

УДК 543.423

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХЛОРА И БРОМА В ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ С ОРГАНИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ ГАЗОВОЙ ГЕНЕРАЦИИ

Э.А. Вторушина, А.И. Сапрыкин

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Сибирское отделение Российской академии наук,

630090 Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 3

maximandella@mail.ru

Поступила в редакцию 20 мая 2008 г.

Выполнена оптимизация процедуры микроволнового сжигания образцов с органической матрицей в потоке кислорода для последующего определения хлора и брома в органических материалах. Исследовано действие NaOH и карбонатного буфера ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) как поглощающих агентов на степени извлечения хлора и брома в раствор. В зависимости от природы образца оценена максимально допустимая навеска, при которой достигается полное сжигание пробы в потоке кислорода. Разработана методика определения хлора и брома в твердых образцах с органической матрицей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) с применением окислительной газовой генерации.

Ключевые слова: определение хлора и брома, ИСП-АЭС, газовая генерация, образцы с органической матрицей, микроволновое сжигание в потоке кислорода.

Вторушина Элла Александровна - заочный аспирант 4-го года обучения, старший инженер Территориального центра мониторинга, лабораторного контроля, прогнозирования и реагирования на чрезвычайного ситуации государственного учреждения «Центроспас-Югория».

Область научных интересов - пробоподготовка (микроволновое разложение, микроволновое сжигание в потоке кислорода); ИСП-АЭС анализ биологических образцов, пищевых продуктов, растительного материала, геологических объектов и объектов окружающей среды.

Количество опубликованных работ – 29.

Сапрыкин Анатолий Ильич - доктор технических наук, доцент по специальности, заместитель директора института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

Область научных интересов - аналитическая химия высокочистых веществ и функциональных материалов.

Количество опубликованных работ - 127

Известно, что содержание хлора и брома в объектах различного происхождения представляет несомненный интерес как с экологической, так и с медицинской точек зрения. Определение хлора на низких уровнях в полимерных материалах, продукции химических и целлюлозно-бумажных производств необходимо для контроля технологического процесса на разных стадиях и сертификации качества конечного продукта. При попадании в атмосферу органические соединения хлора, переходя по пищевым цепям, накапливаются в живых организмах, вызывая серьезные нарушения репродуктивной и эндокринной систем, способствуют возникновению раковых заболеваний и генетических аномалий, разрушают иммунитет [1, 2]. Содержание брома в лекарственных препаратах, косметических средствах и пищевых продуктах подлежит обязательному контролю в связи с тем, что его накопление в организме приводит к угнетению высшей нервной деятельности, психическим и двигательным расстройствам. Кроме того, бром обладает токсическим воспалительным действием на слизистые оболочки, лимфатические узлы и железы, снижает аккумуляцию йода [1, 2]. Таким образом, проблема определения хлора и брома в объектах различной природы является актуальной задачей современной аналитической химии.

Пробоподготовка образцов со сложной органической матрицей для определения галогенов спектральными методами сопряжена с рядом трудностей. Кислотное разложение таких образцов требует использования минеральных кислот-окислителей, что приводит к существенным потерям хлора и брома в результате образования их летучих соединений – $HHal$ или Hal_2 [3, 4]. По этой причине все большее распространение для определения галогенов в образцах с органической матрицей получают техники сжигания проб в потоке кислорода благодаря эффективному и быстрому (1-5 мин) процессу окисления матрицы образца и минимизации потерь аналита в результате образования стабильных форм Hal - в щелочных растворах, которые используются для поглощения образовавшихся после сжигания летучих соединений хлора и брома. Наиболее распространенными техниками сжигания органических образцов в потоке кислорода в закрытых системах является использование колб, заполненных кислородом [5-7], и кислородных бомб [8]. Однако применение этих техник на практике затруднено в связи с низкой производительностью анализа и значительными погрешностями, обусловленными возможным внесением загрязнений и потерями аналитов в результате процессов адсорбции и десорбции.

Авторами [9] был предложен альтернативный метод пробоподготовки образцов с органической матрицей – микроволновое сжигание проб в потоке кислорода. Данный способ, сочетающий эффективность классических техник сжигания в потоке кислорода и преимущества методов разложения в закрытых системах с использованием энергии микроволнового излучения, позволяет предотвратить потери и загрязнение аналита и достичь полного сжигания образца за несколько секунд при минимальном потреблении реагентов.

