

УДК 543.422

А.Н. Захария, А.С. Журавлев, А.Н. Чеботарев, Р.Н. Колпак, А.А. Полищук

**ПРЯМОЕ ЭЛЕКТРОТЕРМИЧЕСКОЕ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИКЕЛЯ В РАСТИТЕЛЬНЫХ ЖИРАХ И МАСЛАХ**

Обоснованы условия прямого ЭТ ААС определения Ni в растительных маслах и жирах с помощью электротермической трубчатой печи с графитовой “втулкой-фильтром”. Предлагаемый атомизатор позволяет устранить неселективное поглощение света, а также приблизительно в 2 раза, по сравнению с техникой испарения со стенки печи, повысить чувствительность ЭТ ААС определения Ni. Нижняя граница определяемых концентраций элемента составляет  $0.025 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  продукта, а величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) не превышает 0.20.

**ВВЕДЕНИЕ.** Известно [1], что предельно-допустимая концентрация никеля в растительных жирах составляет  $0.5 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ . Для его определения в соответствующих материалах современная аналитическая химия предлагает ряд методов, из которых электротермическая атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ЭТ ААС) занимает одно из ведущих мест. Однако при ее использовании приходится принимать во внимание различного рода помехи, обусловленные неселективным поглощением света и влиянием отдельных компонентов анализируемого материала на величину атомного поглощения определяемого элемента, а соответственно этому, и на точность результатов выполняемого анализа. Для устранения или снижения этих помех предлагаются различные способы и приемы: отделение определяемых элементов от мешающих компонентов [2—4], модификация матрицы, например, с помощью нитрата палладия [5] или с гексаметиленаммониевой солью *N,N*-гексаметилендитиокарбамовой кислоты [6], добавление к защитному газу печи кислорода [7], коррекция неатомного поглощения по Зееману [6, 7], а также использование печей изотермических конструкций, в том числе импрегнированных солями вольфрама [5, 6].

Чувствительность пламенного варианта ААС метода определения различных металлов, включая Ni, в жирах и маслах невысока ( $\geq 10 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ ), а самому анализу, как правило, предшествует трудоемкая процедура предварительного мокрого или сухого озоления пробы [8, 9].

В работе [2] в процессе подготовки масел и жиров к ЭТ ААС определению Ni исследована

эффективность различных растворителей: четыреххлористого углерода, толуола и бензина в сочетании с последующей экстракцией Ni(II) в смесь 20 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 20 %  $\text{HNO}_3$ . Показано, что толуол обеспечивает более полное (95.27 %) извлечение Ni, чем бензин (65.82 %) или четыреххлористый углерод (89.94 %).

Согласно рекомендациям стандарта [10] при ЭТ ААС определении Ni в растительных жирах и маслах анализируемые образцы растворяют в предварительно очищенном подсолнечном, так называемом “базовом” масле. Нижняя граница определяемых концентраций элемента в данном случае составляет  $0.25 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ , а точность метода устанавливали по результатам программы соответствующих межлабораторных сличительных испытаний.

Стандарт [11] предполагает предварительное растворение образца исследуемого масла или жира в метилизобутилкетоне (МИБК) с последующим ЭТ ААС анализом полученного анализа. При этом калибровочные растворы готовят на основе металлоорганического стандарта фирмы Conostan. Нижняя граница определяемых концентраций Ni составляет  $0.1 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$ , а величина относительного стандартного отклонения  $S_r \sim 0.30$ .

Тем не менее в ряде случаев возникает производственная необходимость определения в растительных жирах и маслах  $\leq 0.1 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  Ni, что находится за пределами чувствительности указанных выше методик.

В статье [12], посвященной прямому ЭТ ААС определению в топливо-смазочных материалах Pb и Cd, отмечена высокая эффективность графитовой “втулки-фильтра”, однако в аналитической

практике при определении Ni в растительных жирах этот прием практически не используется.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Данная работа посвящена обоснованию условий и установлению аналитических характеристик прямого ЭТ ААС определения  $\geq 0.025 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  Ni в растительных маслах и жирах с помощью электротермической трубчатой печи с графитовой “втулкой-фильтром”.

