

Литература

1. Chowdary K. P. R., Annapurna A. New spectrophotometric method for the estimation of norfloxacin in dosage forms and in dissolution rate studies // *Indian Drugs*.– 1992.– Vol. 29(13).– P. 612–615.
2. Diurdjevic P., Todorovic M., Staukov M., Odovic Y. Spectrophotometric determination of ciprofloxacin in serum using iron (III) ion as chromogenic agent // *Anal. Lett.*– 2000.– № 4.– P. 657–665.
3. Sastry C., Rama-Rao K., Prasad D. Extractive spectrophotometric determination of some fluoroquinolone derivatives in pure and dosage forms // *Talanta*.– 1995.– Vol. 42(3).– P. 311–316.
4. Stankov M., Stankov D., Milizevic Z., Veselinovic D., Djurdjevic P. Fluorimetric and derivative-spectrophotometric determination of norfloxacin // *Spectrosc.-Lett.*– 1993.– Vol. 26(9).– P. 1709–1714.
5. Hernandez-Arteseros J. A., Compano R., Patt M. D. Determination of ciprofloxacin and enrofloxacin in edible animal tissues by terbium – sensitized luminescence // *Analyst*.– 2000.– Vol. 125.– P. 1155–1158.
6. Veiopoulou C. J., Ioannou P. C., Liaidou E. S. Application of terbium sensitized fluorescence for the determination of fluoroquinolone antibiotics perfloxacin, ciprofloxacin, norfloxacin in serum // *J. Pharm. Biomed. Anal.*– 1997.– Vol. 15.– P. 1839–1844.
7. Hormazabal V., Indestad M. Rapid assay for monitoring residues of enrofloxacin in milk and meat tissues by HPLC // *J. Liquid Chromatogr.*– 1994.– Vol. 17, № 17.– P. 3775–3782.
8. Capitan-Vallvey L. T., Al-Barbazawi Osama M. N., Fernandes-Ramos M. D., Avidad R., Ramizer Gonzalez V. Singleuse phosphorimetric sensor for the determination of nalidixic acid in human urine and milk // *Analyst*.– 2000.– Vol. 125, № 11.– P. 2000–2005.
9. Golet E. M., Strehler A., Alder A., Giger W. Determination of fluoroquinolone antibacteriol agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction // *Analytical chemistry*.– 2000.– Vol. 74(21).– P. 5455–5462.
10. Reitord A., Vazquez L., Soursae M. et. al. Fluoroquinolones as sensitizers of lanthanide fluorescence: application to the liquid chromatographic determination of ciprofloxacin using terbium // *Anal. Chim. Acta.*– 1993.– Vol. 290.– P. 215–225.
11. Golet E., Alder A., Hartmann A., Ternes T., Giger W. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents un urban wastewater by solid-phase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection // *Anal. Chim. Acta.*– 2001.– Vol. 3, № 15.– P. 3632–3638.
12. Бельтюкова С. В., Егорова А. В., Теслюк О. И. Использование f-f люминесценции ионов Eu (III) и Tb (III) в анализе лекарственных препаратов // *Укр. хим. журн.*– 2000.– Т. 66, № 9–10.– С. 115–121.

Статья сдана в редколлегию
08.12.2008 г.

УДК 543.47.689

І. Л. Марченко – кандидат хімічних наук, старший викладач кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівельної академії;

О. М. Бакланов – доктор хімічних наук, доцент кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівельної академії, провідний науковий співробітник акредитованої випробувальної лабораторії харчової продукції при Українському науково-дослідному інституті соляної промисловості;

Н. І. Євграфова – кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та охорони праці Донбаської державної машинобудівельної академії

Визначення мікроелементів свинцю, міді та кадмію у розсолах із використанням двочастотної дії ультразвуку

Роботу виконано на кафедрі хімії та охорони праці ДДМА

Розглянуто використання двочастотної дії ультразвуку при визначенні вмісту свинцю, міді та кадмію у розсолах. Показано, що порівняно з використанням одночастотної дії ультразвуку, нова методика має кращі метрологічні характеристики.

Ключові слова: ультразвук, частота, інтенсивність, час дії, розсоли, токсичні елементи.

© Марченко І. Л., Бакланов О. М., Євграфова Н. І., 2008

Марченко И. Л., Бакланов А. Н., Евграфова Н. И. Определение микроэлементов Свинца, Меди и Кадмия в рассолах с использованием двухчастотного действия ультразвука. Рассмотрено использование двухчастотного действия ультразвука при определении содержания свинца, меди и кадмия в рассолах. Показано, что в сравнении с использованием одночастотного действия ультразвука, новая методика имеет лучшие метрологические характеристики.