Цель настоящего исследования – разработка методики определения хлора и брома в твердых образцах с органической матрицей методом ИСП-АЭС с применением газовой генерации после микроволнового сжигания проб в потоке кислорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Определение галогенов проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Spectro Ciros (Spectro Analytical Instruments, Германия) в сочетании с газо-жидкостным сепаратором как системы для прямого ввода проб в плазму. Схема такого сепаратора опубликована нами ранее [10]. Для разложения образцов использовали микроволновую печь Multiwave 3000 (Anton Paar Company, Австрия), оборудованную системой для сжигания проб в потоке кислорода.

Реактивы. Все применяемые реактивы имели квалификацию не ниже ос.ч. Для приготовления рабочих и градуировочных растворов использовали деионизованную воду Milli-Q (18 MΩ Millipore system). В качестве исходных растворов галогенов для приготовления образцов сравнения применяли стандартные растворы Cl^- (1 мг/мл) и Br^- (1 мг/мл) (Perkin Elmer, США).

Процедура микроволнового сжигания образцов в потоке кислорода. Анализируемые пробы измельчали и прессовали в таблетки. Таблетку помещали на кварцевые подложки с беззольными фильтрами, смоченными 2-3 каплями 6 M раствора NH_4NO_3 , что обеспечивало равномерное воспламенение всей таблетки. Подложки вставляли в кварцевые сосуды типа XQ80, куда предварительно добавляли раствор поглощающего агента. Затем сосуды герметично закрывали, заполняли кислородом под давлением 10 бар и помещали в микроволновую печь. Использовали следующую программу микроволнового сжигания проб в потоке кислорода: (1) 1400 Вт, 2 мин; (2) 0 Вт, 30 мин. Скорость подъема давления составляла 3 бар/сек. Конечный раствор содержал галогены в форме хлорид- и бромид-ионов.

Для выбора поглощающего агента было исследовано влияние едкого натра ($NaOH$) и карбонатного буфера ($NaHCO_3 + Na_2CO_3$) на степени извлечения хлора и брома в раствор после процедуры микроволнового сжигания в потоке кислорода (рис. 1). Видно, что максимальная степень извлечения галогенов достигается при использовании $NaOH$ в концентрации 0,1-0,25 M.



Рис. 1. Степени извлечения хлора и брома в раствор после микроволнового сжигания проб в потоке кислорода в зависимости от поглощающего агента: $NaOH$ (1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,25 и 4 – 0,5 %), 5 – $NaHCO_3 + Na_2CO_3$

В зависимости от природы образца была определена максимально допустимая навеска, при которой достигалось полное сжигание пробы в потоке кислорода. Для фильтровальной бумаги, полимерного материала и сырья для лекарственных препаратов максимально допустимые навески составили 250, 50 и 100 мг, соответственно.

Окислительная газовая генерация хлора и брома. Выбор оптимальных условий газовой генерации галогенов описан нами ранее [10]. Растворы, полученные после микроволнового сжигания проб в потоке кислорода, подкисляли H₂SO₄ до концентрации 6 М. Для газовой генерации галогенов (Hal₂) в качестве окислительного агента использовали 0,1 М раствор KMnO₄. Процесс окисления протекал в реакторе спирального типа по реакции:



Образовавшаяся смесь водного раствора и молекулярных галогенов поступала в газо-жидкостный сепаратор, где происходило отделение хлора и брома потоком аргона от водной фазы, которая сливалась. Таким образом, галогены, первоначально содержащиеся в растворе в форме хлорида и бромиды, поступали в плазму в виде молекулярных хлора и брома. Рабочие параметры источника ИСП приведены в табл. 1.

Таблица 1

Рабочие параметры источника ИСП

Параметр	Значение
Аналитические линии, нм	Cl I 134,724
	Br I 154,065
Мощность, Вт	1450
Распыляющий поток, л/мин	0,4
Вспомогательный поток, л/мин	0,8
Охлаждающий поток, л/мин	14
Скорость подачи пробы, мл/мин	3,3
Скорость подачи KMnO ₄ , мл/мин	0,9

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Межеlementные помехи. Известно [11], что присутствие в растворе карбонат- и гидрокарбонат-ионов, существенно ухудшает фоновую линию эмиссионного спектра в результате образования значительных количеств диоксида углерода при газовой генерации галогенов. При попадании диоксида углерода в плазму образуется молекулярная полоса карбонила (CO). На рис. 2 приведены интенсивности спектральных линий хлора и брома в зависимости от содержания в растворе карбоната натрия. Как видно из рисунка, присутствие карбонат-иона не мешает определению хлора, однако оказывает значительное депрессирующее влияние на аналитический сигнал брома.

