

ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ЗАЛІЗА ТА МАРГАНЦЮ В ЛІКУВАЛЬНО-ПРОФІЛАКТИЧНИХ СОЛЬОВИХ СУМІШАХ АТОМНО-АБСОРБЦІЙНИМ ТА АТОМНО-ЕМІСІЙНИМ З ІНДУКТИВНО-ЗВ'ЯЗАНОЮ ПЛАЗМОЮ МЕТОДАМИ

Результати

Необхідність визначення марганцю та заліза у лікувально-сольових сумішах в першу чергу продиктовано їхньою біологічною роллю в організмі людини. Залізо є складовою гемоглобіну, що відповідає за транспорт кисню по організму, входить до складу ферментів (каталази та пероксидази) та деяких інших білків-накопичувачів та транспортників заліза. Марганець - впливає на кровотворення, мінеральний обмін, ріст, розмноження. Іони марганцю стабілізують структуру нуклеїнових кислот. Марганець захищає стінки артерій, роблячи їх стійкими до утворення атеросклеротичних бляшок. Він є життєво важливим для функціонування мозку, утворення шкірного пігменту, входить до складу білків та ферментів, володіє антиоксидантною активністю.

Однак, при занадто великій кількості, марганець та залізо роблять шкоду організму: марганець викликає судинні порушення та пригнічує центральну нервову систему, а залізо при великій кількості негативно впливає на печінку та підшлункову залозу.

Задача роботи: розробка методик визначення заліза та марганцю в аналізованих зразках, які будуть відповідати стандартам «зеленої хімії».

На даний момент використовують сучасні методи визначення аналітів в багатокомпонентних зразках: атомно-абсорбційну спектрометрію, атомно-емісійну спектрометрію з індуктивно-зв'язаною плазмою, рентгено-флуоресцентний метод, хроматографію.

Для пробопідготовки зразків застосовують наступні способи: ультразвукову, автоклавну, мікрохвильову.

Мета роботи – розробити методику атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення заліза та марганцю в сольових сумішах з поліпшеними метрологічними характеристиками.

У роботі використано:

1. атомно-абсорбційний спектрометр іСЕ 3500 (полум'яний варіант, лампи з порожнистими катодами, полум'я ацетилен-повітря, довжина хвилі, нм: Fe – 248,3 нм; умови вимірювань: C₂H₂-повітря, збіднене, 1л/хв C₂H₂; Mn – 279,5 нм; умови вимірювання: C₂H₂-повітря, збіднене, 1л/хв C₂H₂).
2. атомно-емісійний спектрометр з індуктивно-зв'язаною плазмою іCAP 6300 Duo «Thermo Scientific» (США); параметри визначення заліза та марганцю: швидкість плазмоутворюючого потоку аргону 12 л/хв, потужність плазми 1350 Вт; швидкість допоміжного потоку аргону 1,5 л/хв; режим спостереження плазми – аксіальний; потік аргону у розпливачі – 0,55 л/хв; час інтеграції сигналу 20 с, 5 паралельних вимірювань; довжина хвилі, нм: для Fe – 259,940; для Mn – 257,610. Електронні ваги лабораторні ОНАУС РА 64(65/0,001); ультразвукова баня (Codyson) PS 20 жекеп; стандартні зразки водних розчинів заліза та марганцю виробництва Фізико-хімічного інституту ім. А. В. Богатського (м. Одеса); ацетилацетон, ацетилацетонати заліза та марганцю (атестовані як стандартні зразки складу ряду підприємств України). Вихідна концентрація розчинів іонів металів для приготування градувальних розчинів – 0,1 г/л, Тритон X-100, C₁₄H₂₂O(C₂H₄O)_n, n = 9-10, Mг=631 г/моль, ККМ = 2,9×10⁴ моль/л.
3. Зразки лікувально-профілактичних сумішей приготувані на кафедрі хімічної метрології ХНУ імені В.Н. Каразіна та запатентовані в наступній редакції «Сольова суміш для хворих на гіпертензію», «Сольова суміш з пониженим вмістом натрію хлориду «Козацька», «Сольова суміш з пониженим вмістом натрію хлориду «Укропна», «Спосіб отримання антигіпертензивної сольової суміші із заспокійливою дією», «Антигіпертензивна сольова фітосуміш для поліпшення статевих функцій у чоловіків», «Кухонна сіль зі зниженим вмістом хлориду натрію для людей похилого віку».
4. Градувальні розчини готували із неорганічних розчинів іонів металів та з розчинів ацетилацетонатів аналітів. Будували залежність аналітичних сигналів від їх концентрації.
5. Проведено дослідження впливу концентрації Тритон X-100 (w = 4; 5; 6 %) на величину аналітичного сигналу визначуваних аналітів. Розраховано чутливість (S) атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю, яка визначається кутом нахилу лінійної частини градувального графіку:

$$S = tg\alpha = \frac{dA}{dC}$$

6. Першу серію градувальних розчинів готували з розчинів стандартних зразків складу, виготовлених в Фізико-хімічному інституті імені А.В. Богатського (м. Одеса), розчинів заліза та марганцю з вихідною концентрацією 0,1 г/л.

Другу серію градувальних розчинів готували з використанням ацетилацетонатів заліза та марганцю з добавками неіоногенної поверхнево-активної речовини з масовою концентрацією w = 4; 5; 6 % (відповідно).

