

**Kormosh Zholt, Zubenia Natalia, Fedosov Sergiy. Ion-Selective Electrodes with a Film Membrane on the Based Tetraiodobismutate and Tetraiodostibiata for Determination of N,N',N''-Triphenylguanidiniy.** Studied of potentiometric response of ion-selective electrodes based on  $SbI_4^-$  and  $BiI_4^-$  respect to N,N',N''-triphenylguanidine chloride. Optimized structure of polymer membranes for receiving the best chemical and analytical characteristics of ISE. The developed sensors were used to determine derivatives guanidine by potentiometric titration and direct potentiometry.

**Key words:** Potentiometri, Ion-Selective Electrodes, N,N',N''-triphenylguanidinium.

Східноєвропейський національний університет  
імені Лесі Українки

Стаття надійшла до редколегії  
10.03.2013 р.

УДК 543.423.5

**Олена Бєлова  
Олександр Бакланов  
Лариса Бакланова  
Ольга Каліненко**

### **Ультразвук у визначенні вмісту хрому в друкарських фарбах та газетах**

Розглянуто використання ультразвуку при визначенні вмісту хрому у друкарських фарбах та газетах. Показано, що, порівняно зі стандартною, нова методика має кращі метрологічні характеристики.

**Ключові слова:** ультразвук, частота, інтенсивність, час дії, друкарські фарби, газети.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** Понад тридцять років при виготовленні друкарських фарб не використовують солей свинцю, хрому та інших токсичних елементів як основну речовину [6; 7; 13]. Чорну друкарську фарбу для газет виготовляють із сажі та друкарської оліфи [7]. Причому сажу отримують спалюванням нафтових продуктів, які містять домішки сполук свинцю, ртуті, миш'яку, хрому та інших токсичних елементів [2–6]. Для отримання друкарської оліфи використовують суміш конопляної та льняної олії, смоляного мила, смоли і терпену, де також є домішки токсичних елементів [5; 6; 8; 9; 13]. Хром також може потрапляти до поліграфічної продукції через хромування деталей поліграфічного устаткування [8; 9].

Стандартна процедура для визначення хрому в поліграфічній продукції згідно із СанПін 1-123-4240-2006 складається з висушування та подрібнення продукції до пилоподібного стану з подальшою сухою мінералізацією протягом 3–5 год [7]. З отриманого мінералізату хром екстрагують розчином дифенілкарбазону у хлороформі і визначають вміст хрому спектрофотометричним методом. Ця методика відрізняється трудомісткістю, низькою експресністю, процес аналізу триває близько 4,5–5,0 год. Причому понад 90 % часу займає суха мінералізація [8; 13]. Відносне стандартне відхилення отриманих результатів аналізу при цьому становить  $S > 0,12$  [8; 13]. Нинішні методики аналізу друкарських фарб та поліграфічної продукції на вміст токсичних елементів не відповідають сучасним вимогам безпеки контролю якості продукції масового вживання за показниками експресності та достовірності [5; 9].

Відома методика визначення токсичних елементів у харчових продуктах із використанням не повної сухої мінералізації – карбонізації та прямого введення водної суспензії карбонізату до електро-термічного атомізатору атомно-абсорбційного спектрометра. Для забезпечення стабільності суспензії використовували ультразвук (УЗ). Відносне стандартне відхилення отриманих результатів аналізу становить  $S < 0,10$ , час аналізу однієї проби не перевищує 40 хв [3].

**Мета і завдання статті.** Цю роботу присвячено дослідженню використання УЗ для отримання суспензії карбонізату друкарських фарб і газет та електротермічного атомно-абсорбційного визначення в отриманому карбонізаті хрому.

**Матеріали та методи.** Ультразвукову обробку розчинів здійснювали за допомогою модернізованого УЗ диспергатора УЗДН-1М, що дає змогу змінювати частоти УЗ від 18 до 47 кГц із регулюванням інтенсивності від 0,05 до 25 Вт/см<sup>2</sup> [2; 14].

Під час роботи використовували трубчасті магнітострикційні випромінювачі, у які встановлювали пробірку з досліджуванним розчином. Використовували атомно-абсорбційний спектрометр ААС-3 з електротермічним атомізатором ЕА-3 (Німеччина), графітові кювети з піролітичним покриттям, лампи з порожнистим катодом типу «Магва» і мікропіпетки виробництва Німеччини.

