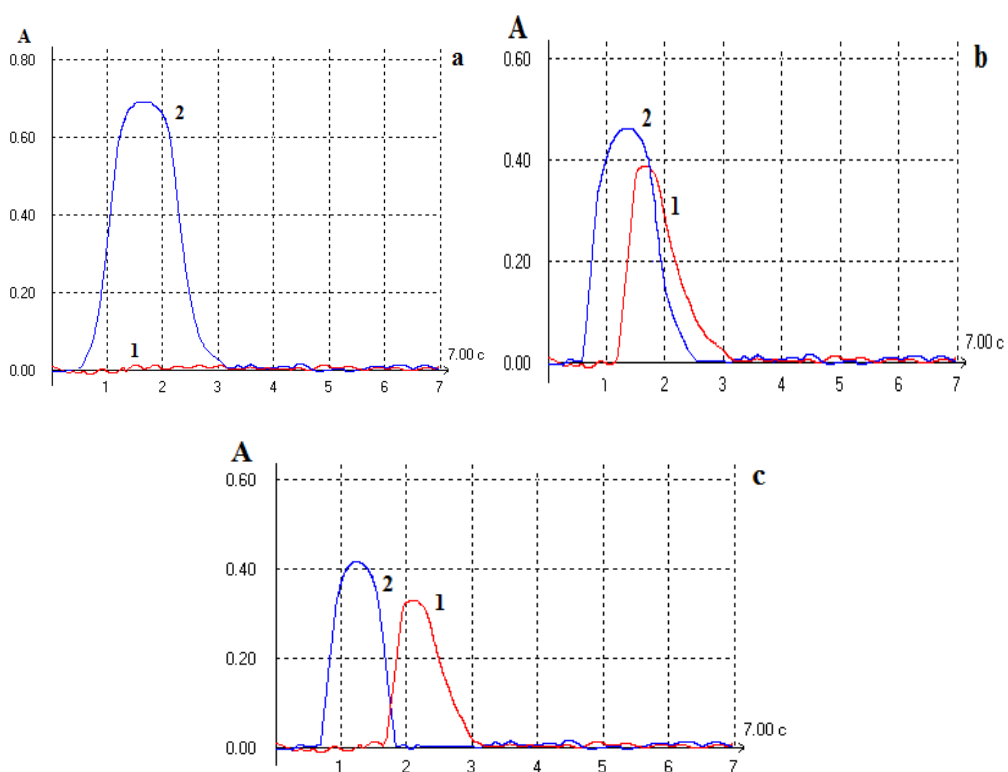


Рисунок 3.29. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($5 \cdot 10^{-10}$ г) Se з розчину, що містить

20 г/л білку, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

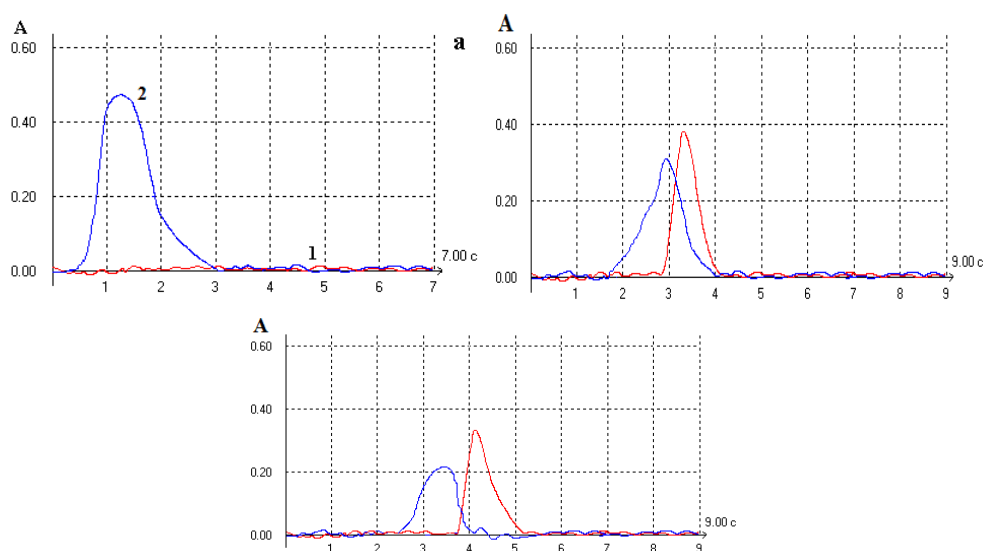


Рисунок 3.30. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1,5 \cdot 10^{-10}$ г) Zn з водного розчину, що містить 1 г/л NaCl, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

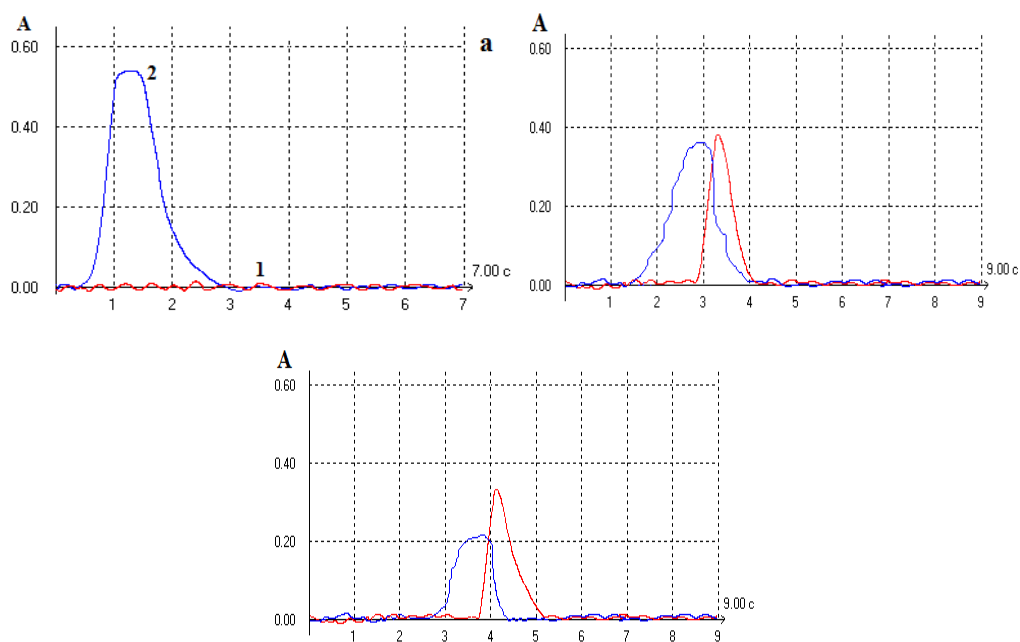


Рисунок 3.31. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1,5 \cdot 10^{-10}$ г) Zn з водного розчину,

що містить 1 г/л KH_2PO_4 , з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

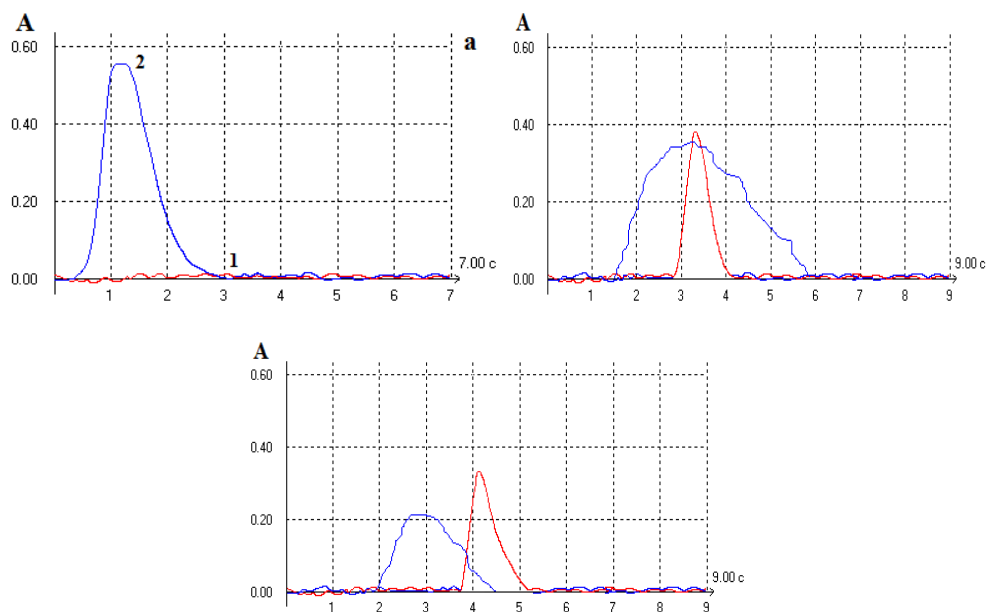


Рисунок 3.32. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1,5 \cdot 10^{-10}$ г) Zn з розчину, що містить 20 г/л тваринного жиру, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

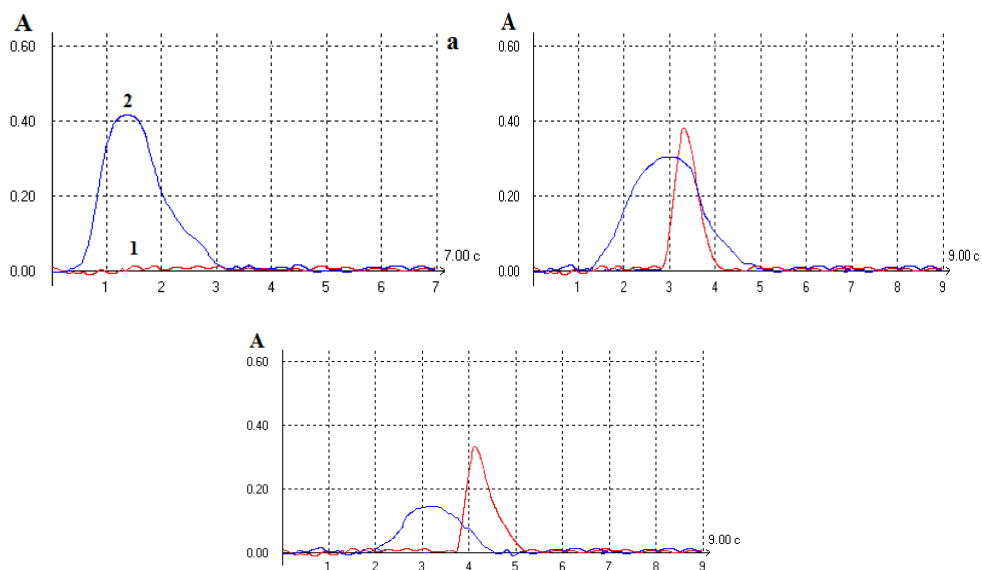


Рисунок 3.33. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1,5 \cdot 10^{-10}$ г) Zn з водного розчину,

що містить 20 г/л вуглеводів, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (с)

