

## Direct Electrothermal Atomic Absorption Determination of Pb (II) in Dairy Products with Graphite "Filter Furnace" Atomizer

M. V. Arabadzhyy<sup>†,‡</sup>, I. A. Kirtoka<sup>‡</sup>, V. V. Menchuk<sup>‡</sup>, O. M. Zhukovetska<sup>‡</sup>, D. V. Snigur<sup>\*\*</sup>

<sup>†</sup> State Non-profit Enterprise «Ukrainian Research Institute of Rehabilitation and Balneology of the Ministry of Health of Ukraine», 6, Dziewiecki Lane, Odesa, 65014, Ukraine;

<sup>‡</sup> Odesa I. I. Mechnikov National University, 2, Vsevoloda Zmienka str., Odesa, 65082, Ukraine;

\*e-mail: snigur@onu.edu.ua

Received: November 08, 2025; Accepted: July 20, 2026

DOI: 10.17721/moca.2026.32-32

*In the current study, the conditions for electrothermal atomic absorption determination of Pb(II) with a graphite "filter-furnace" atomizer (GFF) in the presence of a "universal" chemical modifier – a mixture of palladium and magnesium nitrates (Pd-Mg CM) have been studied and optimized. It has been shown that the use of GFF with Pd-Mg CM allows the temperature at the ashing stage to be raised to 900 °C, and at the atomization stage to 2100 °C, which contributes to more efficient mineralization of the analyzed samples and also leads to an increase in the sensitivity of Pb determination by approximately 1.5 times compared to the technique of evaporation from the furnace wall. A method for direct electrothermal atomic absorption determination of Pb(II) has been developed. The calibration graph is linear in the concentration range of 0.005-0.1 mg/dm<sup>3</sup>, and the limits of detection and quantification are 0.0008 and 0.0028 mg/dm<sup>3</sup>, respectively. The proposed method is in good agreement with the results obtained using the standard method, which indicates its suitability for the determination of Pb(II) in dairy products, and the relative standard deviation does not exceed 6.4%.*

**Keywords:** Lead(II), direct determination, electrothermal atomic absorption spectrophotometry, graphite «filter-furnace», chemical modifier

## Пряме електротермічне атомно-абсорбційне визначення Pb(II) в молочних продуктах з атомізатором графітова "втулка-фільтр"

М.В. Арабаджі<sup>†,‡</sup>, І.А. Кіртока<sup>‡</sup>, В.В. Менчук<sup>‡</sup>, О.М. Жуковецька<sup>‡</sup>, Д.В. Снігур<sup>\*\*</sup>

<sup>†</sup> Державне некомерційне товариство «Український науково-дослідний інститут реабілітації та курортології Міністерства охорони здоров'я України», пров. Джевецького, 6, Одеса, 65014, Україна;

<sup>‡</sup> Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, вул. Всеволода Змієнка, 2, Одеса, 65082, Україна;

\*e-mail: snigur@onu.edu.ua

Надійшла: 08 листопада 2026 р.; Прийнята: 20 липня 2026 р.

DOI: 10.17721/moca.2026.32-32

*Вивчено й оптимізовано умови електротермічного атомно-абсорбційного визначення Pb(II) з атомізатором графітова «втулка-фільтр» (ГВФ) у присутності «універсального» хімічного модифікатора – суміші нітратів паладію та магнію (Pd-Mg ХМ). Показано, що використання ГВФ з Pd-Mg ХМ дає змогу підняти температуру на стадії озолення до 900 °C, а на стадії атомізації до 2100 °C, що сприяє ефективнішій мінералізації аналізованих зразків, а також приводить до підвищення чутливості визначення Pb приблизно у 1,5 раза порівняно з технікою випаровування зі стінки печі. Розроблено методику прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Pb(II). Градувальний графік лінійний в інтервалі концентрацій 0,005–0,1 мг/дм<sup>3</sup>, а межі виявлення та визначення відповідно дорівнюють 0,0008 та 0,0028 мг/дм<sup>3</sup>. Результати, одержані з використанням запропонованої методики, добре узгоджуються з результатами, отриманими за стандартним методом, що свідчить про її придатність для визначення Pb(II) в молочних продуктах, а відносне стандартне відхилення не перевищує 6,4 %.*