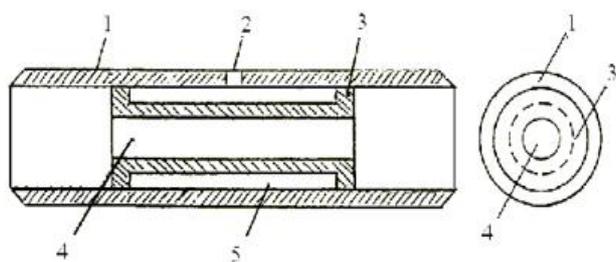


Рис. 1. Общий вид графитовой печи с графитовой “втулкой-фильтром”: 1 — графитовая печь; 2 — дозирующее отверстие; 3 — графитовая “втулка-фильтр”; 4 — аналитическая зона; 5 — дозирочная полость.

Исследования выполняли на ААС спектрофотометре С-115 с комплексом для электротермической атомизации ГРАФИТ-2 с автоматическим дозирующим устройством ПДП-5М. Атомизатором служила электротермическая графитовая трубчатая печь с пиролитическим покрытием из углерода с графитовой “втулкой-фильтром” (рис. 1), общий вид и конструкция которой аналогичны представленным в работе [13]. Источник первичного излучения — спектральная лампа с полым катодом типа ЛТ; аналитическая линия Ni — 232.0 нм; ширина щели монохроматора — 0.2 нм. Компенсацию неатомного поглощения света осуществляли с помощью дейтериевого корректора фона. Во всех случаях регистрировали интегральные значения абсорбционности ( $Q_a$ ) атомов элемента. В качестве исходных пользовались государственным стандартным образцом раствора металла (ГСОРМ), содержащим  $1 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3}$  Ni (производство СКТБ ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса) и металлоорганическим стандартным образцом СО-S21 производства фирмы Conostan (США), содержащим  $300 \text{ мг}\cdot\text{кг}^{-1}$  элемента.

В качестве растворителей образцов анализируемых масел и жиров исследовали: толуол, ксилол, МИБК, гексан и петролейный эфир (все марки х.ч.). При этом руководствовались их допустимостью, токсичностью, а также эффективнос-

тью применения в практике атомного спектрального анализа [2, 10, 11, 14].

Калибровочные растворы Ni на основе его металлорганического соединения готовили последовательным разбавлением гексаном в 2—5 раз стандартного образца Conostan, а водные — разбавлением в 2—10 раз бидистиллированной водой соответствующего ГСОРМ.

Анализируемые растворы (20 мкл) вносили на поверхность печи или графитовой “втулки-фильтра” и программировано нагревали, предварительно оптимизировав параметры атомизатора на стадии озоления при обычно рекомендуемой (табл. 1) для ЭТ ААС определения Ni температуре на стадии атомизации  $\sim 2600 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Т а б л и ц а 1

**Операционные параметры атомизатора Графит-2 с графитовой “втулкой-фильтром” при ЭТ ААС определении Ni в растительных маслах и жирах**

Стадия	$t, \text{ }^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{ramp}}$	$\tau_{\text{hold}}$	Расход Ar, $\text{см}^3\cdot\text{мин}^{-1}$
		с		
Высушивание	80	0	15	20
Испарение раст- ворителя	150	15	0	20
Озоление	900	15	0	20
Озоление	900	0	20	20
Предатомизация	2600	0	2.5	5
Атомизация	2600	0	5.5	5
Охлаждение	40	0	15	30

П р и м е ч а н и я.  $t$  — Температура печи,  $^\circ\text{C}$ ;  $\tau_{\text{ramp}}$  и  $\tau_{\text{hold}}$  — время постепенного и постоянного нагрева, с соответственно.