Ключевые слова: ультразвук, частота, интенсивность, время действия, рассол, токсические элементы.

Marchenko I. L., Baklanov A. N., Evgraphova N. I. Determination of Oligoelements of Lead, Copper and Cadmium Brine-Packed With the Use of Twofrequency Action to the Ultrasound. Studied of the use of twofrequency action to the ultrasound at determination of lead, copper and cadmium in brines. It is rotined that comparatively with the use of traditional action a new method has the best metrology descriptions an ultrasound.

Key words: ultrasound, frequency, intensity, time of action, brines, toxic elements.

Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.

Атомно-абсорбційне визначення токсичних мікроелементів у розсолах, зокрема свинцю, міді та кадмію, є складним аналітичним завданням через незначний вміст та матричні впливи [1]. У зв'язку з цим, для визначення цих мікроелементів використовують екстракційне концентрування метилізо-бутилкетонам із наступним введенням екстракту в полум'я атомно-абсорбційного спектрометра. Однак при цьому коефіцієнт концентрування у процесі екстракції не може бути більшим 10 через значну розчинність метилізобутилкетону у воді [2].

Описано [3] визначення мікроелементів у розсолах, яке включає екстракційне концентрування чотирихлористим вуглецем або хлороформом, реекстракцію соляною кислотою з наступним уведенням реекстракту в полум'я атомно-абсорбційного спектрометра. При цьому можливі втрати мікроелементів, що визначаються, через неповну реекстракцію мікроелементів у водну фазу.

Нами запропоновано методику визначення мікроелементів свинцю, міді та кадмію у розсолах, яка включає їх екстракційне концентрування у вигляді діетилдитіокарбамінатів у чотирихлористий вуглець або хлороформ, введення у екстракт суміші бутилового ефіру оцтової кислоти й ацетону та обробку суміші ультразвуком частотою 34–45 кГц інтенсивністю 4,4–5,0 Вт/см² протягом 1–3 хв і введення її у полум'я атомно-абсорбційного спектрометра. Однак, довготривале використання ультразвуку (УЗ) високої інтенсивності та низької частоти призводить до часткового створення стійкої емульсії, яка містить значну кількість мікроелементів, крім того створена емульсія має частки різного розміру. Таким чином, створюються умови для нерівномірного розподілу у суміші мікроелементів свинцю, міді та кадмію, що у свою чергу призводить до погіршення точності та відтворюваності результатів аналізу [4].

Авторами роботи [5] запропоновано використовувати одночасну дію ультразвуку високої і низької частот для інтенсифікації процесу екстракції бета-каротину із розсолів, що дає змогу у порівнянні з одночастотною дією УЗ виключити можливість створення стійких емульсій і як результат – покращити метрологічні характеристики аналізу.

Нашу роботу присвячено використанню одночасної дії ультразвуку високої і низької частот для інтенсифікації екстракції мікроелементів із розсолів для їх наступного визначення атомно-абсорбційним методом.

Матеріали і методи. Застосовували атомно-абсорбційний спектрометр ААС-3 (Німеччина, фірма Кар Цейс Йена). Лампи з порожнистим катодом Nurva. Високочастотні ультразвукові коливання ініціювали стандартними п'єзоелектричними випромінювачами з робочими частотами УЗ 500 кГц, 1 МГц, 2 МГц і 2,5 МГц типу ЦТС-19, підключеними до лампового генератора типу 24-УЗГИ-К-1,2, що дає змогу змінювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц. Використовували також низькочастотний ультразвуковий диспергатор УЗДН-1М із набором магнітострикційних ультразвукових випромінювачів, що дозволяє змінювати частоти УЗ від 18 до 100 кГц. Досліди проводили у реакторі, що описаний у роботі [6].

Використовували реактиви кваліфікації не нижче ч. д. а. Розчини готували на дистильованій воді.

Методика проведення експерименту. У ділительні лійки місткістю 1500 см³ вносять по 1000 см³ розсолу, приливають по 20 см³ аміачного буферного розчину з рН 9; 10 см³ чотирихлористого вуглецю (або хлороформу), 3 см³ 3%-го розчину діетилдитіокарбамінату натрію; струшують отриману суміш протягом 10 хв. Після поділу шарів зливають органічний шар у хімічний реактор місткістю 25 см³, а водний шар промивають 2 см³ чотирихлористого вуглецю (або хлороформу) і поєднують органічний шар із екстрактом. До об'єданого екстракту доливають 8,4–12,0 см³ суміші бутилового ефіру оцтової кислоти й ацетону, узятих у співвідношенні 1:(0,2–0,5), і обробляють одночасною дією ультразвуку частотою 18–100 кГц, інтенсивністю 0,5–1,0 Вт/см² та ультразвуку частотою 1,0–2,5 МГц інтенсивністю 1,0–1,6 Вт/см² протягом 20–40 с.