**Keywords:** Плюмбум(II), пряме визначення, електротермічна атомно-абсорбційна спектrophотометрія, графітова «втулка-фільтр», хімічний модифікатор

## Вступ

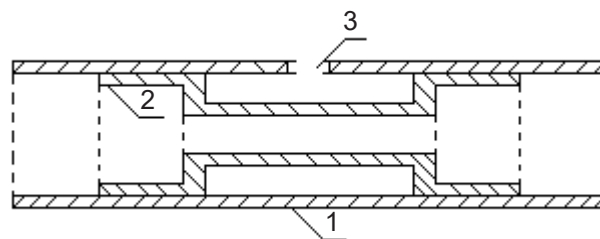
Плюмбум – хімічний елемент головної підгрупи 14 групи 6 періоду періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва, атомний номер 82, твердий метал сріблясто-білого кольору з синюватим відливом. У неорганічних сполуках виявляє ступені окиснення +2 та +4, а також може існувати у формі металоорганічних сполук різної будови. Плюмбум і його сполуки широко застосовують в оборонній промисловості, будівельній галузі, як компонент сплавів, у виробництві акумуляторів, напівпровідників, авіаційного палива та пігментів [1]. Токсичність сполук плюмбуму вимагає контролю його вмісту в об'єктах навколишнього середовища та продуктах харчування, зокрема і в молоці та молочних продуктах, які є важливою частиною раціону людини [2]. Серед методів визначення Pb(II) варто відмітити мас-спектроскопію з індуктивно-зв'язаною плазмою [3, 4], електротермічну атомно-абсорбційну спектrophотометрію (ЕТ ААС) [5–7], методи атомної флуоресценції та вольтамперометрію [8]. Найбільш вживаним методом визначення Pb(II) в молочних продуктах є електротермічна атомно-абсорбційна спектrophотометрія [5–7]. Однак, незалежно від методів визначення, необхідна попередня пробопідготовка зразків (сухе, мокре, автоклавне і мікрохвильове розкладання) [3–9], ці методи є трудомісткими та суттєво подовжують тривалість виконання відповідних вимірювань.

Прямий аналіз молочних продуктів дозволяє уникнути зазначених процедур і тому має практичне значення. Метод прямого ЕТ ААС аналізу відрізняється простотою і досить високою чутливістю, але вимагає прийняття до уваги різного роду перешкод, які викликані неселективним поглинанням світла від макрокомпонентів досліджуваних молочних продуктів, а отже впливають на достовірність результатів. Для усунення зазначених перешкод або зниження впливу в аналітичній практиці ЕТ ААС пропонуються різні засоби і прийоми [10, 11], зокрема і пристрої з розділеними зонами випаровування й атомізації, включаючи атомізатор графітову «втулку-фільтр» [12, 13], та використання «універсального» хімічного модифікатора (ХМ) – суміші нітратів паладію та магнію (Pd-Mg ХМ) [14]. Ефективність ГВФ відмічено в роботах Д. Кацкова, особливо при ЕТ ААС визначенні легколетких елементів у матеріалах із високим вмістом органічних речовин [15, 16]. Проте донині вона не отримала широкого практичного використання, що пояснюється її недостатньою вивченістю.

Метою цієї роботи є оптимізація умов прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Pb(II) в молочних продуктах за допомогою атомізатора ГВФ у присутності Pd-Mg ХМ.