Як захисний газ використовували гелій «о. с. ч.» або аргон «о. с. ч.». Розмір часток суспензії визначали з використанням скануючого мікроскопа СМ-12, що давало змогу вимірювати розмір часток суспензії величиною від 10 до 250 мкм із похибкою 40 %.

**Методика визначення хрому в газетах та друкарських фарбах.** Три наважки друкарської фарби 1,00 г або газети (попередньо висушеної до постійної маси при температурі 100 °С і подрібненої до пилоподібного стану) поміщали в тиглі кварцові місткістю 10 см<sup>3</sup>. Проби обережно обвуглювали на електроплитці, при цьому до проби попередньо додавали 0,5 см<sup>3</sup> розчину магнію азотнокислого (10 г/см<sup>3</sup>). Проби поміщали в муфельну піч, попередньо прогріту до 200 °С, і поступово підвищували температуру до 300 °С. Час перебування в печі 5 хв – для проб газет і 20 хв – для проб друкарських фарб. Твердий залишок, отриманий після карбонізації, зважували й розтирали в агатовій ступці до тонкодисперсного стану. Наважку порошку 0,050 г поміщали в мірну пробірку, місткістю 5 см<sup>3</sup> і доливали 1–2 см<sup>3</sup> бідистильованої води та 1–2 см<sup>3</sup> розчину ХМ (0,01 г/дм<sup>3</sup> розчин Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). Пробірку закривали кришкою із просіченим мікроотвором. На систему впливали УЗ частотою від 18 до 40 кГц, інтенсивністю від 3–5 Вт/см<sup>2</sup> і діяли упродовж однієї хвилини. 20 мкл отриманої суспензії вводили в електротермічний атомізатор і визначали вміст хрому за температурно-часовою програмою (табл. 1).

Таблиця 1

Температурно-часовий режим роботи електротермічного атомізатора ЕА-3 атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3

Стадія аналізу	T, °C	Витримка при цій температурі, с	Швидкість підйому температури, °C/с	Витрата гелію, см <sup>3</sup> /хв
Карбонізація газет				
Висушування	100	25	10	150
Піроліз	950; 1200**	40	100	150
Атомізація*	2400	4	2500	0
Очищення	2700	3	1000	280
Карбонізація друкарських фарб				
Висушування	105	25	10	150
Піроліз	900; 1100**	40	70	150
Атомізація*	2400	4	2500	0
Очищення	2700	3	1000	280

Примітка. \* Режим «газ-стоп». \*\* При використанні модифікатора матриці – нітрату паладію.

Ті самі проби паралельно аналізували за стандартними методиками з використанням сухої мінералізації [1; 12].

Вивчаючи вплив модифікатора матриці на величину аналітичного сигналу, використовували величину  $\Delta A = (A_o A_{хол}) / A_o$ , де  $A_o$  – величина аналітичного сигналу хрому у воді;  $\Delta A$  – збільшення аналітичного сигналу елемента в цьому об'єкті порівняно з водним розчином [1; 12].

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** При випаровуванні металів із карбонізованого матеріалу в графітову піч надходить разом з елементом, що його визначають, і велика кількість органічної речовини, при деструкції якої виділяється значна кількість газоподібних речовин, переважно СО і СО<sub>2</sub> [1; 4; 10], які можуть викликати неселективне поглинання. Оцінка рівня неселективного поглинання за методикою, яку розробили автори роботи [1] (просвічування карбонізованого матеріалу дейтерієвою лампою), показала, що величина неселективного поглинання залежить від температури піролізу, при цьому основна частина продуктів деструкції карбонізованого матеріалу майже повністю видаляється при температурі 1000–1200 °С. Отже, підвищення температури піролізу до максимально припустимого рівня (при якому не спостерігається втрат хрому) буде сприяти зменшенню величини неселективного поглинання й поліпшен-

ню метрологічних характеристик результатів аналізу. Низький рівень неселективного поглинання (в інтервалі поглинання при довжинах хвиль 200–350 нм не перевищував 0,1 одиниці оптичної щільності) дає змогу виділити аналітичний сигнал із використанням дейтерієвого коректора фону.