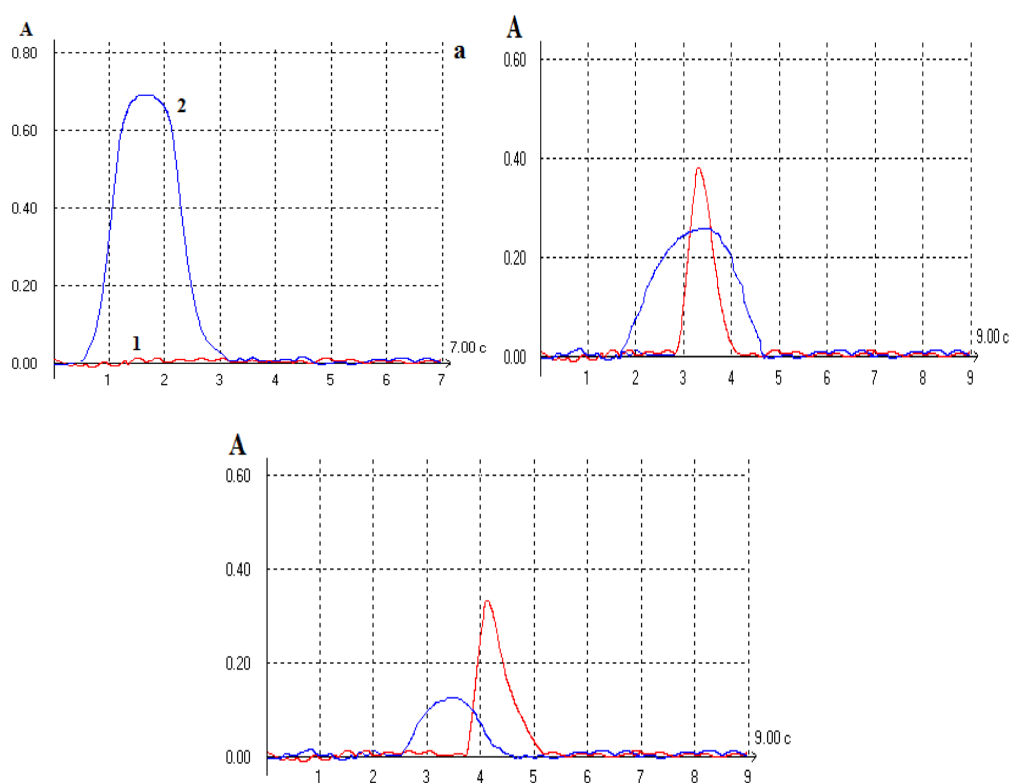
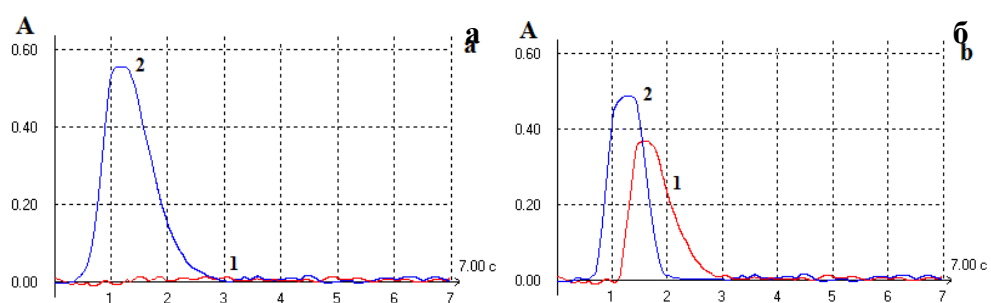


Рисунок 3.34. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1,5 \cdot 10^{-10}$ г) Zn з розчину, що містить 20 г/л білку, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (с)



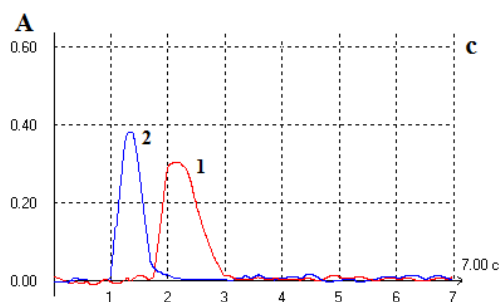


Рисунок 3.35. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1 \cdot 10^{-9}$ г) Рб з розчину, що містить 20 г/л тваринного жиру, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)

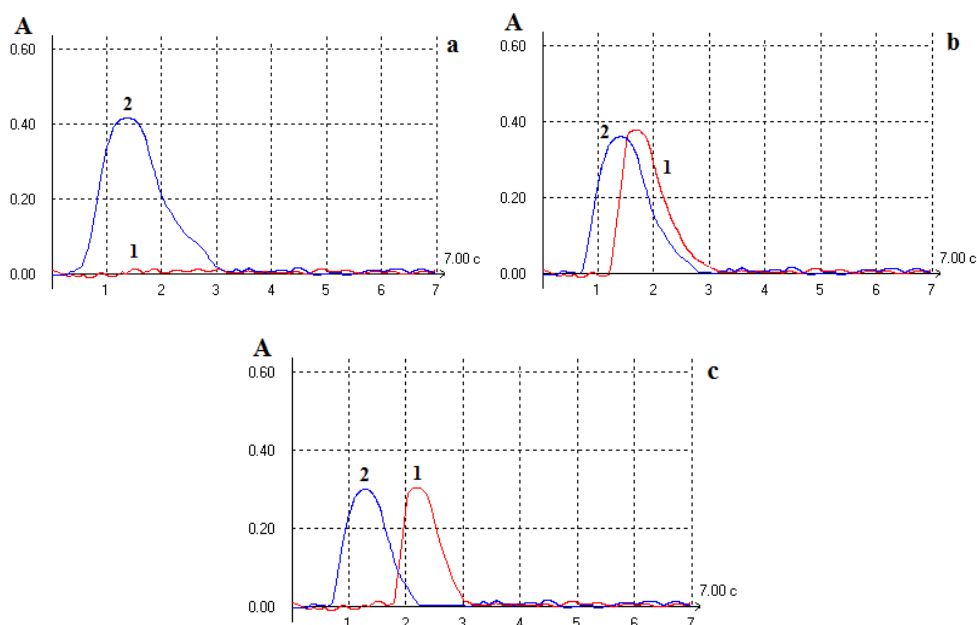
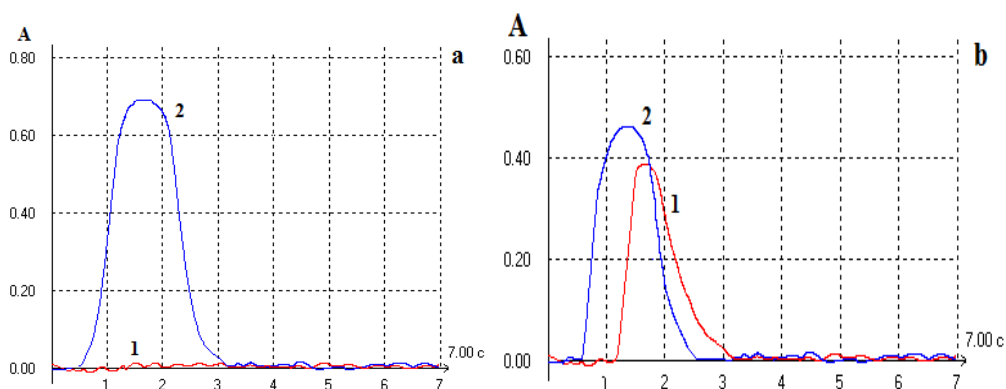


Рисунок 3.36. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1 \cdot 10^{-9}$ г) Рб з водного розчину, що містить 20 г/л вуглеводів, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (b), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (c)



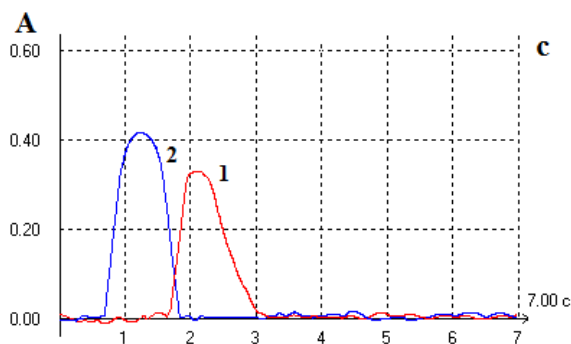
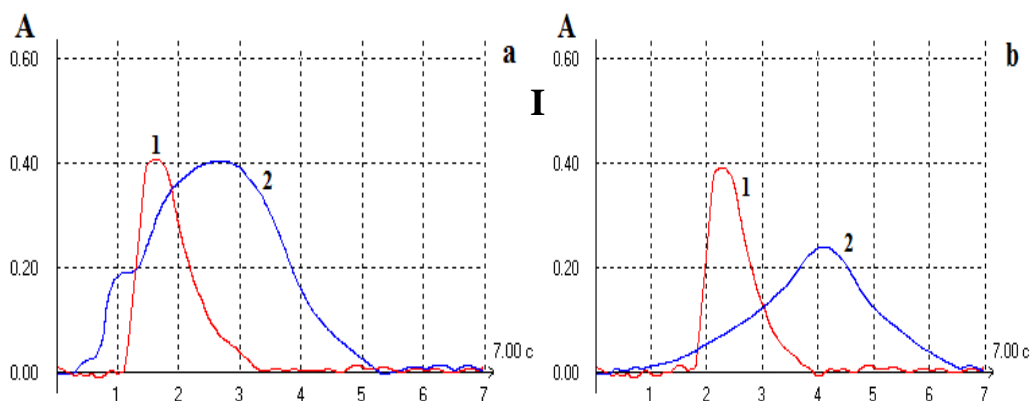


Рисунок 3.37. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при випаровуванні мікрокількостей ($1 \cdot 10^{-9}$ г) Pb з розчину, що містить 20 г/л білку, з поверхні ГВФ без (а) і в присутності Pd-Mg ХМ (б), а також з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ (с)

3.8. Вплив об'єктів дослідження на неселективне поглинання світла і атомізацію Se, Cd, Zn, Pb, Cu при їх ЕТ ААС визначенні з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ

Незважаючи на те, що окремі мінеральні та органічні макрокомпоненти крові, сечі, молока і слини не впливають істотно на величину атомного і неселективного поглинання Pb, Cd, Zn, Se та Cu при їх ЕТ ААС визначенні за допомогою ГВФ і випаровуванні з ВНК в присутності Pd-Mg ХМ, проте розглядали, як їх спільна присутність в досліджуваних розчинах аналіту може позначатися на результатах відповідного аналізу.

Для цього в них додавали Pb, Cd, Zn, Se, а реєстрацію відповідних профілів атомного та неатомного поглинання світла виконували в встановлених вище операційних параметрах (таблиця 3.3).



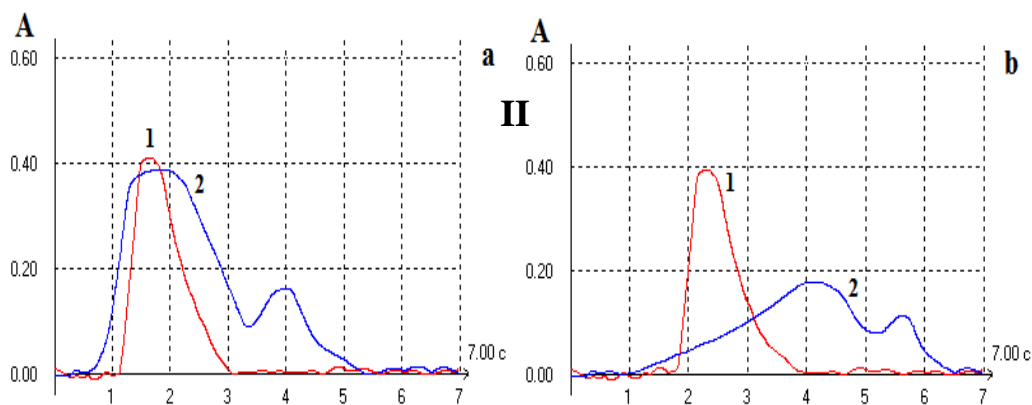


Рисунок 3.38. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків сечі (I) і грудного молока (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $5 \cdot 10^{-10}$ г Se при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (a) і ВНК (b)