Установлено, что испарение водных растворов Ni с графитовой “втулки-фильтра” позволяет приблизительно в 2 раза по сравнению с вариантом их испарения со стенки печи увеличить чувствительность ЭТ ААС определения никеля (рис. 2). При этом в обоих случаях влияние температуры печи на стадии озоления до  $900\text{—}1000 \text{ }^\circ\text{C}$  на величину абсорбционности атомов Ni статистически незначимо.

Одновременно с этим оценивали влияние природы перечисленных выше растворителей (рис. 3, а), температуры печи на стадии озоления соответствующих растворов (рис. 3, б), а также массы ана-

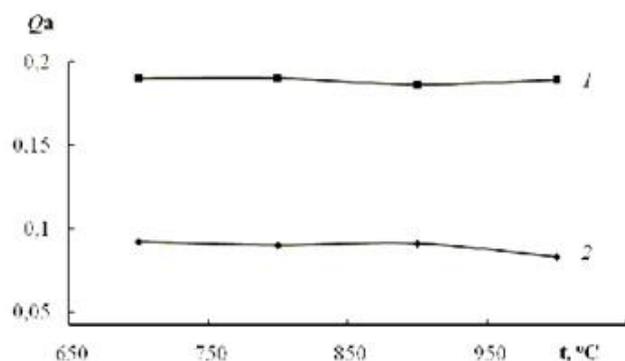


Рис. 2. Влияние температуры печи на стадии озоления ( $t$ , °C) на величину абсорбционности ( $Q_a$ ) атомов Ni при испарении его микроколичеств ( $1 \cdot 10^{-8}$  г) из водных растворов с графитовой "втулки-фильтра" (1) и со стенки печи (2).

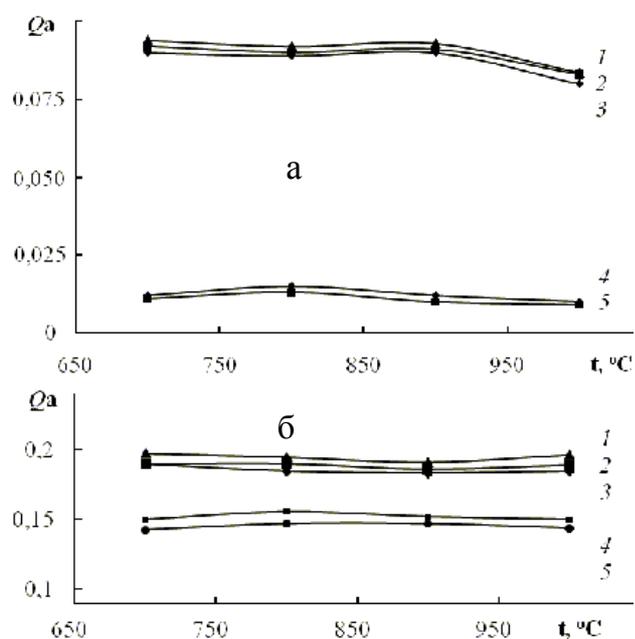


Рис. 3. Влияние температуры печи на стадии озоления ( $t$ , °C) на величину абсорбционности ( $Q_a$ ) атомов Ni при испарении его микроколичеств ( $1 \cdot 10^{-8}$  г) со стенки печи (а) и с графитовой "втулки-фильтра" (б) из растворов гексана (1), МИБК (2), петролейного эфира (3), толуола (4) и ксилола (5).

литической навески исследуемого растительного масла или жира (рис. 4, 5) на результаты ЭТ ААС определения Ni.

Установлено, что в интервале температур печи на стадии озоления 700–1000 °C влияние на величину атомного поглощения Ni природы перечисленных растворителей, за исключением толуола

и ксилола, незначительно, а использование графитовой "втулки-фильтра" позволяет приблизительно в 2 раза повысить чувствительность определения элемента, причем в данном случае до 1000 °C его потери практически отсутствуют.

В связи с тем, что толуол и ксилол обуславливают появление некомпенсируемого неселективного поглощения света и оказывают депрессирующий эффект на величину атомного поглощения Ni (рис. 3), а МИБК и петролейный эфир отличаются высокой летучестью и стоимостью, в дальнейшем при подготовке растительных масел и жиров к анализу пользовались гексаном.