## Експериментальна частина

Інтегральні величини атомного поглинання Pb вимірювали з використанням атомно-абсорбційного спектrophотометра Сатурн-3 з електротермічним атомізатором Графіт-2. Аналізовані розчини (20 мкл) і розчин хімічного модифікатора (20 мкл), дозували на поверхню ГВФ, розміщеної у графітовій трубчастій печі (рис. 1) за допомогою автоматичного дозувального пристрою. Як захисний газ використовували аргон (99,993%). Неселективне поглинання світла реєстрували дейтерієвим коректором фону (лампа ДДС-30). Джерелом первинного випромінювання слугувала спектральна лампа з порожнистим катодом типу ЛТ-2. Вимірювання атомного поглинання проводили для довжини хвилі 283,3 нм, ширини щілини монохроматора – 0,2 нм і сталої часу – 0,6 с.



**Рис. 1.** Графітова трубчаста піч (1) з ГВФ (2) й отвором для дозування проби (3)

Серію робочих розчинів, що містять від 0,005 до 0,1 мг/дм<sup>3</sup> Pb(II) готували послідовним розведенням у 5–10 разів дистильованою водою вихідного стандартного розчину з концентрацією 100 мг/дм<sup>3</sup>. Для приготування останнього використовували державний стандартний зразок розчину металу (ДСЗРМ) виробництва ДП «СКТБ ФХІ ім. О. В. Богатського НАН України», що містить 1,0 мг/см<sup>3</sup> Pb (СЗ РМ 151-2023). Всі розчини підкислювали нітратною кислотою до концентрації 0,1 об.%. Для поліпшення змочування поверхні ГВФ аналізованими розчинами до них додавали водний розчин нейногенної поверхнево-активної речовини Triton X-100 до концентрації 0,02 об.%. Як «універсальний» хімічний модифікатор використовували суміш нітратів паладію та магнію з концентрацією Pd – 0,5 мг/см<sup>3</sup> і Mg – 0,3 мг/см<sup>3</sup> [14].

У процесі вивчення впливу основних компонентів молочних продуктів на результати ЕТ ААС визначення Pb готували розчини, що містять їхні основні компоненти: NaCl, CaHPO<sub>4</sub> від 0,2 до 1,0 г/дм<sup>3</sup>; білок (альбумін), молочний жир (зневоднений молочний жир марки «premium grade» виробництва Royal Friesland Campina N.V.) та лактозу від 1,0 до 5,0 г/дм<sup>3</sup>. Всі використовувані реактиви мали кваліфікації не гірше ніж «х.ч.».

Розкладання зразків проводили відповідно до стандарту EN 14083:2003 з використанням

мікрохвильової системи Milestone ETHOS UP. Для цього наважку досліджуваного зразка масою 0,5 г поміщали в тefлоновий автоклав, додавали 8,0 мл 65%  $\text{HNO}_3$  та 1,0 мл 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Розкладання здійснювали за потужності 1200 Вт і тиску 800 psi, поступово підвищуючи температуру до 200 °C протягом 25 хв, відтак підтримували її сталою ще 15 хв. Після охолодження до кімнатної температури надлишковий тиск з автоклава повільно скидали, а отриманий розчин доводили бідистильованою водою до об'єму 25,0 мл.