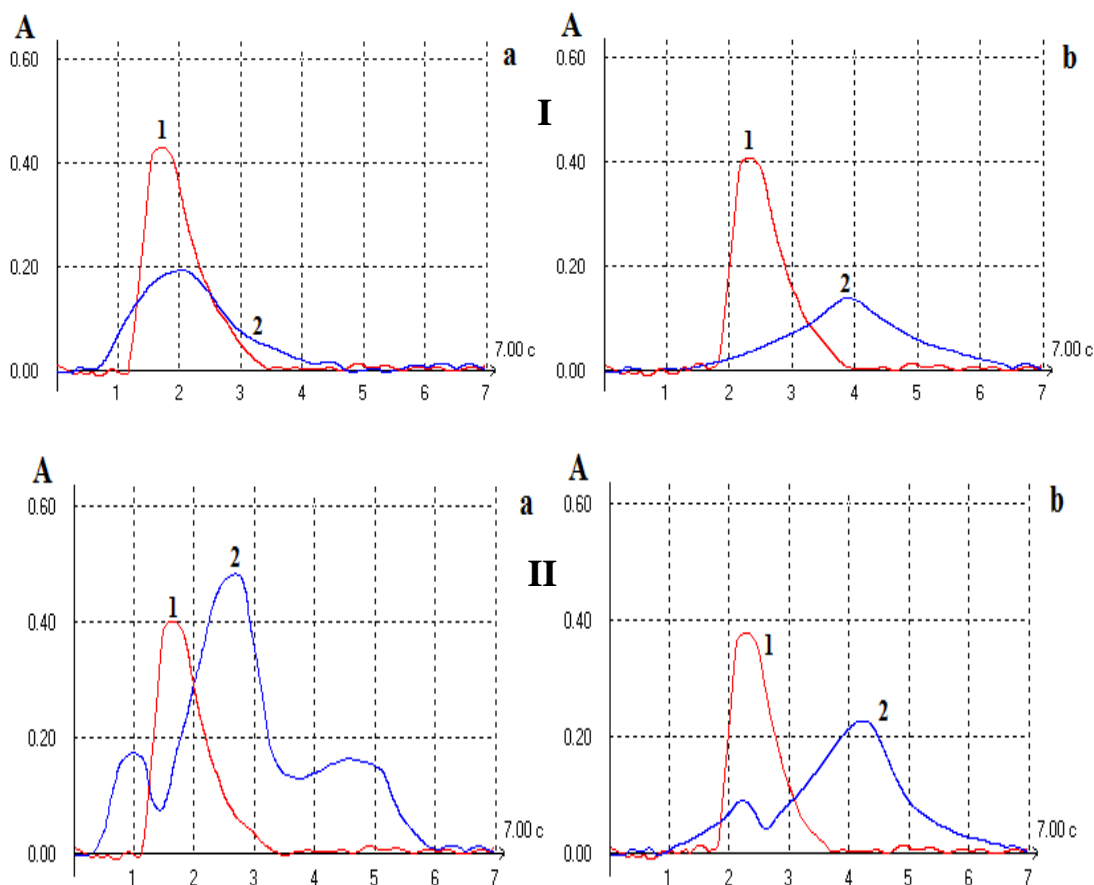


Рисунок 3.39. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків слини (I) і крові (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $5 \cdot 10^{-10}$ г Se, при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (a) і ВНК (b)

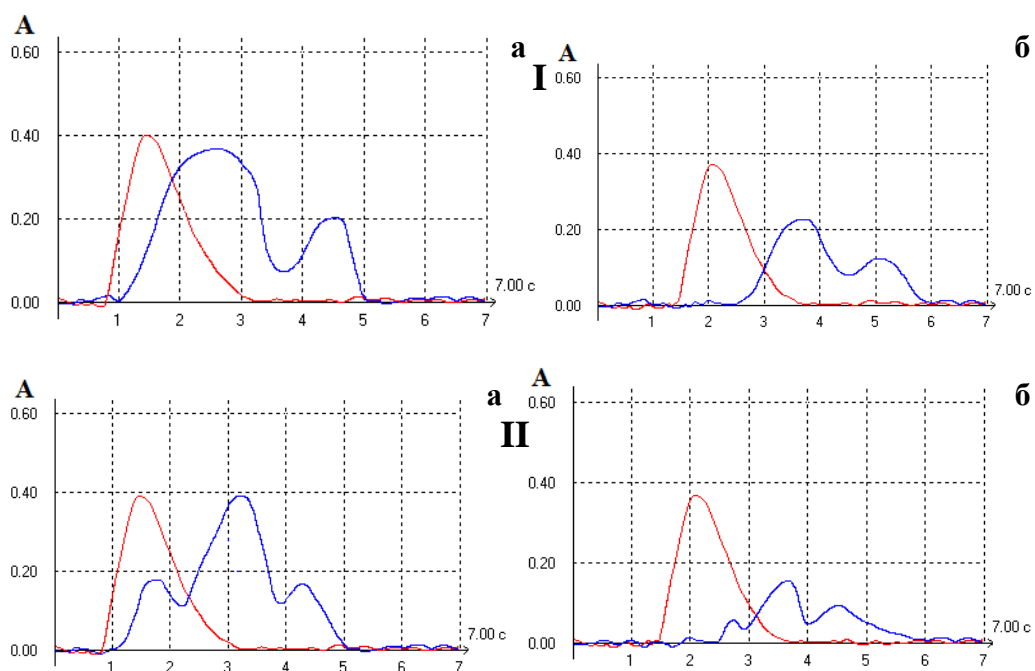


Рисунок 3.40. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків сечі (I) і грудного молока (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $2 \cdot 10^{-11}$ г Cd при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

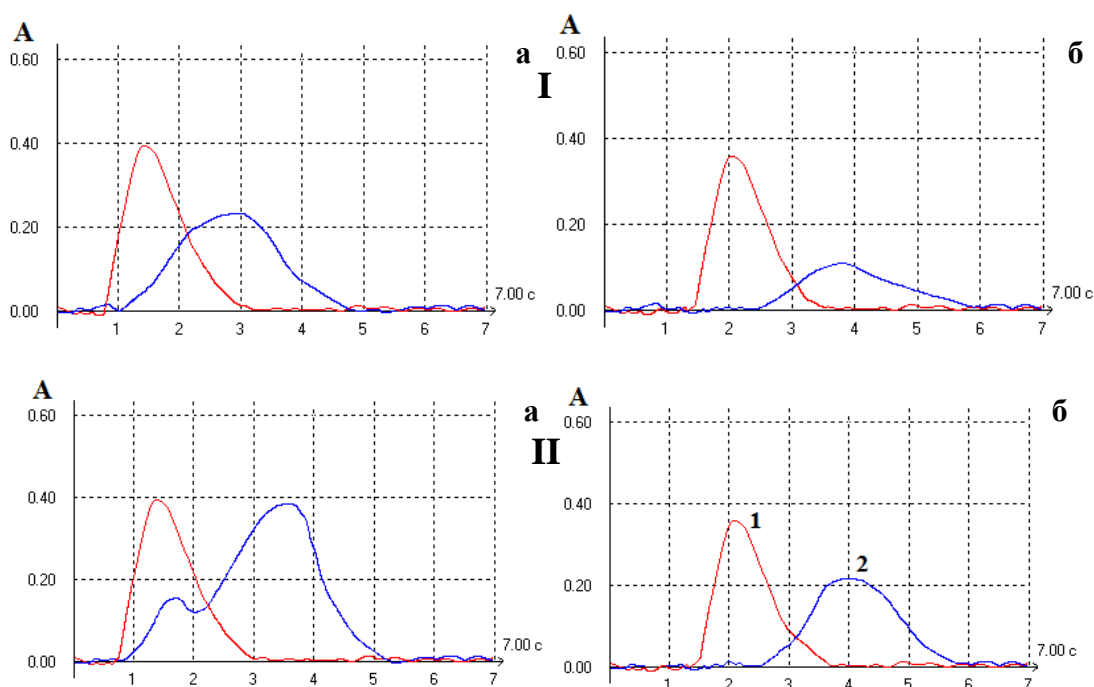


Рисунок 3.41. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків слини (I) і крові (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $2 \cdot 10^{-11}$ г Cd, при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

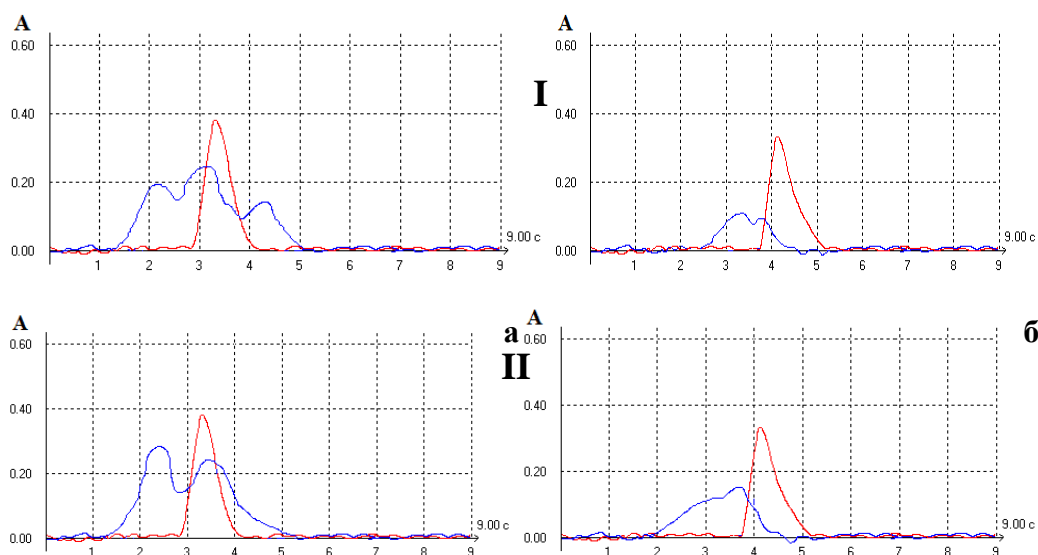


Рисунок 3.42. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків сечі (I) і грудного молока (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $1,5 \cdot 10^{-10}$ г Zn при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

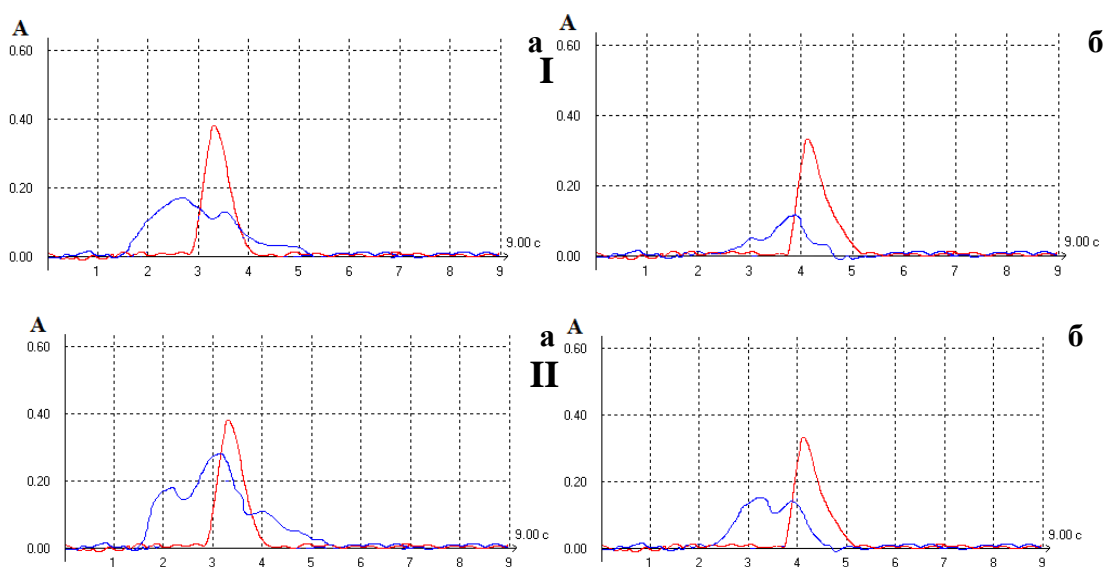


Рисунок 3.43. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків слини (I) і крові (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $1,5 \cdot 10^{-10}$ г Zn, при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