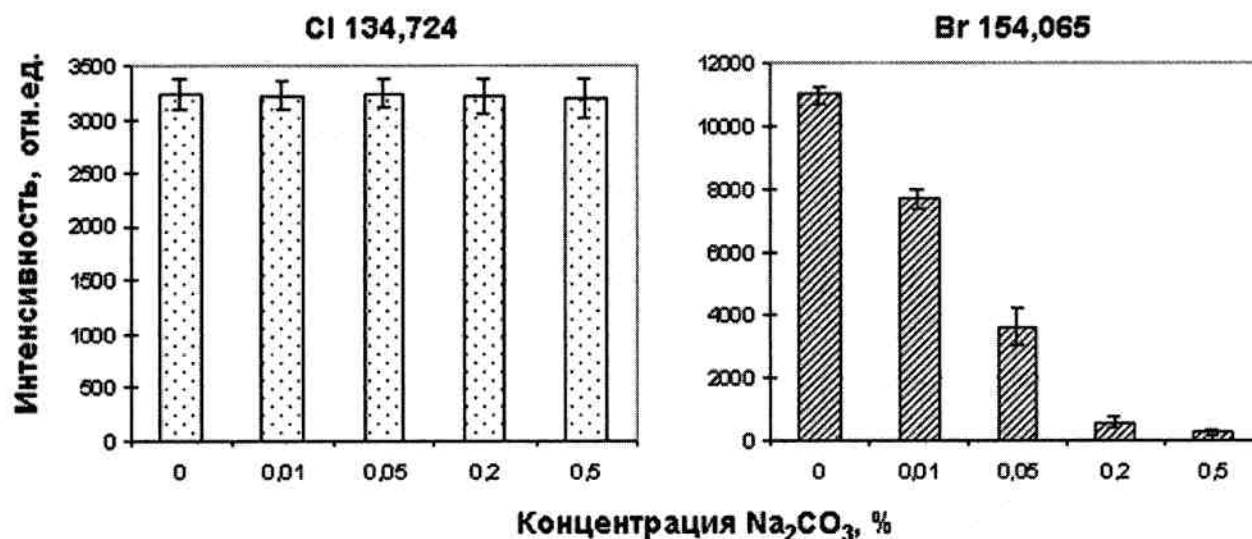


Рис. 2. Зависимость аналитических сигналов галогенов (20 мкг/л) от концентрации карбоната натрия в растворе

При сжигании органических образцов в потоке кислорода в результате поглощения образовавшихся газов раствор пробы может содержать от 0,1 до 0,5 % карбонат-иона в зависимости от состава матрицы. Эффективным способом удаления карбонат-иона из раствора в виде диоксида углерода является барботирование пробы аргоном. На рис. 3 приведен участок спектра с аналитической линией брома и линией карбонила после барботирования аргоном раствора, содержащего 4 мкг/л Br⁻ и 0,5 % CO₃²⁻. Видно, что 15 минут барботирования аргоном достаточно для устранения влияния карбонила.

Зависимость аналитического сигнала брома от концентрации хлора была исследована нами ранее [10]. Показано, что содержание хлора в растворе вплоть до 2 % не оказывает существенного влияния на интенсивность линии Br I 154,065 нм.

Определение хлора и брома в твердых образцах с органической матрицей. Растворы, полученные после сжигания проб в потоке кислорода, готовились к анализу согласно схеме, представленной на рис. 4.