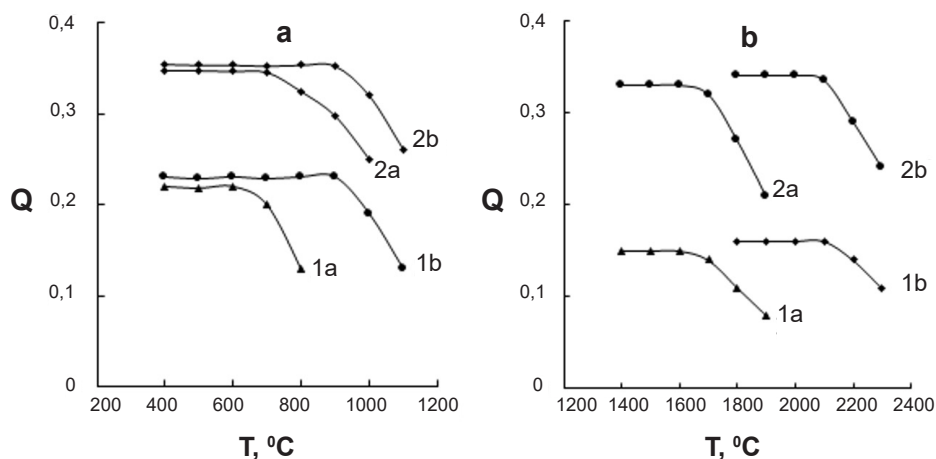
## Результати та обговорення

Оптимізація операційних параметрів нагрівання атомізатора «Графіт-2» при ЕТ ААС визначенні Pb(II) з ГВФ. У процесі оптимізації операційних параметрів атомізатора «Графіт-2» розглядали вплив температури печі на стадії озолення й атомізації (рис. 2) на величину абсорбційності атомів Pb при його випаровуванні безпосередньо з поверхні графітової печі та ГВФ як за відсутності, так і в присутності Pd-Mg XM.

З рис. 2 видно, що в разі випаровування мікрокілностей Pb з поверхні печі при температурі

на стадії озолення вище 600°C спостерігаються його втрати, що ускладнює його визначення в молочних продуктах, через їхню недостатню ефективну мінералізацію. Використання атомізатора ГВФ із Pd-Mg XM дає змогу довести температуру на стадії озолення до 900 °C, що сприяє ефективнішій мінералізації аналізованих зразків, а також збільшити температуру на стадії атомізації до 2100 °C, що веде до підвищення чутливості ЕТ ААС визначення Pb приблизно у 1,5 раза порівняно з технікою випаровування зі стінки печі. В оптимізованих операційних параметрах роботи атомізатора «Графіт-2» нагрівання печі здійснювали у 6 стадій: висушування, озолення (плавне нагрівання), озолення (постійне нагрівання), передатомізація, атомізація та очищення (табл. 1).

Градувальний графік для ЕТ ААС визначення Pb(II) лінійний ( $R^2 = 0,999$ ) в інтервалі концентрацій 0,005–0,1 мг/дм<sup>3</sup> і описується рівнянням  $Q = 8,8892 \cdot C_{\text{Pb}} - 0,0166$ . Межі виявлення ( $3\sigma$ ) та визначення ( $10\sigma$ ) відповідно дорівнюють 0,0008 та 0,0028 мг/дм<sup>3</sup>.



**Рис. 2.** Вплив температури графітової печі ( $T$ , °C) на стадіях озолення (I) та атомізації (II) на величину інтегральної абсорбційності ( $Q$ ) 0,025 мг/дм<sup>3</sup> Плюмбуму при його випаровуванні зі стінки печі (1) та ГВФ (2) без (а) і в присутності (б) Pd-Mg XM.

**Таблиця 1.** Операційні параметри атомізатора «Графіт-2» під час визначення Плюмбуму.

| Стадія                         | Температура печі, °C | Швидкість нагрівання, °C/c | Тривалість нагрівання, с | Витрата аргону, л/год |
|--------------------------------|----------------------|----------------------------|--------------------------|-----------------------|
| Висушування                    | 120                  | 15                         | 25                       | 20                    |
| Озолення, поступове нагрівання | 900                  | 100                        | 25                       | 20                    |
| Озолення, постійне нагрівання  | 900                  | 0                          | 25                       | 20                    |
| Передатомізація                | 900                  | 0                          | 3                        | 0                     |
| Атомізація                     | 2100                 | 400                        | 5                        | 0                     |
| Очищення                       | 2300                 | 400                        | 2                        | 30                    |

Вплив основних компонентів молочних продуктів на величину інтегральної абсорбційності атомів Pb. Відомо, що молоко та продукти на його основі є багатокомпонентними біологічними рідинами, що містять натрій, калій, кальцій, магній, хлориди, фосфати, вуглеводи, білки та жири [17]. У зв'язку із цим, в оптимізованих умовах (табл. 1) розглядали їхній внесок у формування аналітичного сигналу атомів Pb, який оцінювали за відносною величиною абсорбційності ( $Q/Q_0$ ) атомів Pb під час його ЕТ ААС визначення у присутності (Q) та за відсутності ( $Q_0$ ) відповідного компонента (табл. 2).