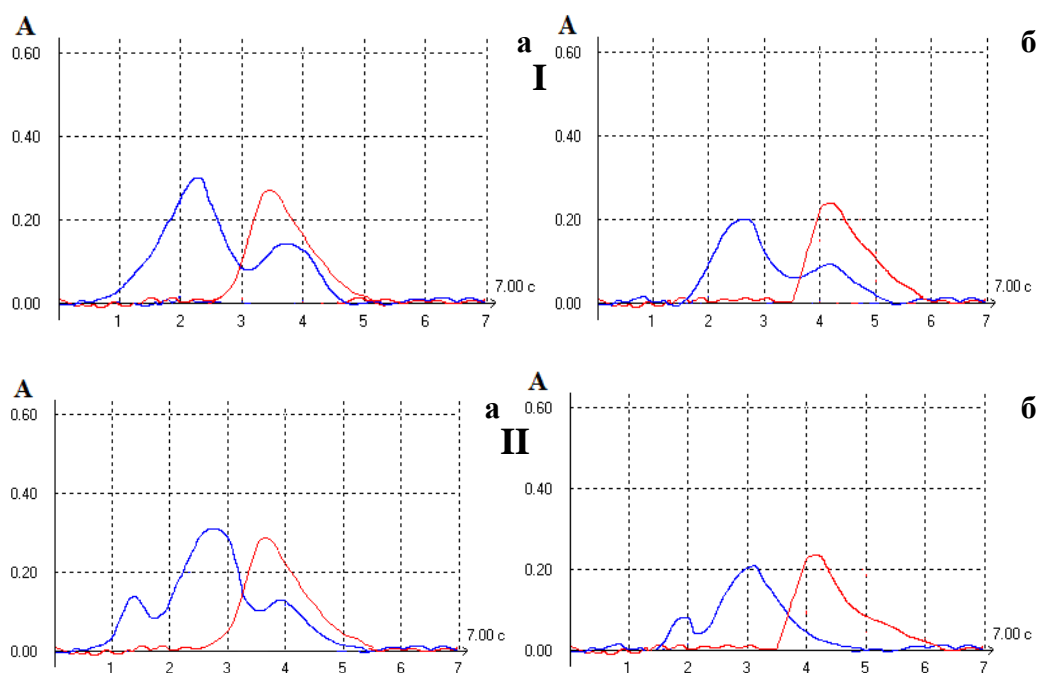


Рисунок 3.44. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків сечі (I) і грудного молока (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $5 \cdot 10^{-10}$ г Рб при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

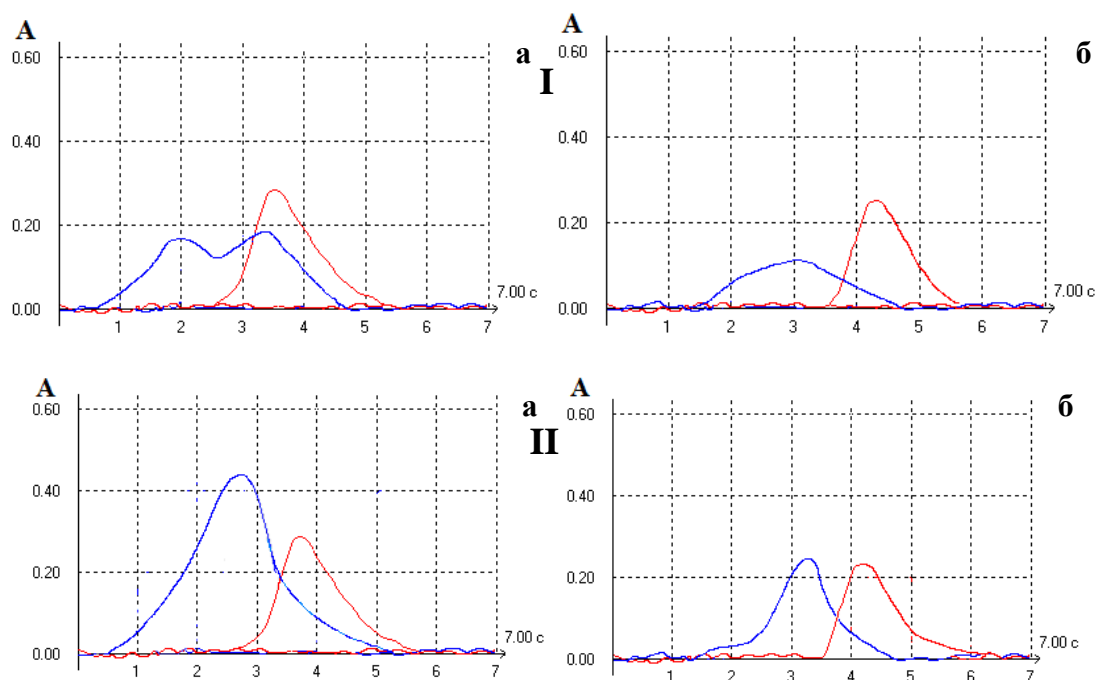


Рисунок 3.45. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків слини (I) і крові (II), попередньо розведених у 3 рази, з добавкою $5 \cdot 10^{-10}$ г Рб, при його випаровуванні в присутності Pd-Mg ХМ з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

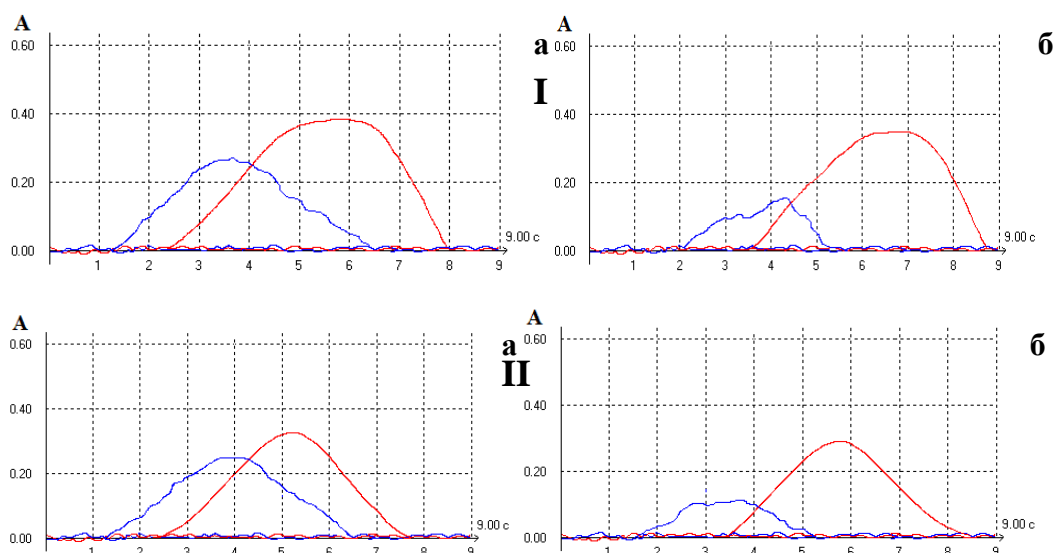


Рисунок 3.46. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразків сечі (I) і грудного молока (II), попередньо розведених у 20 і 3 рази, при випаровуванні Cu з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

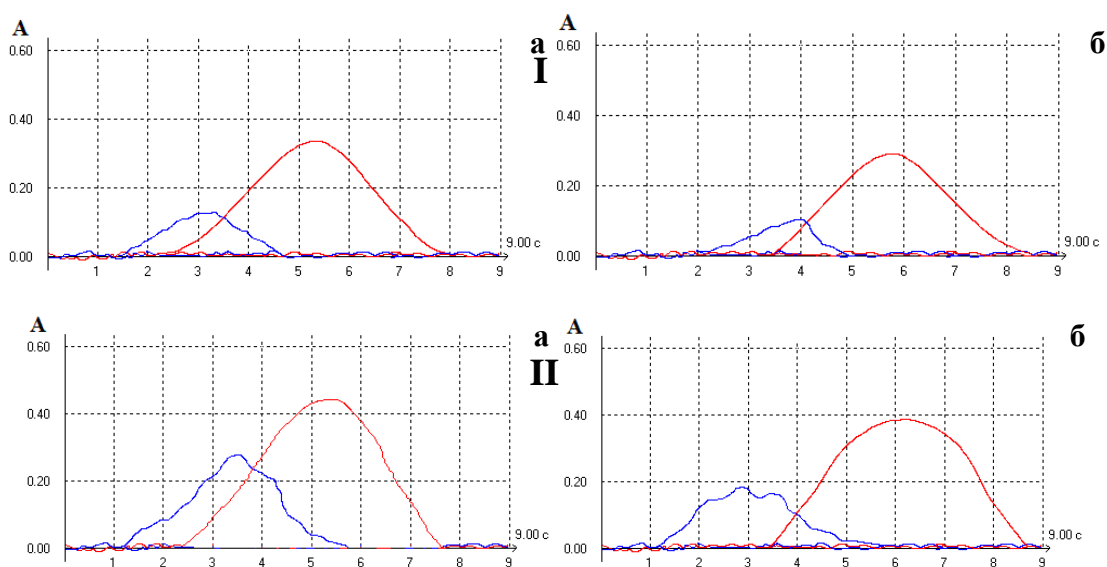


Рисунок 3.47. Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла зразка слини (I) і крові (II), попередньо розведених у 3 і 50 разів, при випаровуванні Cu з поверхні ГВФ (а) і ВНК (б)

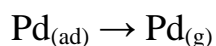
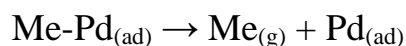
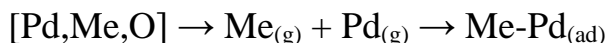
З профілів (рисунок 3.38-3.47) видно, що випаровування визначуваних елементів з ВНК запізнюється щодо ГВФ, а розділення профілів можливо завдяки різній швидкості масопереносу атомних і неатомних парів з ВНК через пористий графіт ГВФ, а також завдяки дії Pd-Mg ХМ.

Його висока ефективність і універсальність обумовлена високими окислювальними властивостями $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ і каталітичною дією PdO [129].

На початку стадії висушування $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ утворюють подвійну сіль $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, після висушування склад суміші змінюється до $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 0,75\text{PdO} \cdot 0,25\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. При подальшому нагріванні відбувається розкладання $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [130]:



Так, при визначенні досліджуваних елементів (Me – Se, Pb, Cd і Zn) можна очікувати [131], що присутність на поверхні печі Pd при високих температурах призводить до утворення їх 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 [132].

РОЗДІЛ 4. АНАЛІЗ КРОВІ, СЕЧІ, СЛИНИ, ГРУДНОГО МОЛОКА, ВИН, ПРИРОДНИХ ВОД, РОСЛИННИХ ЖИРІВ І ОЛІЙ

4.1. Правила відбору, зберігання і підготовки зразків до аналізу

При відборі, зберіганні, консервуванні зразків сечі, крові, слини, грудного молока та природних вод керувалися наступними вимогами [133, 134].

Для запобігання згортання зразків в них додавали гепарин з розрахунку 0,1 мг на 2,5-10 мл крові. Відібрані і підготовлені таким чином зразки зберігали в холодильнику при температурі не вище + 4 °С.

Для отримання плазми крові її центрифугували (10-15 хв при 3000 об/хв). Фібриноген осаджували іонами Ca^{2+} і відокремлювали від сироватки крові. У зв'язку з тим, що на відміну від плазми, сироватка крові не згортається при зберіганні, її заморожували в морозильній камері при температурі - 18 °С.

Від добової дози сечі відбирали пробу (50-100 мл) в спеціальні поліетиленові ємності з герметичною кришкою, що перешкоджає контакту зразка з навколишнім середовищем. При відсутності можливості виконання аналізу відразу після відбору, пробу поміщали в холодильник. В охолодженому стані, при + 4 °С її можна зберігати протягом трьох діб, а в замороженому (при - 18 °С) – до двох місяців.

Слину (2-5 мл), за допомогою стоматологічної трубки-відсмоктувача збирають в поліетиленові пробірки і центрифугують. Як і в попередньому випадку, при неможливості виконання аналізу протягом години після відбору проб, зразки заморожують.

Грудне молоко (5-10 мл) відбирають у поліетиленові ємності з герметичною кришкою, охолоджують в холодильнику, а якщо пробу потрібно зберегти на тривалий період, її заморожують.

Проби води відбирають відповідно до положень [135]. Їх консервують, щоб не втратити визначувані елементи через адсорбційний ефект, згідно з [136]. Для забезпечення у зразках $\text{pH} < 2$ додають 0,5 мл концентрованої

HNO_3 на 100 мл зразка. Для консервування проб води з високою лужністю потрібно додавати більше кислоти. Підготовані проби зберігають до аналізування у холодильнику (від +1 °C до +5 °C).