Одновременно с этим рассматривали влияние массы аналитической навески исследуемого

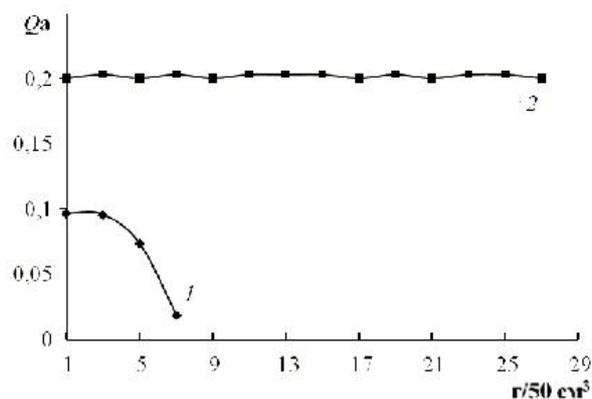


Рис. 4. Влияние содержания растительного масла (жира) в растворе гексана ( $г$  на  $50 \text{ см}^3$ ) на величину абсорбционности ( $Q_a$ ) атомов Ni при испарении его микроколичеств ( $1 \cdot 10^{-8}$  г) со стенки печи (1) и с графитовой "втулки-фильтра" (2).

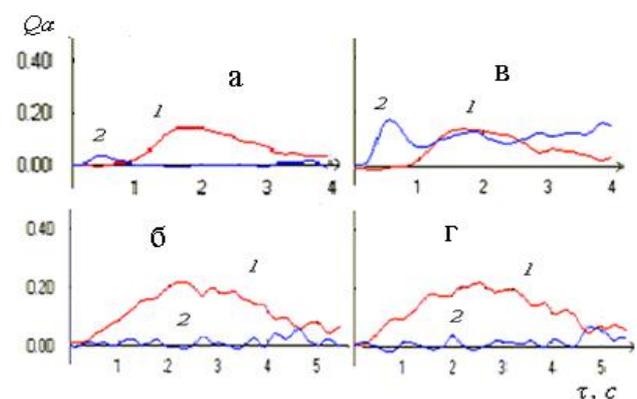


Рис. 5. Профиль атомного (1) и неселективного (2) поглощения света при испарении  $2 \cdot 10^{-9}$  г Ni со стенки печи (а, в) и графитовой "втулки-фильтра" (б, г) из растворов с различным содержанием,  $г$  растительного жира: 2.5 (а), 5 (б, в), 25 (г) в гексане ( $V=50 \text{ см}^3$ ).

материала (в г на 50 см<sup>3</sup> гексана) на величину атомного поглощения Ni при его испарении со стенки печи и с графитовой “втулки-фильтра” (рис. 4).

Видно, что в случае испарения Ni со стенки печи навеска анализируемого образца не должна превышать 2.5—3.0 г на 50 см<sup>3</sup> гексана. Графитовая “втулка-фильтр” позволяет увеличить ее в 5—10 раз, практически полностью устранить неселективное поглощение света и приблизительно в 2 раза повысить чувствительность ЭТ ААС определения никеля в маслах и жирах (рис. 5).

В оптимизированных операционных параметрах (табл. 1) рассматривали основную аналитическую зависимость ЭТ ААС определения Ni, используя в качестве градуировочных растворы, приготовленные в соответствии с рекомендациями стандарта [10] на основе предварительно очищенного подсолнечного масла (рис. 6).