В табл. 2 приведены результаты определения хлора в фильтровальной бумаге методом ИСП-АЭС с применением газовой генерации в сравнении с независимым методом анализа – ионной хроматографией (ИХ). Оценку правильности проводили путем сопоставления расчетных и табличных значений коэффициента Стьюдента t . Экспериментальное значение $t_{\text{экс}}$ определяли по формуле [12]:

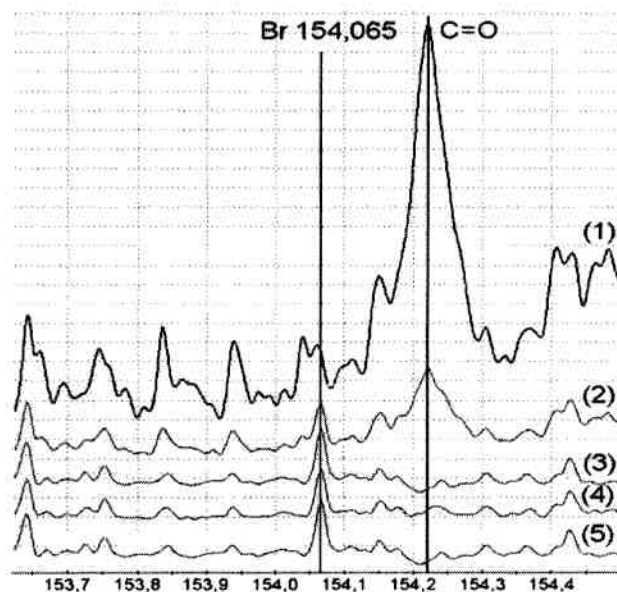


Рис. 3. Участок спектра с аналитической линией брома и линией карбонила при барботировании аргоном, мин: 1 – 5.0, 2 – 10.0, 3 – 15.0, 4 – 20. 5 – 4 мкг/л Br⁻ / 0 % CO₃²⁻



Рис. 4. Схема подготовки проб к анализу после процедуры микроволнового сжигания в потоке кислорода

$$t_{\text{экс}} = \frac{|C_{\text{сп1}} - C_{\text{сп2}}| \cdot \sqrt{n_1 \cdot n_2}}{S_0 \cdot \sqrt{n_1 + n_2}},$$

$$S_0^2 = \frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2},$$

где S_1 и S_2 – дисперсии для двух результатов, n_1 и n_2 – соответствующее число параллельных. Как видно из таблицы, табличное значение коэффициента Стьюдента $t_{\text{табл}}$ всегда больше $t_{\text{экс}}$, т.е. расхождение между средними незначимо, что демонстрирует отсутствие значимой систематической погрешности.

Таблица 2

Результаты определения хлора в фильтровальной бумаге, мкг/г ($P = 0,95$; $n_1 = n_2 = 5$; $t_{\text{табл}} = 2,78$)

Проба	ИСП-АЭС		ИХ		$t_{\text{экс}}$
	$C_{\text{сп}}$	S	$C_{\text{сп}}$	S	
1-1	107	4	110	5	1,05
1-2	113	3	121	8	2,09
1-3	107	5	111	6	1,15
2-1	37	1	41	4	2,17
2-2	8,4	0,4	< 10	-	-
2-3	46	2	51	4	2,50
C_{min}^*	0,5		10		-

Примечание: * - предел обнаружения хлора в фильтровальной бумаге, рассчитанный по 3 σ -критерию.

В табл. 3 приведены результаты определения хлора в образцах полимерного материала. Контроль содержания хлорид-иона в данных образцах необходим для оценки качества конечной продукции при производстве пластиковой тары для пищевых продуктов. В табл. 4 приведены результаты анализа сырья для лекарственных препаратов на содержание брома, уровень которого в них строго лимитирован. Для проверки правильности определения хлора и брома применяли способ «введено-найдено». Как видно из таблиц 3 и 4, полученные значения хорошо согласуются между собой.

Таблица 3

Результаты определения хлора в образцах полимерного материала ($n = 5$), мкг/г

Образец	Содержание в образце	Введено	Найдено
№ 1	11,8 ± 0,8	15,0	27,8 ± 1,3
№ 2	10,2 ± 0,8		24,5 ± 1,2
№ 3	12,1 ± 0,9		26,9 ± 1,2
№ 4	6,2 ± 0,7	5,0	11,9 ± 0,9
№ 5	3,1 ± 0,7		8,7 ± 0,7
№ 6	3,3 ± 0,8		8,7 ± 0,7
C_{min}^*	1,9		
ПДК (СГ)**	5		

Примечание: * - предел обнаружения хлора в полимерном материале, рассчитанный по 3 σ -критерию; ** - предельно допустимая концентрация хлорид-иона в данном виде полимерного материала