Для зменшення в'язкості і поліпшення змочуваності поверхні ГВФ та ВНК перед виконанням аналізу, в залежності від концентрації елемента, досліджувані зразки розбавляли в 2-50 разів 0,1% розчином Triton X-100.

4.2. Результати ЕТ ААС аналізу крові, сечі, слини, грудного молока, вин, природних вод, рослинних жирів і олій

В оптимізованих умовах (таблиця 3.3) 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 при визначенні Cd, Pb, Zn, Cu і Se в біологічних рідинах за допомогою методу градуєвального графіка порівнювали з результатами методу стандартних добавок (таблиці 4.1, 4.2), отримані при визначенні Cd, Pb, Zn і Cu в природних мінеральних водах, винах, рослинних оліях та жирах за допомогою методу градуєвального графіка порівнювали з результатами стандартних методів [134, 137, 138] (таблиця 4.3). Результати визначення Se в сечі за допомогою ЕТ ААС порівнювали з даними ГВ ААС (таблиця 4.4). Отримані дані обробляли відповідно до основних правил математичної статистики. Відзначено їх задовільну 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 (таблиця 4.5), а при визначенні Cd, Cu і Zn в природній воді використовували стандартний зразок Standard Reference Material® 1643f – Trace Elements in Water (таблиця 4.6).

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 градуювальних зразків, виготовлених з мультіелементного металоорганічного стандартного зразку Conostan S-21.

Таблиця 4.1

Результати ЕТ ААС визначення Cd, Zn, Pb і Cu з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ в зразках крові, сечі, слини і грудного молока ($n_1 = n_2 = 3$; $P = 0,95$)

Зразок дослідження	Елемент	Знайдений вміст елемента ($C_{cp} \pm \Delta c$), мг/л*	
		Метод градуювального графіка ($S_{r1}, \%$)	Метод стандартних добавок ($S_{r2}, \%$)
Кров (чоловік, 46 років)	Pb	25,99±3,51 (5,7)	27,78±3,74 (8,2)
	Cd	0,72±0,14 (9,1)	0,67±0,12 (7,3)
	Cu	63,71±8,12 (5,9)	65,44±8,55 (8,7)
	Zn	121,14±15,34 (7,4)	119,26±15,02 (6,2)
Кров (чоловік, 27 років)	Pb	12,15±1,55 (4,9)	11,71±1,39 (7,6)
	Cd	0,44±0,08 (6,5)	0,48±0,09 (5,1)
	Cu	113,11±14,29 (7,8)	116,05±15,12 (6,9)
	Zn	104,13±12,42 (4,7)	105,22±12,87 (6,3)
Кров (жінка, 53 роки)	Pb	45,42±5,13 (5,9)	43,75±4,91 (8,5)
	Cd	0,17±0,02 (6,1)	0,21±0,03 (5,4)
	Cu	185,18±21,15 (9,3)	183,23±20,55 (8,0)
	Zn	64,30±8,23 (7,2)	62,42±8,08 (6,6)
Кров (жінка, 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 (чоловік, 65 років)	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)
Сеча (чоловік, 24 роки)	Pb	20,06±2,73 (6,8)	21,27±2,95 (5,3)
	Cd	0,64±0,11 (4,1)	0,71±0,14 (7,3)
	Cu	70,89±7,15 (7,5)	68,76±6,84 (6,1)
	Zn	164,16±18,15 (8,3)	163,29±17,98 (7,2)
Сеча (жінка, 29 років)	Pb	50,67±5,97 (4,1)	48,83±5,82 (5,0)
	Cd	1,74±0,34 (9,3)	1,59±0,29 (6,6)
	Cu	44,22±5,36 (8,5)	45,84±5,77 (5,2)
	Zn	85,51±9,14 (5,6)	83,43±8,89 (4,9)
Сеча (жінка, 52 роки)	Pb	36,64±4,18 (9,5)	37,45±4,29 (6,2)
	Cd	1,09±0,19 (4,8)	1,22±0,23 (7,9)
	Cu	24,15±3,02 (5,3)	23,72±2,88 (6,9)
	Zn	309,54±36,17 (7,7)	312,86±37,02 (5,1)
Слина (чоловік, 49 років)	Pb	0,031±0,004 (6,1)	0,029±0,004 (4,2)
	Cd	0,008±0,002 (8,8)	0,007±0,002 (9,6)
	Cu	0,015±0,002 (5,7)	0,013±0,002 (7,6)
	Zn	0,085±0,013 (6,0)	0,082±0,012 (7,2)
Слина (чоловік, 33 роки)	Pb	0,026±0,004 (8,2)	0,024±0,003 (9,3)
	Cd	0,006±0,001 (4,5)	0,007±0,001 (8,5)
	Cu	0,017±0,003 (5,4)	0,021±0,003 (6,8)
	Zn	0,073±0,009 (7,1)	0,075±0,010 (5,2)
Слина (жінка, 54 роки)	Pb	0,015±0,002 (6,3)	0,013±0,002 (4,0)
	Cd	0,008±0,001 (6,6)	0,009±0,002 (8,7)
	Cu	0,017±0,002 (5,2)	0,013±0,002 (9,7)

	Zn	0,085±0,013 (4,4)	0,089±0,015 (7,3)
Слина (жінка, 27 років)	Pb	0,013±0,002 (6,8)	0,011±0,002 (5,1)
	Cd	0,006±0,001 (9,2)	0,005±0,001 (8,4)
	Cu	0,019±0,003 (5,6)	0,021±0,003 (7,9)
	Zn	0,076±0,010 (8,0)	0,079±0,011 (4,9)
Грудне молоко (жінка, 23 роки)	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)
Грудне молоко (жінка, 30 років)	Pb	0,010±0,002 (9,0)	0,013±0,003 (7,2)
	Cd	0,0031±0,0005 (4,8)	0,0034±0,0006 (6,1)
	Cu	0,68±0,12 (7,3)	0,70±0,13 (5,0)
	Zn	1,43±0,30 (6,6)	1,46±0,32 (4,3)

* Для зразків крові вміст елементів в мкг%, для сечі – мкг/добу

Таблиця 4.2

Результати ЕТ ААС визначення Se з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ в зразках крові, сечі, слини і грудного молока (n = 3; P = 0,95)

Зразок дослідження	Добавка, мг/л	Знайдено (C _{ср} ±Δс), мг/л	Возврат (Recovery), %
Грудне молоко	0	0,028 ± 0,003	107,1
	0,020	0,050 ± 0,006	
	0	0,013 ± 0,002	100,0
	0,010	0,023 ± 0,003	
Слина	0	0,0027 ± 0,0005	92,6
	0,0025	0,0050 ± 0,0007	
	0	0,0033 ± 0,0006	103,0
	0,0025	0,0059 ± 0,0009	

Кров	0	0,048 ± 0,006	104,2
	0,050	0,10 ± 0,01	
	0	0,172 ± 0,018	95,9
	0,150	0,315 ± 0,032	
Сеча	0	0,011 ± 0,002	100,0
	0,015	0,026 ± 0,003	
	0	0,107 ± 0,012	97,2
	0,150	0,254 ± 0,025	

Таблиця 4.3

Результати ЕТ ААС визначення Cd, Zn, Pb і Cu з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ в зразках природних мінеральних вод, вин, рослинних жирів і олій ($n_1 = n_2 = 3$; $P = 0,95$)

Зразок дослідження	Елемент	Знайдений вміст елемента ($C_{cp} \pm \Delta c$), мг/л*	
		Метод градуувального графіка ($S_{r1}, \%$)	Стандартним методом [134, 137, 138] ($S_{r2}, \%$)
Мінеральна вода «Дніпропетровська»	Cd	0,0026±0,0004 (8,7)	0,0024±0,0003 (7,0)
	Cu	0,017±0,002 (5,2)	0,013±0,002 (9,7)
	Zn	0,085±0,013 (4,4)	0,089±0,015 (7,3)
Мінеральна вода «Брусницька»	Cd	0,0031±0,0005 (4,8)	0,0034±0,0006 (6,1)
	Cu	0,076±0,010 (8,0)	0,079±0,011 (4,9)
	Zn	1,09±0,19 (4,8)	1,22±0,23 (7,9)
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)
Соняшникова олія	Zn	0,35±0,05 (5,8)	0,32±0,04 (5,3)
	Cu	0,042±0,008 (5,0)	0,040±0,004 (4,0)

	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)
Какао-олія	Zn	1,29±0,13 (4,1)	1,23±0,12 (3,8)
	Cu	1,12±0,12 (4,2)	1,05±0,10 (3,9)
	Pb	0,074±0,010 (5,6)	0,069±0,009 (5,3)
	Cd	0,016±0,003 (6,1)	0,018±0,003 (5,7)
Пальмовий стеарин (жир)	Zn	0,17±0,03 (6,3)	0,15±0,02 (5,2)
	Cu	0,027±0,004 (5,6)	0,024±0,003 (5,0)
	Pb	0,032±0,006 (6,6)	0,029±0,005 (6,3)
	Cd	0,015±0,003 (7,2)	0,013±0,002 (5,6)

* для жирів та олій вміст елементів в мг/кг

Таблиця 4.4

Порівняння результатів визначення Se в сечі методом ЕТ ААС з ГВФ, ВНК та Pd-Mg ХМ з даними ГВ ААС ($n_1 = n_2 = 3$; $P = 0,95$)

Зразок дослідження	Знайдений вміст елемента ($C_{cp} \pm \Delta c$), мкг/добу	
	ЕТ ААС ($S_{r1}, \%$)	ГВ ААС ($S_{r2}, \%$)
Сеча (жінка, 25 років)	26,85 ± 2,43 (6,8)	27,31 ± 2,51 (9,9)
Сеча (чоловік, 43 роки)	51,39 ± 5,01 (7,4)	50,47 ± 4,93 (8,7)
Сеча (жінка, 56 років)	67,44 ± 6,74 (5,2)	68,89 ± 6,99 (7,3)
Сеча (чоловік, 38 років)	43,17 ± 3,99 (8,1)	42,53 ± 3,75 (10,4)

Таблиця 4.5

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

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

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

Таблиця 4.6

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 ± 0,0004	4,6	0,0059 ± 0,0001
Cu	0,021 ± 0,003	5,3	0,022 ± 0,001
Zn	0,073 ± 0,006	8,1	0,074 ± 0,002

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

ВИСНОВКИ

1. Встановлено основні особливості і характеристики атомізаторів 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 (~ 400 °C/c) 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 в 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 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. При цьому, нижня межа визначуваних в них концентрацій Pb, Cd, Se, Cu і Zn складає ~ 0,1-0,3 мкг/л. 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Агаджанян Н. А. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека / Н. А. Агаджанян, А. В. Скальный. – М.: Изд-во КМК, 2001. – 83 с.
2. Скурихин И. М. Все о пище с точки зрения химика / И. М. Скурихин, А. П. Нечаев. – М.: Высшая школа, 1991. – 288 с.
3. Авцын А. П. Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / А. П. Авцын, А. А. Жаворонков, М. А. Риш, Л. С. Строчкова. – М.: Медицина, 1991. – 496 с.
4. Корчина Т. Я. Биотический обмен веществ и элементный портрет человека / Т. Я. Корчина // Экология человека. – 2007. – №3. – С. 32–36.
5. Tsalev D. L. Electrothermal atomic absorption spectrometry in occupational and environmental health practice – a decade of progress and establishment. A review. Invited lecture / D. L. Tsalev // J. Anal. At. Spectrom. – 1994. – №9. – P. 405–414.
6. Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною (ДСанПіН 2.2.4-171-10) / Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010. – (Державні санітарні норми та правила).
7. Codex standard for natural mineral waters : Codex standard 108-1981. – [Чинний від 1981]. – CODEX Alimentarius: Standards. – 4 p. – (Міжнародний стандарт).
8. Quality Criteria for Water 1986 (EPA 440/5-86-001) / Затверджено наказом Міністерства охорони здоров'я України № 400 від 12.05.2010. – (Державні санітарні норми та правила).
9. Codex general standard for contaminants and toxins in food and feed : Codex standard 193-1995. – [Чинний від 1995]. - CODEX Alimentarius: Standards. – 39 p. – (Міжнародний стандарт).
10. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов (СанПиН 2.3.2.1078-01) / Утверждено постановлением

Главного государственного санитарного врача Российской Федерации № 36 от 14.11.2001. – (Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы).