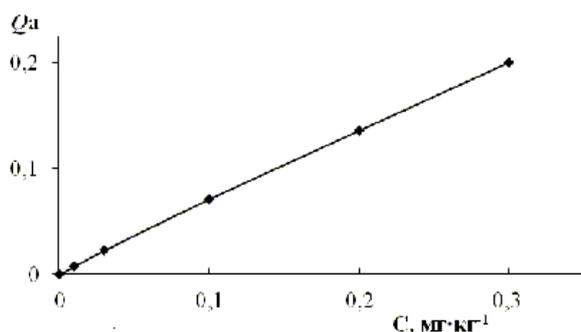


Рис. 6. Основная аналитическая зависимость ЭТ ААС определения Ni (мг·кг<sup>-1</sup>) в растворах растительного масла (жира) с атомизатором — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром” (25 г образца на 50 см<sup>3</sup> гексана).

Установлено, что нижняя граница определяемых концентраций Ni в указанных материалах составляет 0.025 мг·кг<sup>-1</sup>. При этом величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) не превышает 0.2 (рис. 7).

Полученные данные использовали при прямом ЭТ ААС определении Ni в образцах различных растительных масел и жиров (табл. 2).

Навеску исследуемого материала ( $25.000 \pm 0.001$  г) количественно переносили в мерную колбу на 50 см<sup>3</sup>, растворяли в гексане и доводили им конечный объем

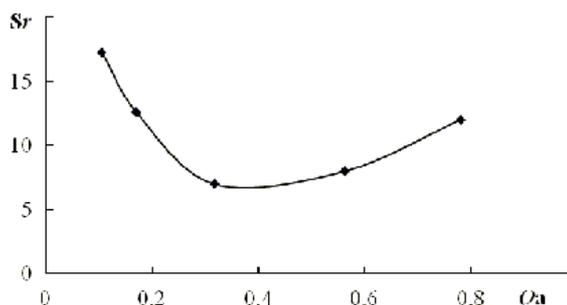


Рис. 7. График зависимости величины относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) от абсорбционности атомов Ni ( $Q_a$ ) в растворах растительного масла (жира) (25 г образца на 50 см<sup>3</sup> гексана) при его ЭТ ААС определении с атомизатором — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром”.

раствора до метки. Как было указано выше, калибровочные растворы Ni готовили, соблюдая рекомендации стандарта [10], на основе очищенного растительного масла с рассчитанными добавками металлорганического стандарта фирмы Conostan.

Точность результатов анализа, выполненного по предлагаемой методике, контролировали, сопоставляя с данными метода American Oil Chemists’ Society (AOCS) [11] и обрабатывали в соответствии с основными правилами математической статистики.

Одно элементопределение занимает не более 10 мин, а время жизни графитовой “втулки-фильтра” составляет 100—120 циклов.

**ВЫВОДЫ.** Таким образом, оптимизированы и обоснованы условия прямого ЭТ ААС определения микроколичеств Ni ( $\geq 0.025$  мг·кг<sup>-1</sup>) в некоторых растительных маслах и жирах с помощью атомизатора — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром”.

Т а б л и ц а 2

Результаты прямого ЭТ ААС определения Ni в некоторых растительных маслах и жирах с атомизатором — электротермической трубчатой печью с графитовой “втулкой-фильтром” ( $n=3$ ;  $P=0.95$ )

Образец	Определено ( $C_{cp} \pm \Delta c$ ) мг·кг <sup>-1</sup>			
	по предлагаемой методике	$S_{r1}$	по методике AOCS [11]	$S_{r2}$
Пальмоядровый стеарин (жир)	$0.27 \pm 0.04$	0.062	$0.25 \pm 0.11$	0.18
Подсолнечное масло	$0.028 \pm 0.009$	0.130	$0.022 \pm 0.015$	0.28
Кукурузное масло	$0.11 \pm 0.02$	0.068	$0.10 \pm 0.05$	0.21

Изучено влияние температуры печи на стадии предварительной термической обработки масел и жиров, природы органических растворителей, используемых в процессе их пробоподготовки (гексана, МИБК, петролейного эфира, толуола и ксилола), а также массы исследуемого образца в конечном объеме раствора (50 см<sup>3</sup> гексана) на атомное и неселективное поглощение света. Отмечены преимущества гексана.