- Підвищення чутливості (ΔS) визначали за формулою: $\Delta S = \frac{tg\alpha_2}{tg\alpha_1}$
- Додаючи Тритон X-100, зменшується густина, поверхневий натяг аналізованого розчину та збільшується дисперсність аерозолі, що призводить до повної атомізації.
- Отже, нам вдалося підвищити чутливість визначення марганцю в 1,7 рази, а заліза – в 1,5 рази. Найбільша чутливість аналітичного сигналу досягається при концентрації пар Тритон X-100 (w = 4 %).
- Використовуючи ацетилацетонати металів, як стандартні зразки складу, наблизили хімічний склад градувальних розчинів до аналізованих зразків, що дало можливість підвищити прецизійність та точність вимірювань.

Висновки

1. Розроблено методику атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення заліза та марганцю в лікувально-сольових сумішах з поліпшеними метрологічними характеристиками.
2. Використовуючи Тритон X-100, підвищили чутливість визначення марганцю в 1,7 рази, а заліза в 1,5 рази та понизили межі виявлення аналітів.
3. Ультразвуковою обробкою аналізованих зразків досягли повноти вилучення аналітів та гомогенності розчинів.
4. Використовуючи ацетилацетонати металів, наблизили хімічний склад градувальних розчинів до аналізованих зразків, що дало можливість підвищити прецизійність та точність вимірювань.

Автори висловлюють щиру подяку МОН України за грант № 012U113886.

Проведено вибір часу обробки УЗ аналізованих розчинів зразків лікувально-сольових сумішей при атомно-абсорбційному визначенні аналітів. Доведено, що найбільший аналітичний сигнал досягається при обробці аналізованих зразків УЗ протягом 20 хв.

Розроблено методику атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення заліза та марганцю в лікувально-сольових сумішах з використанням ультразвукової обробки, водних розчинів Тритон X-100 та нових стандартних зразків складу.

Методика, за метрологічними характеристиками, має суттєві переваги над існуючими.

Результати атомно-абсорбційного та атомно-емісійного з індуктивно-зв'язаною плазмою визначення аналітів у лікувально-сольових сумішах наведено в табл.

Результати визначення вмісту заліза та марганцю у шести сольових сумішах методами ААС та АЕС ІЗП (n=5, P= 0,95)

атомно-абсорбційним методом				
№ суміші	C(Mn), мг/кг	S _r	C(Fe), мг/кг	S _r
1	5,23 ± 0,06	0,01	52,6 ± 0,6	0,01
2	4,75 ± 0,06	0,01	70,7 ± 0,9	0,01
3	4,76 ± 0,12	0,02	46,2 ± 1,1	0,02
4	27,7 ± 0,3	0,01	88,4 ± 1,1	0,01
5	52,8 ± 1,3	0,02	104,2 ± 1,3	0,01
6	23,2 ± 0,3	0,01	74,9 ± 0,9	0,01
атомно-емісійним з індуктивно-зв'язаною плазмою методом				
№ суміші	C(Mn), мг/кг	S _r	C(Fe), мг/кг	S _r
1	5,12 ± 0,13	0,02	52,3 ± 1,3	0,02
2	4,68 ± 0,11	0,02	71,1 ± 1,8	0,02
3	4,85 ± 0,06	0,01	46,3 ± 0,6	0,01
4	28,0 ± 0,7	0,02	88,1 ± 2,2	0,02
5	52,7 ± 0,7	0,01	104,6 ± 1,3	0,01
6	23,4 ± 0,6	0,02	74,6 ± 1,8	0,02

Співставлено результати визначення заліза та марганцю, отриманих двома незалежними методами. Проведено співставлення результатів – за критеріями Фішера та Стьюдента. Спочатку проводиться аналіз зразку обома методами n-разів, розраховується середнє значення та стандартне відхилення. Далі порівнюються дисперсії результатів аналізу, з використанням F-критерію (Фішера).

За критеріями Фішера та Стьюдента результати ААС та АЕС-ІЗП узгоджуються між собою, так як розраховане значення не перевищує табличне значення при (f₁=4, f₂=4, P=0,95). Показано, що дисперсії однорідні, а розкид не суттєвий та оправданий випадковим розкидом. Оцінено систематичну похибку атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю шляхом варіювання маси наважки зразків.

Отримані результати атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю шляхом варіювання маси наважки зразку показали, що систематична похибка незначна.

Перевірено правильність результатів атомно-абсорбційного визначення заліза та марганцю методом стандартних добавок. Стандартні добавки введено у вигляді ацетилацетонатів металів. Показано, що систематична похибка атомно-абсорбційного визначення не значна (табл.).

Перевірка правильності результатів атомно-абсорбційного визначення марганцю та заліза в сольових сумішах методом стандартних добавок (n=5, P= 0,95)

№	Вміст Mn, мг/кг	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг	S _r
1	5,23 ± 0,06	5,00	10,18 ± 0,13	0,01
2	4,75 ± 0,06	4,00	8,66 ± 0,11	0,01
3	4,76 ± 0,12	4,00	8,70 ± 0,21	0,02
4	27,7 ± 0,3	27,0	54,4 ± 0,7	0,01
5	52,8 ± 1,3	52,0	104,6 ± 1,3	0,01
6	23,2 ± 0,3	23,0	46,1 ± 1,1	0,02
№	Вміст Fe, мг/кг	Введено, мг/кг	Знайдено, мг/кг	S _r
1	52,6 ± 0,6	52,0	104,5 ± 1,3	0,01
2	70,7 ± 0,9	70,0	140,6 ± 1,3	0,02
3	46,2 ± 1,1	46,0	92,0 ± 2,3	0,02
4	88,4 ± 1,1	88,0	176,2 ± 2,2	0,01
5	104,2 ± 1,3	104,0	207,9 ± 2,6	0,01
6	74,9 ± 0,9	74,0	148,7 ± 1,8	0,01