11. ДСТУ 878:2006 ВОДИ МІНЕРАЛЬНІ ПРИРОДНІ ФАСОВАНІ. Загальні технічні умови.

12. Iyengar G. V. Element analysis of biological samples: Principles and practices / G. V. Iyengar, K. S. Subramanian, J. R.W. Woittiez. – CRC Press, 1997. – 272 p.

13. Butler O. Atomic Spectrometry Updates: A 25-year retrospective / O. Butler, H. Evans, A. Fisher, S. Hill, C. Harrington, A. Taylor, M. West, A. Ellis // J. Anal. At. Spectrom. – 2010. – №25. – P. 1546–1566.

14. Goullé J.-P. Current role of ICP-MS in clinical toxicology and forensic toxicology: a metallic profile / J.-P. Goullé, E. Sausseureau, L. Mahieu, M. Guerbet // Bioanalysis. – 2014. – Vol. 6. – №17. – P. 2245–2259.

15. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. – М.: Химия, 1986. – 152 с.

16. Кузьмин Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.

17. Dědina J. Hydride generation atomic absorption spectrometry / J. Dědina, D. L. Tsalev. – Wiley, 1995. – 544 p.

18. Lyon T. D. B. Evaluation of inductively coupled argon plasma mass spectrometry (ICP-MS) for simultaneous multi-element trace analysis in clinical chemistry / T. D. B. Lyon, G. S. Fell, R. C. Hutton, A. N. Eaton // J. Anal. At. Spectrom. – 1988. – №3. – P. 265–271.

19. Cantle J. E. Atomic absorption spectrometry / J. E. Cantle. – Elsevier Science, 1982. – 447 p.

20. Welz B. Atomic absorption spectrometry / B. Welz, M. Sperling. – Wiley, 1999. – 941 p.

21. Katskov D. A. Use of a furnace with a graphite filter for electrothermal atomic absorption spectrometry / D. A. Katskov, R. Schwarzer // J. Anal. At. Spectrom. – 1994. – №9. – P. 431–436.

22. Canário C. M. Direct determination of Cd and Pb in edible oils by atomic absorption spectrometry with transverse heated filter atomizer / C. M. Canário, D. A. Katskov // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2005. – №20. – P. 1386–1388.
23. Dessuy M. B. Method development for the determination of lead in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers / M. B. Dessuy, M. G. R. Vale // *Talanta.* – 2008. – №74. – P. 1321–1329.
24. Anselmia A. Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry / A. Anselmia, P. Tittarelli // *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* – 2002. – №57. – P. 403–411.
25. Lemos V. Determination of cadmium and lead in human biological samples by spectrometric techniques: A review / V. Lemos, A. Carvalho // *Environ. Monit. Assess.* – 2010. – №171. – P. 255–265.
26. Скальный А. В. Биэлементы в медицине / А. В. Скальный, И. А. Рудаков. – М.: Мир. – 2004. – 272 с.
27. Apostoli P. Criteria for the definition of reference values for toxic metals / P. Apostoli // *Sci. Total Environ.* – 1992. – Vol. 120. – №1–2. – P. 23–37.
28. Alimonti A. Assessment of reference values for selected elements in a healthy urban population / A. Alimonti, B. Bocca, E. Mannella, F. Petrucci, F. Zennaro, R. Cotichini, C. D'Ippolito, A. Agresti, S. Caimi, G. Forte // *Ann. Ist. Super Sanità.* – 2005. – Vol. 41. – №2. – P. 181–187.
29. Christensen J. M. Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results / J. M. Christensen // *Sci. Total Environ.* – 1995. – Vol. 166. – №1–3. – P. 89–135.
30. Kristiansen J. Toxic trace element reference levels in blood and urine: influence of gender and lifestyle factors / J. Kristiansen, J. M. Christensen, B. S. Iversen, E. Sabbioni // *Sci. Total Environ.* – 1997. – Vol. 204. – №2. – P. 147–160.
31. Iyengar V. Trace elements in human clinical specimens: Evaluation of literature data to identify reference values / V. Iyengar, J. Woittiez // *Clin. Chem.* – 1988. – Vol. 34. – №3. – P. 474–481.

32. Caroli S. The Assessment of Reference Values for Elements in Human Biological Tissues and Fluids: A Systematic Review / S. Caroli, A. Alimonti, E. Coni, F. Petrucci, O. Senofonte, N. Violante // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 1994. – Vol. 24. – №5–6. – P. 363–398.
33. Olmez I. Trace elements in human parotid saliva / I. Olmez, M. C. Gulovali, G. E. Gordon, R. I. Henkin // *Biological Trace Element Research*. – 1988. – Vol. 17. – №1. – P. 259–270.
34. Колесник Е. О. Мінеральні води України / Е. О. Колесник, К. Д. Бабов. – К.: Купріянова, 2005. – 576 с.
35. Кольман Я. Наглядная биохимия / Я. Кольман, К.-Г. Рём. – М: Мир, 2004. – 469 с.
36. Agrò F. E. Body fluid management: From physiology to therapy / F. E. Agrò. – Springer-Verlag: Milan, Italy, 2013. – 274 p.
37. USDA National Nutrient Database for Standard Reference Release 28 slightly revised May, 2016 Full Report (All Nutrients) – Alcoholic beverage, wine, table, all.
38. Спектрофотометр Сатурн-2Э. Техническое описание и инструкция по эксплуатации 1.550.145 ТО.
39. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, D. J. Halls, L. M. W. Owen, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1999. – №14. – P. 717–781.
40. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, D. J. Halls, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – №17. – P. 414–455.
41. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, D. J. Halls, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – №19. – P. 505–556.
42. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, D. J. Halls, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2005. – №20. – P. 323–369.

43. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, M. P. Day, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2007. – №22. – P. 415–456.

44. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, M. P. Day, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2008. – №23. – P. 595–646.

45. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, M. P. Day, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2009. – №24. – P. 535–579.

46. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, S. Branch, M. P. Day, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2010. – №25. – P. 453–492.

47. Taylor A. Atomic spectrometry update: Clinical and biological materials, foods and beverages / A. Taylor, M. P. Day, J. Marshall, M. Patriarca, M. White // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2012. – №27. – P. 537–576.

48. Latorre C. H. Carbon nanotubes as solid-phase extraction sorbents prior to atomic spectrometric determination of metal species: A review / C. H. Latorre, J. Á. Méndez, J. B. García, S. García Martín, R.M. Peña Crecente // *Analytica Chimica Acta.* – 2012. – Vol. 749. – P. 16–35.

49. Crecente R. M. P. Multiwalled carbon nanotubes as a sorbent material for the solid phase extraction of lead from urine and subsequent determination by electrothermal atomic absorption spectrometry / R. M. P. Crecente, C. G. Lovera, J. B. García, J. Á. Méndez, S. G. Martín, C. H. Latorre // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2014. – Vol. 101. – P. 15–20.

50. Sunderman F. W. Electrothermal atomic absorption spectrometry of trace metals in biological fluids / F. W. Sunderman // *Ann. Clin. Lab. Sci.* – 1975. – Vol. 5. – №6. – P. 421–434.

51. Subramanian K. S. Determination of lead in blood by graphite furnace atomic absorption spectrometry – A critique / K. S. Subramanian // *Sci. Total Environ.* – 1989. – Vol. 89. – №3. – P. 237–250.

52. Baruthio F. Determination of manganese in biological materials by electrothermal atomic absorption spectrometry: a review / F. Baruthio, O. Guillard, J. Arnaud, F. Pierre, R. Zawislak // *Clin. Chem.* – 1988. – Vol. 34. – №2. – P. 227–234.

53. Bulska E. In situ removal of contamination from a palladium-magnesium chemical modifier within an electrothermal atomiser for the determination of cadmium in serum / E. Bulska, Z. Grobowski, G. Schlemmer // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1990. – Vol. 5. – №3. – P. 203–204.

54. Gayón J. M. M. Determination of lead in human urine using electrothermal atomic absorption spectrometry with probe atomization and deuterium background correction / J. M. M. Gayón, J. E. S. Uría, A. Sanz-Medel // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1993. – Vol. 8. – №5. – P. 731–736.

55. Moreira M. F. R. Determination of cadmium in whole blood and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-based modifiers and in situ decontamination / M. F. R. Moreira, A. J. Curtius, R. C. de Campos // *Analyst.* – 1995. – Vol. 120. – №3. – P. 947–950.

56. Correia P. R. M. Simultaneous determination of manganese and selenium in serum by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. R. M. Correia, E. de Oliveira, P. V. Oliveira // *Talanta.* – 2002. – Vol. 57. – №3. – P. 527–535.

57. Correia P. R. M. Cobalt as internal standard for arsenic and selenium determination in urine by simultaneous atomic absorption spectrometry / P. R. M. Correia, P. V. Oliveira // *Talanta.* – 2005. – Vol. 67. – №1. – P. 46–53.

58. Moreira F. R. Different platform and tube geometries and atomization temperatures in graphite furnace atomic absorption spectrometry: Cadmium determination in whole blood as a case study / F. R. Moreira, M. G. Mello, R. C. Campos // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2007. – Vol. 62. – №11. – P. 1273–1277.

59. Caldas N. M. Direct and simultaneous determination of Cd, Cu and Se in blood samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry / N. M. Caldas,

J. L. Raposo Jr., S. R. Oliveira, J. A. G. Neto, F. Barbosa Jr. // *At. Spectrosc.* – 2009. – Vol. 30. – №4. – P. 115–119.

60. Pineau A. Optimisation of direct copper determination in human breast milk without digestion by Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrophotometry with two chemical modifiers / A. Pineau, B. Fauconneau, A. Marraud, A. Lebeau, R. Hankard, O. Guillard // *Biol. Trace Elem. Res.* – 2015. – Vol. 166. – №2. – P. 119–122.

61. Imai S. Simultaneous determination of lead and cadmium in biological samples by multichannel graphite furnace atomic absorption spectrometry / S. Imai, H. Ishikura, T. Tanaka, K. Saito, Y. Hayashi // *Eisei Kagaku.* – 1991. – Vol. 37. – №5. – P. 401–404.

62. Parsons P. J. A low-cost tungsten filament atomizer for measuring lead in blood by atomic absorption spectrometry / P. J. Parsons, H. Qiao, K. M. Aldous, E. Mills, W. Slavin // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1995. – Vol. 50. – №12. – P. 1475–1480.

63. Parsons P. J. A rapid Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometric method for the determination of lead in blood / P. J. Parsons, W. Slavin // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 1993. – Vol. 48. – №6-7. – P. 925–939.

64. Campillo N. Rapid determination of lead and cadmium in biological fluids by electrothermal atomic absorption spectrometry using Zeeman correction / N. Campillo, P. Viñas, I. López-García, M. Hernández-Córdoba // *Anal. Chim. Acta.* – 1999. – Vol. 390. – №1-3. – P. 207–215.

65. White M. A. A comparison of inductively coupled plasma mass spectrometry with electrothermal atomic absorption spectrophotometry for the determination of trace elements in blood and urine from non occupationally exposed populations / M. A. White // *J. Trace Elem. Med. Biol.* – 1999. – Vol. 13. – №1-2. – P. 93–101.

66. Gleisner H. Optimization of analytical performance of a graphite furnace atomic absorption spectrometer with Zeeman-effect background correction using

variable magnetic field strength / H. Gleisner, K. Eichardt, B. Welz // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2003. – Vol. 58. – №9. – P. 1663–1678.

67. Palmer C. D. Determination of lead, cadmium and mercury in blood for assessment of environmental exposure: A comparison between inductively coupled plasma–mass spectrometry and atomic absorption spectrometry / C. D. Palmer, M. E. Lewis Jr., C. M. Geraghty, F. Barbosa Jr., P. J. Parsons // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2006. – Vol. 61. – №8. – P. 980–990.