Показано, что использование графитовой “втулки-фильтра” позволяет в 2 раза по сравнению с техникой испарения аналита с поверхности печи повысить чувствительность ЭТ ААС определения Ni в растительных маслах и жирах и практически полностью устранить неселективное поглощение света при исследовании растворов, содержащих до 25 г образца в 50 см<sup>3</sup> гексана.

При ЭТ ААС определении в перечисленных материалах от 0.025 до 0.3 мг·кг<sup>-1</sup> Ni величина относительного стандартного отклонения ( $S_r$ ) не превышает 0.2.

Разработанная методика проста, отличается достаточно высокой чувствительностью и точностью, а время определения Ni в растительных маслах и жирах не превышает 10 мин.

РЕЗЮМЕ. Обґрунтовано умови прямого ЕТ ААС визначення Ni в рослинних оліях та жирах з допомогою електротермічної трубчастої печі з графітовою “втулкою-фільтром”. Запропонована методика дозволяє усунути неселективне поглинання світла, а також приблизно в 2 рази, в порівнянні з технікою випаровування аналіту зі стінки печі, підвищити чутливість ЕТ ААС визначення Ni. Нижня межа визначуваних концентрацій елементу становить 0.025 мг·кг<sup>-1</sup>, а величина відносного стандартного відхилення ( $S_r$ ) не перевищує 0.2.

SUMMARY. This work are devote to optimizing and justification conditions of direct ET AAS determination

Одесский национальный университет  
им. И.И. Мечникова

Ni in vegetable oils and fats using electrothermal graphite tube furnace with "filter-furnace atomizer". The proposed method has allowed to eliminate background signal and ~2 fold compared with technique of evaporation analyte from furnace wall to increase sensitivity of ET AAS determination Ni. The lower limit of determination for Ni by this technique were 0.025 mg·kg<sup>-1</sup> and relative standard deviation ( $S_r$ ) does not exceed 0.2.

1. ДСТУ 4336:2004. Жири переестерифіковані. Загальні технічні умови.
2. Hizbullah Kh., Mohammad F., Imdad U. M., Mumtaz Kh. // Chin. Chem. Soc. -2007. -**54**. -P. 737—741.
3. Farooq A., Kazi T.G., Rubina S., Bhanger M.I. // Grasas y Aceites. -2004. -**55**. -Fasc. 2. -P. 160—168.
4. Price W.J., Roos J.T.H., Clay A.F. // Analyst. -1970. -**95**. -P. 760.
5. Stanislav R., Bozhanov B., Karadjova I. // J. Essential Oil Res. -2008. -**20**. -№ 6. -P. 549—555.
6. Karadjova I., Zachariadis G., Boskoub G., Stratis J. // J. Analyt. Atomic Spectr. -1998. -**13**. -P. 201—204.
7. Nash A.M., Mount T.L., Kwolek W.F. // JAOCS. -1983. -**60**, № 4. -P. 811—814.
8. Sudhir D., Rupali K., Hegde A.G., Sharma R.M. // J. Food Composition and Analysis. -2005. -**18**, № 6. -P. 517—522.
9. ГОСТ 30178-96. Сырье и продукты пищевые. Атомно-абсорбционный метод определения токсичных элементов.
10. ДСТУ ISO 8294:2004. Жири тваринні і рослинні та олії. Визначення вмісту міді, заліза і нікелю. Метод атомної абсорбції з використанням графітової печі.
11. AOCs Ca 18-79. Analysis for Chromium, Copper, Iron, Nickel and Manganese in triglyceride oils by atomic-absorption spectrophotometry using a graphite furnace.
12. Katskov D.A., Marais P.J.J.G., McCrindle R.I. // Spectrochim. Acta. -1996. -**B51**. -P. 1291—1295.
13. Katskov D.A., McCrindle R.I., Schwarzer R., Marais P.J.J.G. // Ibid. -1994. -**B50**. -P. 1543—1555.
14. Кюрегян С.К. Атомный спектральный анализ нефтепродуктов. -М.: Химия., 1985.

Поступила 22.04.2011