Таблица 4

Результаты определения брома в образцах сырья для лекарственных препаратов ($n = 5$), мкг/г

Образец	Содержание в образце	Введено	Найдено
№ 1	11,1 ± 0,6	10,0	22,1 ± 1,8
№ 2	8,3 ± 0,8		17,8 ± 1,3
№ 3	15,9 ± 1,1		26,3 ± 1,8
№ 4	6,0 ± 1,1		17,0 ± 1,3
№ 5	28,8 ± 1,7		37,2 ± 1,8
C_{min}^*	1,8		

ПДК (Br)**

10

Примечание: * - предел обнаружения брома в сырье для лекарственных препаратов, рассчитанный по 3 σ -критерию; ** - предельно допустимая концентрация бромид-иона в данном виде сырья

ВЫВОДЫ

Разработана методика определения хлора и брома в твердых образцах с органической матрицей методом ИСП-АЭС с применением окислительной газовой генерации после микроволнового сжигания проб в потоке кислорода. Пределы обнаружения хлора в фильтровальной бумаге и полимерном материале составили 0,5 и 1,9 мкг/г, соответственно; предел обнаружения брома в сырье для лекарственных препаратов – 1,8 мкг/г. Правильность методики подтверждена результатами независимого метода анализа и способом «введено-найдено».

Авторы выражают благодарность заведующему лаборатории ультрамикрэлементного анализа института аналитической химии и радиохимии технологического университета г. Граца (Австрия), профессору Гюнтеру Кнаппу (Guenther Knapp) за организацию и неоценимую помощь в проведении исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авцын А.П. Микроэлементозы человека / А.П. Авцын, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова. М.: Медицина, 1991. 296 с.
2. Ноздрихина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. 312 с.
3. Gelinas Y. Determination of total iodine in nutritional and biological samples by ICP-MS following their combustion within oxygen stream / Y. Gelinas, A. Krushevska, R.M. Barnes // *Anal. Chem.* 1998. V. 70, № 5. P. 1021-1025.
4. Narda F.D. Improved microwave digestion procedure for inductively coupled plasma mass spectrometry determinations of inorganic bromide residues in foodstuffs fumigated with methyl bromide / F.D. Narda, R. Toniolo, G. Bontempelli // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 436. P. 245-252.
5. Hilp M. Optimization of iodine determination according to Schoniger // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 360. P. 184-191.
6. Putschew A. Differentiation of the halogen content of peat samples using ion chromatography after combustion / A. Putschew, F. Keppler, M. Jekel // *Anal. Bioanal. Chem.* 2003. V. 375. P. 781-785.
7. Knapp G. Iodine determination in biological materials. Options for sample preparation and final determination / G. Knapp, B. Maichin, P. Fecher, S. Hasse, P. Schramel // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1998. V. 362. P. 508-513.
8. Souza G.B. Oxygen bomb combustion of biological samples for inductively coupled plasma optical emission spectrometry / G.B. Souza, E.N.V.M. Carrilho, C.V. Oliveira, A.R.A. Nogueira, J.A. Nobrega // *Spectrochim. Acta. Part B.* 2002. V. 57. P. 2195-2201.
9. Flores E.M.M. Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination / E.M.M. Flores, J.S. Barin, J.N.G. Paniz, J.A. Medeiros, G. Knapp // *Anal. Chem.* 2004. V. 76, № 13. P. 3525-3529.
10. Вторушина Э.А. Оптимизация условий окислительной газовой генерации для определения хлора, брома и йода в водных растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / Э.А. Вторушина, А.И. Сапрыкин, Г. Кнапп // *Ж. аналит. химии.* 2008. Т. 63, № 7. С. 705-710.
11. Nakahara T. Analyte volatilization procedure for the determination of low concentrations of chlorine by atmospheric-pressure helium microwave-induced plasma atomic emission spectrometry / T. Nakahara, T. Nishida // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1998. V. 53B. P. 1209-1220.
12. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994. 268 с.

Determination of chlorine and bromine in solid samples with organic matrix by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using vapor generation

E.A. Vtorushina, A.I. Saprykin

Optimization of microwave oxygen combustion procedure of organic samples is done to determine chlorine and bromine. Influence of NaOH and carbonate buffer as absorption agents on halogen recoveries is investigated. ICP-AES technique for chlorine and bromine determination using vapor generation in solid samples with organic matrix is developed.