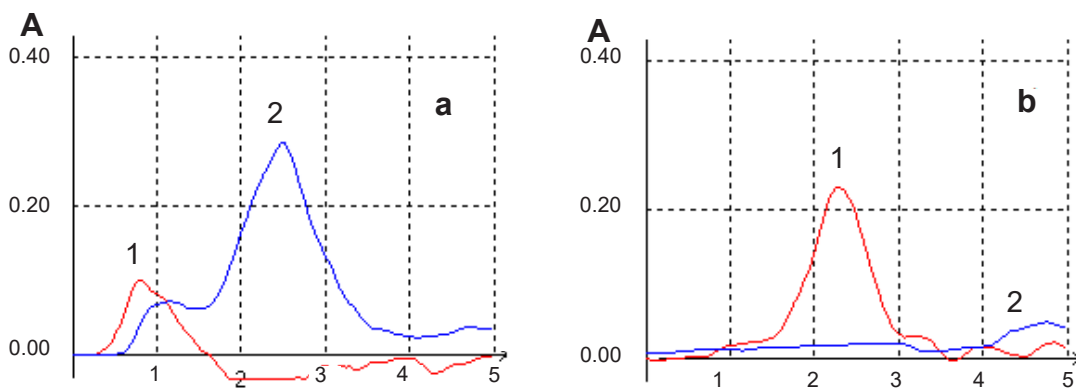
**Таблиця 2.** Вплив основних компонентів молочних продуктів на відносну величину абсорбційності ( $Q/Q_0$ ) атомів Pb при його ЕТ ААС визначенні з ГВФ у присутності та за відсутності Pd-Mg ХМ.

| Компонент           | C, г/<br>дм <sup>3</sup> | Pb   | $Q/Q_0$<br>Pb + Pd-Mg ХМ |
|---------------------|--------------------------|------|--------------------------|
| NaCl                | 0                        | 1,0  | 1,0                      |
|                     | 0,2                      | 0,93 | 1,0                      |
|                     | 0,5                      | 0,69 | 0,97                     |
|                     | 1,0                      | 0,42 | 0,98                     |
| CaHPO <sub>4</sub>  | 0                        | 1,0  | 1,0                      |
|                     | 0,2                      | 0,99 | 1,0                      |
|                     | 0,5                      | 0,97 | 0,99                     |
|                     | 1,0                      | 0,98 | 1,0                      |
| Лактоза             | 0                        | 1,0  | 1,0                      |
|                     | 1,0                      | 0,98 | 1,0                      |
|                     | 2,0                      | 0,77 | 0,99                     |
|                     | 5,0                      | 0,54 | 0,99                     |
| Білок<br>(альбумін) | 0                        | 1,0  | 1,0                      |
|                     | 1,0                      | 0,90 | 0,98                     |
|                     | 2,0                      | 0,81 | 1,0                      |
|                     | 5,0                      | 0,52 | 0,98                     |
| Молочний<br>жир     | 0                        | 1,0  | 1,0                      |
|                     | 1,0                      | 0,95 | 0,99                     |
|                     | 2,0                      | 0,83 | 1,0                      |
|                     | 5,0                      | 0,48 | 0,97                     |