Розмір часток суспензії і її концентрація впливали на величину відносного стандартного відхилення визначення хрому (Sr). Мінімальна величина Sr спостерігалася при зменшенні розміру часток суспензії  $\leq 10$  мкм (табл. 2), при цьому найкращі результати були отримані при використанні для стабілізації суспензії й зменшення розміру її часток впливу УЗ частотою 18–40 кГц, інтенсивністю 3–5 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1 хв. Саме такі параметри впливу УЗ забезпечували одержання стійкої дрібнодисперсної суспензії з розміром часток близько 10 мкм. При цьому основна маса часток суспензії (понад 80 %) мала розміри часток від 10 до 12 мкм. Слід зазначити, що збільшення частоти УЗ понад 40 кГц призводило до злипання часток і погіршення метрологічних характеристик результатів аналізу. До аналогічних результатів призводило і зменшення інтенсивності УЗ до менш ніж 3 Вт/см<sup>2</sup>. Поліпшення метрологічних характеристик результатів аналізу при зменшенні розміру часток, імовірно, зумовлене більшою повнотою й кращими умовами випару дрібнодисперсних часток суспензії. Вплив густоти суспензії на метрологічні характеристики результатів аналізу наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

**Вплив розміру часток суспензії карбонізованого зразка на величину відносного стандартного відхилення при визначенні хрому у друкарських фарбах та газетах**

Розмір* часток суспензії, мкм	Відносне стандартне відхилення, Sr (n = 6)			
	Хром (фарба виробництва України)		Хром (фарба виробництва Франції)	
	газета	фарба	газета	фарба
200	0,29	0,32	0,27	0,28
150	0,24	0,25	0,23	0,24
50	0,21	0,23	0,19	0,22
20	0,14	0,15	0,13	0,14
$\leq 10^{**}$	0,08	0,10	0,08	0,09

*Примітки.* \* Представлені розміри близько 90 % часток суспензії з похибкою визначення близько 40 %. Вміст хрому у вихідних пробах: газет – 0,32 мг/кг (використовувалася фарба «Лотус» (Франція) і 0,90 (використовувалася фарба «НТ» (Україна). Вміст хрому у вихідних друкарських фарбах – 0,43 мг/кг (фарба «Лотус» (Франція) і 1,12 мг/кг (фарба «НТ» (Україна).

\*\* Отримано з використанням ультразвуку. Концентрація суспензії – 2,5 мг/мл.

При збільшенні концентрації суспензії понад 3,0 мг/мл метрологічні характеристики результатів аналізу погіршувалися (табл. 3). Це можна пояснити збільшенням величини неселективного поглинання в результаті збільшення кількості органічної матриці.

Таблиця 3

**Вплив концентрації суспензії на величину відносного стандартного відхилення**

Концентрація суспензії, мг/мл	Відносне стандартне відхилення, Sr (n = 6; p = 0,95)			
	Хром (фарба виробництва України)		Хром (фарба виробництва Франції)	
	газета	фарба	газета	фарба
5,0	0,18	0,19	0,19	0,20
4,0	0,14	0,15	0,14	0,15
3,0	0,11	0,12	0,10	0,12
2,5	0,08	0,10	0,08	0,09
2,0	0,08	0,10	0,08	0,09
1,5	0,08	0,09	0,09	0,09
1,0	0,08	0,10	0,09	0,09

*Примітка.* Суспензії готували впливом УЗ частотою 22 кГц, інтенсивністю 1 Вт/см<sup>2</sup> протягом 1 хв. У кожний зразок суспензії вводили по 0,10 мкг/см<sup>3</sup> хрому. Розмір часток суспензії  $\leq 10$  мкм.

Слід відзначити значний вплив органічного складника матриці карбонізованого зразка на атомізацію хрому. На поверхні печі в результаті деструкції карбонізованого зразка утворюється активний

вуглець, який може слугувати платформою й перешкоджати дифузії елементів у середину печі, а також брати участь у процесах відновлення елементів, перешкоджаючи їх втратам на ранніх стадіях нагрівання, унаслідок леткості деяких молекулярних сполук [10].