Оброблений концентрат розпоршують у полум'я пальника атомно-абсорбційного спектрометра.

Паралельно ті ж проби піддають аналізу на вміст свинцю, міді та кадмію за методикою [4].

Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження. Використання УЗ двох частот для обробки суміші зумовлено більш високою ефективністю двочастотного УЗ у порівнянні з УЗ однієї частоти. Це пояснюється особливостями утворення і схлопування кавітаційних пухирців у процесі двочастотної дії УЗ, при якій переважно (більше 90 %) утворюються малих сферичних кавітаційних пухирців, під час схлопування саме яких й інтенсифікуються ці процеси [4; 5].

Зміна частоти низькочастотного ультразвуку при обробці суміші від 18 до 100 кГц на величину витягу мікроелементів свинцю, міді та кадмію не відбилася (табл. 1). Порівняння результатів, одержаних із використанням високочастотного УЗ частотою 0,9–3,0 МГц показало, що кращі результати були отримані при використанні УЗ частотою 1,0–2,5 МГц (табл. 2). При цьому інтенсивність низькочастотного УЗ має бути 0,5–1,0 Вт/см², а високочастотного – 1,0–1,6 Вт/см² (табл. 3). Час дії УЗ має бути 20–30 с (табл. 4).

Таблиця 1

Вплив частоти низькочастотного УЗ на ступінь витягу мікроелементів

Елемент	Ступінь витягу, %							
	17	18	44	50	60	80	100	110
Свинець	89	99	98	98	97	96	95	90
Мідь	93	99	98	98	98	97	96	92
Кадмій	94	99	99	99	98	97	97	88

Частота високочастотного УЗ – 1,0 МГц, інтенсивність – 1 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного УЗ – 1 Вт/см². Час дії УЗ – 30 с.

Таблиця 2

Вплив частоти високочастотного УЗ на ступінь витягу мікроелементів

Елемент	Ступінь витягу, %							
	0,9 МГц	1 МГц	1,5 МГц	2 МГц	2,5 МГц	3 МГц	4 МГц	5 МГц
Свинець	91	99	98	97	96	89	67	43
Мідь	92	99	99	98	97	90	68	45
Кадмій	90	99	99	98	97	91	73	47

Частота низькочастотного УЗ – 18,0 кГц, інтенсивність – 1 Вт/см². Інтенсивність високочастотного УЗ – 1 Вт/см². Час дії УЗ – 30 с.

Таблиця 3

Вплив інтенсивності ультразвуку на ступінь витягу мікроелементів

Інтенсивність низькочастотного УЗ, Вт/см ²	Ступінь витягу, % при інтенсивності УЗ високої частоти, Вт/см ²					
	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7
Свинець						
0,3	91	92	93	94	95	87
0,5	90	97	97	98	98	88
0,7	91	98	97	97	96	90
1,0	92	99	97	97	96	90
1,1	92	93	93	93	94	93
Мідь						
0,3	93	90	91	92	93	91
0,5	90	98	98	98	97	91
0,7	92	98	98	98	98	93
1,0	90	99	99	99	99	94
1,1	90	95	95	96	96	94
Кадмій						
0,3	94	90	91	92	93	95
0,5	95	99	98	98	98	95
0,7	96	99	98	98	99	96
1,0	96	99	99	99	99	95
1,1	95	96	96	96	97	95

Частота низькочастотного УЗ – 18 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Час дії УЗ – 30 с.

Таблиця 4

Вплив часу дії двочастотного ультразвуку на ступінь витягу мікроелементів

Проба	Ступінь витягу, %					
	Час дії УЗ, с					
	10	15	20	25	30	35
Розсіл Слов'янського родовища	82	95	97	97	97	94
Розчин кухонної солі, рудник № 1 ГПО "Артемсіль"	83	95	97	97	97	93
Розсіл озера Баскунчак	82	96	97	97	97	93
р. Бахмут	84	96	97	98	98	93

Частота низькочастотного УЗ – 44 кГц, частота високочастотного УЗ – 1 МГц. Інтенсивність високочастотного УЗ – 3 Вт/см². Інтенсивність низькочастотного УЗ – 2 Вт/см².