З табл.2 видно, що наявність мінеральних і органічних компонентів при випаровуванні розчину Pb із поверхні ГВФ за відсутності Pd-Mg ХМ значно впливає на величину абсорбційності та суттєво ускладнює ЕТ ААС визначення металу. Випаровування Pb у присутності Pd-Mg ХМ дає змогу практично повністю усунути вплив до 1,0 г/дм<sup>3</sup> NaCl, 5,0 г/л білка (альбуміну), молочного жиру та лактози. У процесі визначення Pb в присутності CaHPO<sub>4</sub> не спостерігається значущого впливу на абсорбційність його атомів, оскільки гідрофосфати також виступають як хімічні модифікатори при визначенні легколетких елементів, зокрема Pb, в молоці [18].

В оптимізованих умовах (табл.1) вивчали профілі атомного і неселективного поглинання світла (рис.3) та виконували аналіз зразків молока, кефіру, вершків і йогурту (табл.3). Перед проведенням випробувань досліджувані зразки попередньо розбавляли в 2–5 разів бідистильованою водою та додавали розчин Triton X-100 до концентрації 0,02 об.%. Для поліпшення змочування поверхні ГВФ. Результати вимірювань порівнювали з даними, отриманими при використанні стандартного методу [6], після чого обробляли відповідно до основних правил математичної статистики. Межі виявлення ( $3\sigma$ ) та визначення ( $10\sigma$ ) запропонованої методики дорівнюють 0,0040 і 0,014 мг/кг, відповідно.

З профілів (рис. 3) видно, що при випаровуванні з ГВФ без Pd-Mg ХМ практично неможливо проводити визначення Pb через його втрати та значне неселективне поглинання світла. Водночас використання ГВФ у поєднанні з Pd-Mg ХМ дає змогу провести відповідні вимірювання завдяки термічній стабілізації Pb, зниженню неселективного поглинання світла, а також додатково розділити профілі атомного та неселективного поглинання світла через різну швидкість масоперенесення атомної і неатомної пари через пористий графіт ГВФ.



**Рис. 3.** Профілі атомного (1) і неселективного (2) поглинання світла при визначенні Плюмбуму у зразку молока, попередньо розведеного в 3 рази, під час його випаровування з ГВФ за відсутності (а) і у присутності (б) Pd-Mg ХМ.

**Таблиця 3.** Результати визначення Плюмбуму(II) (n = 3; P = 0,95).

| Зразок      | Визначено ( $C_{cp} \pm \Delta C$ ), мг/кг |        |                       |        |
|-------------|--------------------------------------------|--------|-----------------------|--------|
|             | Запропонований метод                       | RSD, % | Стандартний метод [6] | RSD, % |
| Молоко 3,2% | 0,028±0,002                                | 6,4    | 0,025±0,004           | 5,7    |
| Кефір 2,5%  | 0,035±0,003                                | 3,8    | 0,037±0,003           | 3,3    |
| Вершки 10%  | 0,065±0,006                                | 6,1    | 0,062±0,007           | 6,6    |
| Йогурт 1,5% | 0,096±0,010                                | 4,9    | 0,094±0,011           | 7,4    |

Як видно з табл.3, одержані результати прямого ЕТ ААС визначення Плюмбуму(II) добре узгоджуються з результатами, отриманими стандартним методом [6], який передбачає попередню процедуру пробопідготовки зразків, що свідчить про придатність запропонованої методики для визначення Плюмбуму(II) в молочних продуктах.

### Висновок

Отже, в цій роботі досліджено й оптимізовано умови прямого електротермічного атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму(II) за допомогою атомізатора графітова «втулка-фільтр» у присутності «універсального» Pd-Mg ХМ. Визначено основні хіміко-аналітичні характеристики запропонованої методики та показано, що вона придатна для визначення мікрокілківностей Плюмбуму(II) у молочних продуктах.

### Внесок авторів

Михайло Арабаджі – концептуалізація, методологія; Іван Кіртока – валідація даних, написання (оригінальна чернетка); Василь Менчук – формальний аналіз, написання (оригінальна чернетка); Олена Жуковецька – валідація даних, написання (перегляд і редагування); Денис Снігур – методологія, написання (перегляд і редагування).