68. Gardiner P. H. Direct determination of selenium in human blood serum and plasma by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. H. Gardiner, D. Littlejohn, D. J. Halls, G. S. Fell // *J. Trace Elem. Med. Biol.* – 1995. – Vol. 9. – №2. – P. 74–81.

69. Gammelgaard B. Comparison of palladium chemical modifiers for the determination of selenium in plasma by Zeeman-effect background corrected electrothermal atomic absorption spectrometry / B. Gammelgaard, O. Jøns // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1997. – Vol. 12. – №4. – P. 465–470.

70. Lin T. W. Direct and simultaneous determination of copper, chromium, aluminum, and manganese in urine with a multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer / T. W. Lin, S. D. Huang // *Anal. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – №17. – P. 4319–4325.

71. Čuparigova F. Determination of selenium in human blood serum by electrothermal atomic absorption spectrometry / F. Čuparigova, T. Stafilov // *Chem. Sci. J.* – 2011. – Vol. 46. – P. 1–8.

72. Ivanenko N. B. Application of Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry with high-frequency modulation polarization for the direct determination of aluminum, beryllium, cadmium, chromium, mercury, manganese, nickel, lead, and thallium in human blood / N. B. Ivanenko, N. D. Solovyev, A. A. Ivanenko, A. A. Ganeev // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* – 2012. – Vol. 63. – №3. – P. 299–308.

73. Zhou Y. Investigations of a W-Rh permanent modifier for the determination of Pb in blood by electrothermal atomic absorption spectrometry /

Y. Zhou, R. A. Zañão, F. Barbosa Jr., P. J. Parsons, F. J. Krug // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – №8. – P. 1291–1300.

74. Correia P. R. M. A fast procedure for the simultaneous determination of Cd and Pb in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. R. M. Correia, P. V. Oliveira // *At. Spectrosc.* – 2003. – Vol. 24. – №6. – P. 222–226.

75. de Benzo Z. A. Electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with stabilized aqueous standards for the determination of cadmium in whole blood / Z. A. de Benzo, R. Fraile, N. Carrion // *Anal. Chim.* – 1990. – Vol. 231. – P. 283–288.

76. Smeyers-Verbeke J. Effectiveness of palladium chemical modification for the determination of cadmium by graphite furnace atomic absorption spectrometry / J. Smeyers-Verbeke, Q. Yang, W. Penninckx, F. Vandervoort // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1990. – Vol. 5. – №5. – P. 393–398.

77. Jin Z. Direct determination of lead in human blood and selenium, cadmium, copper, zinc in serum by electrothermal atomic absorption spectrophotometry using Zeeman effect background correction / Z. Jin, J. Shougui, C. Shikun, J. Desen, D. Chakraborti // *Fresenius' J. Anal. Chem.* – 1990. – Vol. 337. – №8. – P. 877–881.

78. Haldimann M. Determination of selenium in the serum of healthy swiss adults and correlation to dietary intake / M. Haldimann, T. Y. Venner, B. Zimmerli // *J. Trace Elem. Med. Biol.* – 1996. – Vol. 10. – №1. – P. 31–45.

79. Liang Y.-Z. Nickel and strontium nitrates as modifier for the determination of selenium in urine by zeeman platform graphite-furnace atomic absorption spectrometry / Y.-Z. Liang, M. Li, Z. Rao // *Anal. Sci.* – 1996. – Vol. 12. – №4. – P. 629–633.

80. Lin T. H. Direct determination of selenium in human blood plasma and seminal plasma by graphite furnace atomic absorption spectrophotometry and clinical application / T. H. Lin, W. C. Tseng, S. Y. Cheng // *Biol. Trace Elem. Res.* – 1998. – Vol. 64. – №1. – P. 133–149.

81. Campillo N. Selenium determination in biological fluids using Zeeman background correction electrothermal atomic absorption spectrometry / N. Campillo, P. Viñas, I. López-García, M. Hernández-Córdoba // *Anal. Biochem.* – 2000. – Vol. 280. – №2. – P. 195–200.

82. Grinberg P. Iridium as permanent modifier in the determination of lead in whole blood and urine by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. Grinberg, R. C. de Campos // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2001. – Vol. 56. – №10. – P. 1831–1843.

83. Tsalev D. L. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of selenium in biological fluids with rhodium modifier compared with hydride generation atomic spectrometric techniques / D. L. Tsalev, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, I. I. Petrov Jr., R. Georgieva, K. Marcucci, R. Zamboni // *Microchem. J.* – 2001. – Vol. 70. – №2. – P. 103–113.

84. Wang H. C. Determination of beryllium and selenium in human urine and of selenium in human serum by graphite-furnace atomic absorption spectrophotometry / H. C. Wang, H. W. Peng, M. S. Kuo // *Anal. Sci.* – 2001. – Vol. 17. – №4. – P. 527–532.

85. Tsalev D. L. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead with stabilized phosphate deposited on permanently modified platforms / D. L. Tsalev, L. Lampugnani, R. Georgieva, K. K. Chakarova, I. I. Petrov Jr. // *Talanta.* – 2002. – Vol. 58. – №2. – P. 331–340.

86. Zañão R. A. Direct determination of selenium in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry using W–Rh-coated platform and co-injection of Rh as thermal stabilizer / R. A. Zañão, F. Barbosa Jr., S. S. Souza, F. J. Krug, A. L. Abdalla // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – №2. – P. 291–301.

87. Zhou Y. Rhodium as permanent modifier for atomization of lead from biological fluids using tungsten filament electrothermal atomic absorption spectrometry / Y. Zhou, P. J. Parsons, K. M. Aldous, P. Brockman, W. Slavin // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2002. – Vol. 57. – №4. – P. 727–740.

88. Pinto F. G. Direct determination of selenium in urine samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using a Zr plus Rh-treated graphite tube and co-injection of Rh as chemical modifier / F. G. Pinto, D. Andrada, C. G. Magalhães, B. R. Nunes, F. R. de Amorim, M. B. Franco, T. D. Saint'pierre, J. B. da Silva, A. J. Curtius // *Anal. Bioanal. Chem.* – 2005. – Vol. 383. – №5. – P. 825–832.

89. Andrada D. Direct determination of lead in human urine and serum samples by electrothermal atomic absorption spectrometry and permanent modifiers / D. Andrada, F. G. Pinto, C. G. Magalhães, B. R. Nunes, M. B. Franco, J. B. B. da Silva // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2006. – Vol. 17. – №2. – P. 328–332.

90. Olmedo P. Validation of a method to quantify chromium, cadmium, manganese, nickel and lead in human whole blood, urine, saliva and hair samples by electrothermal atomic absorption spectrometry / P. Olmedo, A. Pla, A. F. Hernández, O. López-Guarnido, L. Rodrigo, F. Gil // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. – Vol. 659. – №1-2. – P. 60–67.

91. Fraile R. Determination of cadmium in urine by platform ET-AAS independent of matrix composition / R. Fraile, Z. A. de Benzo, M. Velosa // *Fresenius' J. Anal. Chem.* – 1992. – Vol. 343. – №3. – P. 319–323.

92. Grinshtein I. L. Direct atomic absorption determination of cadmium and lead in strongly interfering matrices by double vaporization with a two-step electrothermal atomizer / I. L. Grinshtein, Y. A. Vilpan, A. V. Saraev, L. A. Vasilieva // *Spectrochim. Acta, Part B.* – 2001. – Vol. 56. – №3. – P. 261–274.

93. Ngobeni P. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption determination of Pb and Cd in urine / P. Ngobeni, C. Canário, D. A. Katskov, Y. Thomassen // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2003. – Vol. 18. – №7. – P. 762–768.

94. Canário C. Transverse heated filter atomizer: atomic absorption spectrometric determination of Pb and Cd in whole blood / C. Canário, P. Ngobeni, D. A. Katskov, Y. Thomassen // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2004. – Vol. 19. – №11. – P. 1468–1473.

95. Hernández-Caraballo E. A. Determination of cadmium in urine specimens by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a fast atomization program / E. A. Hernández-Caraballo, M. Burguera, J. L. Burguera // *Talanta*. – 2004. – Vol. 63. – №2. – P. 419–424.

96. Delves H. T. A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic-absorption spectrophotometry / H. T. Delves // *Analyst*. – 1970. – Vol. 96. – P. 431–438.

97. Katskov D. A. Application of a ring-cavity graphite furnace for atomic absorption of high purity substances / D. A. Katskov, L. P. Kruglikova // *J. Appl. Spectrosc.* – 1974. – №20. – P. 565–567.

98. Katskov D. A. Reducing the effects of the sample chemical composition on the results of the atomic absorption determination of volatile elements using a metallic atomizer in an oxidizing atmosphere / D. A. Katskov, I. G. Burtseva // *J. Appl. Spectrosc.* – 1979. – №31. – P. 1199–1202.

99. Razumov V. A. Advances in atomizer design for solid specimens for use in atomic-absorption and atomic-fluorescence analysis / V. A. Razumov // *J. Appl. Spectrosc.* – 1976. – №24. – P. 797–805.

100. L'vov B. V. Trace characterization of powders by atomic-absorption spectrometry: The state of the art / B. V. L'vov // *Talanta*. – 1976. – №23. – P. 109–118.

101. Pelieva L. A. Study of a "furnace-in-flame" atomizer in the "saturn" atomic-absorption spectrophotometer / L. A. Pelieva, G. G. Muzykov // *J. Appl. Spectrosc.* – 1974. – №20. – P. 581–583.

102. Алемасова А. С. Атомно-абсорбционное определение Pb и Cd в пищевых продуктах с применением техники карбонизации и атомизатора «печь-пламя» / А. С. Алемасова, К. С. Луговой // *Вісник Харківського національного університету*. – 2008. – №820. – С. 116–120.

103. Katskov D. A. Design, operation and analytical characteristics of the filter furnace, a new atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry /

D. A. Katskov, P. J. J. G. Marais // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1996. – №51. – P. 1169–1189.

104. Katskov D. A. Transverse heated filter atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry / D. A. Katskov, P. J. J. G. Marais // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1998. – №53. – P. 671–682.

105. Panichev N. The influence of filter tube dimensions on the determination of arsenic with a transversely heated filter atomizer and atomic absorption spectrometry / N. Panichev, I. Molope // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2010. – №25. – P. 577–579.

106. Katskov D. A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry / D. A. Katskov // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2007. – №62. – P. 897–917.

107. Daminelli G. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 1. Alkali halides / G. Daminelli, D. A. Katskov, R. M. Mofolo, P. Tittarelli // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1999. – №54. – P. 669–682.

108. Katskov D. A. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in graphite furnace. Part 4: alkaline earth chlorides / D. A. Katskov, R. M. Mofolo, P. Tittarelli // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2001. – №56. – P. 57–67.

109. Katskov D. A. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in graphite furnace. Part 3: alkaline earth fluorides / D. A. Katskov, R. M. Mofolo, P. Tittarelli // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2000. – №55. – P. 1577–1590.

110. Daminelli G. Atomic and molecular spectra of vapours evolved in a graphite furnace. Part 2: Magnesium chloride / G. Daminelli, D. A. Katskov, R. M. Mofolo, T. Kantor // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1999. – №54. – P. 683–697.

111. Katskov D. A. Diffusion of molecular vapors through heated graphite / D. A. Katskov, R. Schwarzer // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1995. – №50. – P. 763–780.

112. Daminelli G. Characterization of the vapor-phase molecular and atomic absorption from sea water matrices in electrothermal atomic absorption

spectrometry / G. Daminelli, D. A. Katskov // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1998. – №53. – P. 945–964.

113. Lemme M. Atomic and molecular spectra of vapors evolved in graphite furnace. Part 7: Alkaline metal sulfates and sulfides / M. Lemme, D. A. Katskov // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2004. – №59. – P. 115–124.

114. Katskov D. A. Adaptation of the filter furnace atomizer for atomic absorption determination of less volatile metals / D. A. Katskov, P. J. J. G. Marais // *Spectrochim. Acta Part B.* – 1997. – №52. – P. 1377–1394.