При визначенні хрому у вигляді суспензії карбонізованого зразка можливе підвищення температури піролізу від 900 до 1200 °С порівняно з визначенням їх у вигляді азотнокислих розчинів (матриця – 0,10 М розчин HNO<sub>3</sub>) (табл. 4). Аналітичні сигнали хрому в присутності карбонізованої матриці були більші й зрушені в ділянку високих температур, порівняно з визначенням їх в азотнокислих розчинах (табл. 4). До аналогічного ефекту приводило введення до водної матриці таких же кількостей сажистого вуглецю.

Таблиця 4

**Вплив різних модифікаторів матриці на величину максимально припустимої температури озолення й збільшення величини аналітичного сигналу при визначенні хрому в карбонізатах газет та поліграфічної фарби**

Модифікатор матриці	T <sub>пірол.</sub> , °C		ΔA <sup>**</sup>	
	фарба	газета	фарба	газета
*	900	950	1,00	1,00
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	950	460	1,26	1,25
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	950	420	1,25	1,27
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1000	370	1,12	1,11
Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	1200	1,74	1,77
NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> +Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	1200	1,75	1,75
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	980	1000	1,75	1,76
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1100	1200	1,75	1,77

Примітка. \* Без модифікатора матриці.

\*\* Збільшення аналітичного сигналу порівняно з визначенням в 0,1 М розчині азотної кислоти.

Основними факторами, що визначають ефективність використання хімічних модифікаторів матриці (ХМ), є термічна стабілізація аналіта на стадії піролізу й переведення різноманітних форм аналіта в сполуки одного типу [10]. Як випливає із результатів дослідів, поданих у таблиці 4, найбільш ефективним з однокомпонентних ХМ є нітрат паладію. Причому останній забезпечує підвищення температури піролізу при визначенні хрому до 1200 °С. Застосування змішаних модифікаторів матриці значної переваги не дає, що пояснюється присутністю в пробі органічних речовин, при деструкції яких утворюється значна кількість водню й сажистого вуглецю, які сприяють видаленню на стадії піролізу хлоридів у вигляді легколетких HCl і SCl і відновленню сполук хрому, завдяки високій каталітичній активності паладію, до металу, які утворюють тверді розчини з металевим паладієм [4; 10]. Як випливає із таблиці 4, при введенні великих кількостей азотної кислоти (до 2 моль/л) величина максимально допустимих температур піролізу й збільшення аналітичного сигналу були такими ж, як і для ХМ азотної кислоти. Останнє пояснюється тим, що в присутності великих кількостей кислот-окиснювачів (понад 2 моль/л) утруднюється перехід паладію в металевий стан [10].

Отже, у результаті проведених досліджень встановлено можливість застосування техніки карбонізації й уведення проб у вигляді суспензії в електротермічний атомізатор атомно-абсорбційного спектрометра для визначення хрому в друкарських фарбах та газетах. При цьому час аналізу газет і друкарських фарб порівняно з використанням сухої мінералізації скоротився в 4–10 разів. Установлено, що використання ультразвуку для стабілізації суспензії сприяє поліпшенню метрологічних характеристик результатів аналізу.

Отже, у результаті дослідження встановлено можливість застосування техніки карбонізації і ультразвуку при визначенні загального хрому в друкарських фарбах та газетах. Розроблено методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення хрому в друкарських фарбах та газетах. Правильність методики перевірено методом добавок, а також аналізом тих самих проб стандартним спектрофотометричним методом після сухої мінералізації (табл. 5) [1; 12].

Таблиця 5

## Результати визначення хрому в друкарських фарбах та газетах з використанням карботермії

Проба	Введено, мг/кг	Запропонована методика		Стандартна методика [12]	
		X, мг/кг	S <sub>r</sub>	X, мг/кг	S <sub>r</sub>
Газета «Вперед», м. Артемівськ Донецької обл.	0	1,12	0,087	1,10	0,121
	2,0	2,17	0,082	2,87	0,122
Газета «События», м. Артемівськ Донецької обл.	0	0,74	0,087	0,70	0,121
	0,20	0,90	0,083	0,85	0,122
Друкарська фарба серії «НТ» виробництва України	0	1,63	0,080	1,54	0,119
	1,0	1,65	0,081	2,31	0,119
Друкарська фарба «Лотос» виробництва Франції	0	0,84	0,085	0,80	0,120
	0,20	1,02	0,081	0,91	0,122

Кількість дослідів n = 6.