### Фінансування

Роботу виконано в межах науково-дослідної теми «Нові «зелені» комбіновані спектроскопічні методи аналізу та їхнє аналітичне застосування», державний реєстраційний номер 0125U000871.

### Конфлікт інтересів

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

### Література

1. Mushak, P. Lead in the human environment. In *Trace metals and other contaminants in the environment*. 2011, 41–72. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-51554-4.00003-1>
2. Hettiarachchi, G. M.; Betts, A. R.; Wekumbura, W. G. C.; Lake, L.; Mayer, M. M.; Scheckel, K. G.; & Basta, N. T. Lead: The most extensively spread toxic

environmental contaminant. In *Elsevier eBooks*. 2023, 113–150. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-90400-1.00006-9>

3. EN 15763:2010 Foodstuffs. Determination of trace elements. Determination of arsenic, cadmium, mercury and lead in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS) after pressure digestion.

4. EN 17851:2023 Foodstuffs - Determination of elements and their chemical species -Determination of Ag, As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Ti, U and Zn in foodstuffs by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) after pressure digestion.

5. EN 14082:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper, iron and chromium by atomic absorption spectrometry (AAS) after dry ashing.

6. EN 14083:2003 Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, chromium and molybdenum by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS) after pressure digestion.

7. EN 14084:2003. Foodstuffs - Determination of trace elements - Determination of lead, cadmium, zinc, copper and iron by atomic absorption spectrometry (AAS) after microwave digestion.

8. SIST EN 13805:2015 Foodstuffs - Determination of trace elements - Pressure digestion.

9. EN 13804:2013 Foodstuffs - Determination of elements and their chemical species - General considerations and specific requirements.

10. Bulska, E.; & Ruszczyńska, A. Analytical techniques for trace element determination. *Phys. Sci. Rev.* 2017, 2(5), 20178002. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-8002>

11. Picó, Y. Food toxicants analysis : techniques, strategies and developments; 2007.

12. Katskov, D. A.; McCrindle, R. I.; Schwarzer, R.; & Marais, P. J. J. G. The graphite filter furnace: a new atomization concept for atomic spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*. 1995, 50(13), 1543–1555. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(95\)01339-3](https://doi.org/10.1016/0584-8547(95)01339-3)

13. Katskov, D. A.; Marais, P. J. J.; & Tittarelli, P. Design, operation and analytical characteristics of the filter furnace, a new atomizer for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* 1996. 51(9–10), 1169–

1189. [https://doi.org/10.1016/0584-8547\(96\)01485-1](https://doi.org/10.1016/0584-8547(96)01485-1)

14. Welz, B.; Schlemmer, G.; & Mudakavi, J. R. Palladium nitrate–magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 1992, 7(8), 1257–1271. <https://doi.org/10.1039/ja9920701257>

15. Katskov, D. A. Graphite filter atomizer in atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*. 2007, 62(9), 897–917. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.03.023>

16. Dessuy, M. B.; Vale, M. G. R.; Souza, A. S.; Ferreira, S. L. C.; Welz, B.; & Katskov, D. A. Method development for the determination of lead

in wine using electrothermal atomic absorption spectrometry comparing platform and filter furnace atomizers and different chemical modifiers. *Talanta*. 2007, 74(5), 1321–1329. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.08.048>

17. DSTU 2661:2010. Drinking cow's milk. General specifications.

18. Soares, V. A.; Kus, M. M. M.; Peixoto, A. L. C.; Carrocci, J. S.; Salazar, R. F. S.; & Filho, H. J. I. Determination of nutritional and toxic elements in pasteurized bovine milk from Vale do Paraiba region (Brazil). *Food Control*. 2009, 21(1), 45–49. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2009.03.010>