115. Ngobeni P. Transverse heated filter atomizer: the first approximation to the model of vapor transport / P. Ngobeni, D. A. Katskov // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – №17. – P. 1602–1609.

116. Ngobeni P. Transverse heated filter atomizer: optimization of design and heating mode / P. Ngobeni, D. A. Katskov // *J. Anal. At. Spectrom.* – 2002. – №17. – P. 1316–1322.

117. Damin I. C. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry / I. C. Damin, M. B. Dessuy // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2009. – №64. – P. 530–536.

118. 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.

119. 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.

120. 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.

121. 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.

122. 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, **M. Arabadji**, A. Chebotarev // Analytical Letters. – 2018. – Vol. 51. – № 15. – P. 2390–2400.

123. Захария А. Н. Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микроэлементов в биологических жидкостях (Обзор) / А. Н. Захария, М. В. Арабаджи, А. Н. Чеботарев // Журн. прикл. спектр. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 5–12.

124. Григорьев В. А. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент: Справочник / В. А. Григорьев. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 560 с.

125. Пелиева Л. А. Оптимизация температурных условий системы графитовая трубчатая печь-платформа / Л. А. Пелиева, З. В. Лакиза // Журн. аналит. химии. – 1985. – №40. – С. 1790–1796.

126. Кикоина И. К. Таблицы физических величин. Справочник / И. К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.

127. Дульнев Г. Н. Применение ЭВМ для решения задач теплообмена / Г. Н. Дульнев, В. Г. Парфёнов. – М.: Высш. шк., 1990. – 207 с.

128. Захария А. Н. Гидридный и непламенный варианты атомно-абсорбционного определения мышьяка и селена в природных водах / А. Н. Захария, Р. Н. Колпак, А. А. Полищук, А. Н. Чеботарев, Т. Н. Мозолевская, А. С. Журавлев // Укр. хим. журн. – 2011. – Т. 77. – № 9. – С. 51–57.

129. Volynsky A. Proposed mechanism for the action of palladium and nickel modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A. Volynsky, S. Tikhomirov, A. Elagin // *Analyst.* – 1991. – Vol. 116. – P. 145–148.

130. U. Rohr, *Korrosionsphaenomene und Wirkungsmechanismen in der Graphitrohr – Atomabsorptionsspektrometrie*, Dissertation, Darmstadt, 1996.

131. Volynsky A. B. Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry / A. B. Volynsky // *Spectrochim. Acta Part B.* – 2000. – Vol. 55. – №2. – P. 103–150.

132. Welz B. Palladium Nitrate-Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Part 5. Performance for the Determination of 21 Elements / B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavi // *J. Anal. At. Spectrom.* – 1992. – Vol. 7. – P. 1257–1271.

133. Камышников В. С. Методы клинических лабораторных исследований / В. С. Камышникова. – М.: МЕДпресс-информ, 2016. – 736 с.

134. ДСТУ ISO 15586:2012. Якість води – Визначення мікроелементів методом атомно-абсорбційної спектрометрії з графітовою пічкою.

135. ISO 5667-1:2006. Water quality – Sampling – Part 1: Guidance on the design of sampling programmes and sampling techniques.

136. ISO 5667-3:2012. Water quality – Sampling – Part 3: Preservation and handling of water samples.

137. EN 14084:2003. Foodstuffs – Determination of trace elements – Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion.

138. ISO 8294:1994. Animal and vegetable fats and oils – Determination of copper, iron and nickel contents – Graphite furnace atomic absorption method.

Список публікацій здобувача:

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Прямое электротермическое атомно-абсорбционное определение микроэлементов в биологических жидкостях (Обзор) / А.Н. Захария, **М.В. Арабаджи**, А.Н. Чеботарев // Журн. прикл. спектр. – 2017. – Т. 84. – № 1. – С. 5–12.

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, **M. Arabadji**, A. Chebotarev // *Analytical Letters*. – 2018. – Vol. 51. – № 15. – P. 2390–2400.

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.

9. Об опыте использования атомизатора «графитовая втулка-фильтр» в аналитической практике атомно-абсорбционной спектрофотометрии / А.Н. Захария, 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. Атомизатор графитовая «втулка-фильтр» в аналитической практике электротермической атомно-абсорбционной спектроскопии / А.Н. Захария, 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. Прямое атомно-абсорбционное определение свинца и кадмия в крови и моче с помощью атомизатора графитовая «втулка-фильтр» / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захария // 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. Атомно-абсорбционное определение меди, цинка и свинца в биологических жидкостях с помощью некоторых некоммерческих атомизаторов / А.Н. Захария, **М.В. Арабаджи**, А.Н. Чеботарев // Сб. тезисов Международной научно-практической конференции «Микроэлементы в

медицине, ветеринарії, питанні. Перспективи співробітництва і розвитку», 24-26 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – С. 104–107.

13. 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. Graphite filter furnace atomizer as effective tool for direct atomic absorption analysis of some biological materials / A. Zacharia, **M. Arabadji**, A. Chebotarev // 7th Black Sea Basin Conference on Analytical Chemistry: abstract book, 10-15 September 2015, Golden Sands, Bulgaria, 2015. – P. 16.

15. Атомизатор «графітова втулка-фільтр» при прямому атомно-абсорбційному визначенні Cu, Zn, Mn, Se в медико-клінічних дослідженнях / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захарія, А.Н. Чеботарев // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 7-9 жовтня 2015 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені Т. Шевченка, 2015. – С. 107.

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

17. Атомизатор графітова «втулка-фільтр» з графітовою «нитью-коллектором» при прямому атомно-абсорбційному визначенні Cu, Zn, Pb, Cd і Se в деяких біологічних рідких середовищах / **М.В. Арабаджи**, А.Н. Захарія, А.Н. Чеботарев // Київ. конф. з аналіт. хімії: Сучасні тенденції: тези доп., 18-22 жовтня 2016 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені Т. Шевченка, 2016. – С. 85–86.

18. Прямі електротермічні атомно-абсорбційні визначення свинцю, кадмію, арсену і селена в столових і лікувально-столових мінеральних водах / В. Косюга, О. Захарія, **М. Арабаджи**, О. Чеботарев // Зб. 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. Electrothermal atomic absorption spectrophotometry with filter-furnace atomizer as effective tool for the microelementology / A. Zacharia, **M. Arabadji**, S. Gucer, A. Chebotarev // EastWest Chemistry Congress 2017: abstract book, October 12-14, 2017. – Skopje, Macedonia, 2017. – P. 28.

20. 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 2017 р. – Київ: Київ. нац. ун-т. імені. Т. Шевченка, 2017. – С. 24–25.


21. 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, **M. 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.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ДП «Український НДІ медицини
транспорту МОЗ України»
проф. Гоженко А.І.
„17” травня 2018 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

- 1. Назва пропозиції для впровадження:** Пряме електротермічне атомно-абсорбційне визначення свинцю і кадмію в крові та сечі за допомогою атомізатору графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором та паладій-магнієвим хімічним модифікатором
- 2. Установа, її адреса, виконавець:** ДП «Український НДІ медицини транспорту МОЗ України», 65039, м. Одеса, вул. Канатна, 92, тел (048) 722-53-64
- 3. Джерело інформації:** дисертація Арабаджи Михайла В'ячеславовича «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» за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія
- 4. Впроваджено:** методику прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення свинцю і кадмію в крові та сечі за допомогою атомізатору графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором та паладій-магнієвим хімічним модифікатором
- 5. Термін впровадження:** 2018-2019 рр.
- 6. Ефективність впровадження:** запропонована методика дозволяє підвищити чутливість аналізу в 2-2,5 рази відносно використання графітових печей поздовжнього нагріву типу «ГРАФІТ», а також значно усунути вплив неорганічних (до 1,5 г/л) і органічних (до 15-100 г/л) компонентів крові та сечі
- 7. Відповідальний за впровадження:** завідувача лабораторії промислової та екологічної токсикології д.б.н, к.х.н. Пихтеева О.Г. 

„17” травня 2018 р.



ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ДП «Український НДІ медицини
транспорту МОЗ України»
проф. Гоженко А.І.
„ 9 ” _____ 2018 р.

АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ


- 1. Назва пропозиції для впровадження:** Пряме електротермічне атомно-абсорбційне визначення селену в крові та сечі за допомогою атомізатору графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором та паладій-магнієвим хімічним модифікатором
- 2. Установа, її адреса, виконавець:** ДП «Український НДІ медицини транспорту МОЗ України», 65039, м. Одеса, вул. Канатна, 92, тел (048) 722-53-64
- 3. Джерело інформації** – дисертація Арабаджи Михайла В'ячеславовича «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» за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія;
– стаття Direct atomic absorption spectrometric determination of selenium in biological fluids by a graphite filter-furnace atomizer with carbon thread / A. Zacharia, S. Gucer, M. Arabadji, A. Chebotarev // Analytical Letters. – 2018. – Vol. 51. – № 15. – P. 2390–2400.
- 4. Впроваджено:** методику прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення селену в крові та сечі за допомогою атомізатору графітова втулка-фільтр з вугільною ниткою-колектором та паладій-магнієвим хімічним модифікатором
- 5. Термін впровадження:** 2018-2019 рр.
- 6. Ефективність впровадження:** запропонована методика дозволяє підвищити чутливість аналізу в 2-2,5 рази відносно використання графітових печей поздовжнього нагріву типу «ГРАФІТ», а також значно усунути вплив неорганічних (до 1,5 г/л) і органічних (до 15-100 г/л) компонентів крові та сечі
- 7. Відповідальний за впровадження:** завідувача лабораторії промислової та екологічної токсикології д.б.н, к.х.н. Пихтеева О.Г.

„ 9 ” _____ 2018 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ
Директор ДУ «Український НДІ медичної
реабілітації та курортології МОЗ України»
д-р. мед. наук, проф.
К. Д. Бабов
„18” _____ 2018 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

- 1. Назва пропозиції для впровадження:** Електротермічне атомно-абсорбційне визначення селену в мінеральних водах
- 2. Установа, її адреса, виконавець:** ДУ «Український НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України», 65014, м. Одеса, провулок Лермонтовський, 6, тел/факс (048) 728-62-41
- 3. Джерело інформації:** автореферат дисертації Арабаджи Михайла В'ячеславовича «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» за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія
- 4. Об'єкти для впровадження:** мінеральні води різного хімічного складу та різної мінералізації (від слабко- до високомінералізованих)
- 5. Термін впровадження:** 2018-2019
- 6. Ефективність впровадження:** Підвищення чутливості аналізу в 2-2,5 рази, а також значне усунення впливу хімічного складу вод на результати визначення селену
- 7. Відповідальний за впровадження:** молодший науковий співробітник Українського державного центру стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів інституту Арабаджи М.В. 

„18” _____ 2018 р.

ЗАТВЕРДЖУЮ

Директор ДУ «Український НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України»


д-р. мед. наук, проф.

К. Д. Бабов

24 _____ 2018 р.



АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

- 1. Назва пропозиції для впровадження:** Електротермічне атомно-абсорбційне визначення міді, цинку, свинцю і кадмію в мінеральних водах
- 2. Установа, її адреса, виконавець:** ДУ «Український НДІ медичної реабілітації та курортології МОЗ України», 65014, м. Одеса, провулок Лермонтовський, 6, тел/факс (048) 728-62-41
- 3. Джерело інформації** – автореферат дисертації Арабаджи Михайла В'ячеславовича «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» за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія;
– стаття 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.
- 4. Об'єкти для впровадження:** мінеральні води різного хімічного складу та різної мінералізації (від слабо- до високомінералізованих)
- 5. Термін впровадження:** 2018-2019
- 6. Ефективність впровадження:** Підвищення чутливості аналізу в 2-2,5 рази, а також значне усунення впливу хімічного складу вод на результати визначення міді, цинку, свинцю і кадмію
- 7. Відповідальний за впровадження:** молодший науковий співробітник Українського державного центру стандартизації і контролю якості природних і преформованих засобів інституту Арабаджи М.В. 

„24 ” _____ 2018 р.