*Джерела та література*

1. Алемасова А. С. Высокотемпературные процессы превращения комплексобразователей и комплексов металлов в атомно-абсорбционном анализе / А. С. Алемасова. – Донецк : Изд-во ДонГУ, 1997. – 297 с.
2. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів : монографія / О. М. Бакланов, А. П. Авдєєнко, Ф. О. Чмиленко, Л. В. Бакланова. – Краматорськ : ДДМА, 2011. – 284 с.
3. Бакланов А. Н. Анализ пищевых продуктов с применением техники карбонизации и ультразвука / А. Н. Бакланов, Ю. В. Бохан, Ф. А. Чмиленко // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 5. – С. 489–493.
4. Бакланов А. Н. Электротермическое атомно-абсорбционное определение хрома (III и VI) в поваренной соли, хлориде натрия и рассолах / А. Н. Бакланов, Ф. А. Чмиленко // Вопр. химии и химтехнологии. – 2001. – № 1. – С. 26–33.
5. Березин Б. И. Материаловедение полиграфического производства / Б. И. Березин. – М. : Книга, 2009. – 259 с.
6. Коломнин П. Н. Краткие сведения по типографскому делу / П. Н. Коломнин. – М. : Изд-во «Студия Артемия Лебедева», 2008. – 712 с.
7. Методичні вказівки до токсикологічної оцінки друкарських фарб та газет СанПін 1838–2006 / за ред. В. А. Петренко. – К. : Вид-во мед. л-ри, 2006. – 34 с.
8. Наумов В. А. Начала полиграфического материаловедения / В. А. Наумов. – М. : Печатник, 2002. – 121 с.
9. Наумов В. А. Полиграфическое материаловедение / В. А. Наумов. – М. : Печатник, 2011. – 320 с.
10. Применение модификаторов матрицы в сложных объектах методом электротермической атомно-абсорбционной спектрометрии / Н. Ф. Бейзель, Ф. И. Дааман, Г. Р. Фукс-Поль, И. Г. Юделевич // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, № 8. – С. 1254–1279.
11. Санитарно-гигиенические правила и нормы СанПин 41-123-4240-86. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 75 с.
12. Чмиленко Ф. А. Атомно-абсорбционное определение гострируемых примесей металлов в винах с использованием ультразвука / Ф. А. Чмиленко, Л. В. Бакланова // Журн. аналит. химии. – 1997. – Т. 52, № 11. – С. 1206–1212.
13. Эддред Н. Р. Типографские краски / Н. Р. Эддред. – М. : ПРИНТ-МЕДИА центр, 2009. – 432 с.
14. Analysis of Regression Models of Maximal Absorption on High-Porosity Absorbents without Ultrasound Application / Dragan Milenkovic, Predrag Dasic, Valentin Nedeff, Emilian Mosnegutu // Revista de chimie (Bucuresti). – 2009. – Vol. 60, № 7. – P. 706–710.

**Белова Елена, Бакланов Алескандр, Бакланова Лариса, Калинин Ольга. Ультразвук в определении содержания хрома в типографских красках и газетах.** Рассмотрено использование ультразвука при определении содержания хрома в типографских красках и газетах. Показано, что, по сравнению со стандартной, новая методика имеет лучшие метрологические характеристики.

**Ключевые слова:** ультразвук, частота, интенсивность, время действия, типографская краска, газеты.

**Belova Olena, Baklanov Olexandr, Baklanova Larisa, Kalinenko Olga. Ultrasound in Determining Chromium in Inks and Papers.** Considered the use of ultrasound in determining the content of chromium in inks and papers. It is shown that compared to a standard new method has better metrological characteristics.

**Key words:** Ultrasound, Frequency, Intensity, Duration, Ink, Paper.

Українська інженерно-педагогічна академія, м. Харків  
Харківський національний університет  
імені В. Н. Каразіна

Стаття надійшла до редколегії  
20.06.2013 г.