У табл. 5 наведено результати порівняння способу визначення мікроелементів за прототипом та способом, що пропонується.

Таблиця 5

Порівняння способів визначення свинцю, міді та кадмію за прототипом та того, що заявляється

Проба	Введено Pb, Cu, Cd по мкг/л	Знайдено мікроелементів, мкг/л / відносне стандартне відхилення		
		свинець	мідь	кадмій
<i>Методика з одночастотною дією УЗ</i>				
Розсіл Геройського родовища (Україна)	0,0	26,7/0,121	56,0/0,111	4,32/0,118
	10,0	33,7/0,117	58,9/0,112	12,79/0,116
Розсіл оз. Джакси-Клич (Казахстан)	0,0	39,9/0,119	67,3/0,110	8,76/0,115
	10,0	44,8/0,118	69,5/0,113	16,92/0,117
Розсіл оз. Баскунчак (Росія)	0,0	28,7/0,118	43,7/0,111	5,54/0,115
	10,0	34,8/0,118	48,3/0,112	13,94/0,117
<i>Методика, що пропонується</i>				
Розсіл Геройського родовища (Україна)	0,0	28,9/0,083	57,3/0,066	4,56/0,080
	10,0	38,7/0,076	58,9/0,078	13,81/0,083
Розсіл оз. Джакси-Клич (Казахстан)	0,0	43,1/0,078	68,1/0,069	8,99/0,081
	10,0	52,8/0,073	77,5/0,075	18,02/0,082
Розсіл оз. Баскунчак (Росія)	0,0	29,5/0,081	44,5/0,070	5,95/0,079
	10,0	39,3/0,077	53,7/0,078	15,12/0,082

Із табл. 5 випливає, що найбільш точні результати визначення мікроелементів свинцю, міді та кадмію одержано при використанні методики з двочастотною дією УЗ ($S_r = 0,066-0,087$), ніж при використанні методики з одночастотною дією ультразвуку ($S_r = 0,111-0,121$).

Висновки. Отже, нами показано можливість використання двочастотної дії УЗ для інтенсифікації екстракції свинцю, міді та кадмію з розсолів. Розроблено методику аналізу розсолів, яка має кращі метрологічні характеристики, ніж методика з використанням одночастотної дії УЗ.

Методика аналізу розсолу

У ділительні лійки місткістю 1500 см³ вносять по 1000 см³ розсолу, приливають по 20 см³ аміачного буферного розчину з рН 9; 10 см³ чотирихлористого вуглецю (або хлороформу), 3 см³ 3%-го розчину діетилдитіокарбамінату натрію; струшують отриману суміш протягом 10 хв. Після поділу шарів зливають органічний шар у хімічний реактор місткістю 25 см³, а водний шар промивають 2 см³ чотирихлористого вуглецю (або хлороформу) і поєднують органічний шар із екстрактом. До об'єднаного екстракту доливають 10,0 см³ суміші бутилового ефіру оцтової кислоти й ацетону, узятих у співвідношенні 1:(0,2-0,5) і обробляють одночасною дією ультразвуку частотою 22 кГц, інтенсивністю 1,0 Вт/см² та ультразвуку частотою 1,0 МГц, інтенсивністю 1,0 Вт/см² протягом 30 с.

Література

1. Чмиленко Ф. А., Безкровный Г. М., Бакланов А. Н. Анализ поваренной соли и рассолов.– Д.: Изд-во ДГУ, 1994.– 276 с.
2. Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия.– Л.: Химия, 1971.– 296 с.
3. Карякин А. В., Грибовская И. Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод.– М.: Химия, 1987.– 304 с.
4. Чмиленко Ф. О., Безкровна Н. М., Бакланов О. М. А. с. СРСР № 1778685 А1 Спосіб визначення мікроелементів свинцю, міді та кадмію у розсолах, 30.11.1992 р., Бюл. № 44.
5. Бакланов А. Н., Чмиленко Ф. А., Белова Е. А. Ультразвук в анализе и технологии получения бета-каротина кристаллического из маточных рассолов // Вісн. Харків. нац. ун-ту. № 770. Хімія.– 2007.– Вип. 15(38).– С. 47–51.
6. Чмиленко Ф. А., Бакланов А. Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика.– Днепропетровск: Изд-во Днепропетр. ун-та, 2001.– 264 с.

Адреса для листування:
84313, м. Краматорськ, вул. Шкадінова, 72.

Статтю подано до редколегії
15.12.2008 р.