

Stanovenie ťažkých kovov v kyseline octovej

PETER ŠIMKO—ŠTEFAN GERGELY—MILAN DRDÁK—JOLANA KAROVIČOVÁ

Súhrn. Práca sa zaoberá stanovením ťažkých kovov v surovej kyseline octovej, ktorá bude slúžiť ako substrát na produkciu biomasy určenej na výživu hospodárskych zvierat. Na základe výsledkov získavaných pomocou metódy ICP-OES sa zistil relatívne vysoký obsah Ni, Fe a Cd, čo môže byť spôsobené eróziou ocelevej aparatury použitej na výrobu a skladovanie kyseliny octovej, ako aj kontamináciou základnej suroviny — dreva listnatých stromov priemyselnými emisiami. Mn a Cu sa vyskytovali v relatívne nižších koncentráciách a prítomnosť As, Co, Cr, Hg, Pb a Zn nebola potvrdená.

Kontaminácia potravinového reťazca najrôznejšími skupinami cudzorodých látok sa stala v súčasnosti veľmi aktuálnym problémom, vyžadujúcim si okrem iného komplexný prístup k riešeniu tak závažného celospoločenského problému.

Jednou z efektívnych možností zamedzenia prieniku cudzorodých látok je dôsledná kontrola ich obsahu nielen v potravinách ako takých, ale aj surovinách a krmovinách určených na výživu hospodárskych zvierat [1].

Závažnou skupinou kontaminantov sú ťažké kovy (ŤK). Pri ich nadmernom výskyte v potrave môžu tak poškodiť jednotlivé orgány, že to môže viesť k vzniku chronických ochorení, či dokonca k ich totálnemu zlyhaniu [2—5].

Na základe týchto skutočností treba kontrolovať hladiny rizikových látok už v prvotných vstupoch (napr. krmovinách) a tak primárne zabráňovať následnej kontaminácii potravinového reťazca.

Jednou z najefektívnejších metód stanovenia kovov je emisná spektrometria s využitím indukčne viazanej plazmy (inductively coupled plasma — optical emission spectrometry — ICP-OES). Táto metóda sa vyznačuje vysokou rozlišovacou schopnosť, dostatočnou citlivosťou a reprodukovateľnosťou, pričom je

Ing. Peter Šimko, CSc., doc. Ing. Milan Drdák, DrSc., Ing. Jolana Karovičová, CSc., Katedra chémie a technológie sacharidov a potravín, Ing. Štefan Gergely, CSc., Katedra analytickej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

časovo nenáročná a umožňuje stanoviť aj také prvky, ktorých stanovenie klasickou emisnou spektrálnou analýzou je značne problematické vzhľadom na ťažkosti spojené so získavaním hodnoverných spektier. Výhodou je tiež to, že signál nie je významne ovplyvňovaný charakterom vzorky, ako je to napr. pri AAS [6,7]. Navyše, citlivosť metódy môže byť ešte zvýšená použitím techniky akumulácie spektier [8].

Keďže bolo experimentálne dokázané, že baktérie i kvasinky môžu vychytávať a kumulovať toxické prvky z kultivačných médií [9], cieľom tejto práce bolo stanoviť koncentráciu vybraných ťažkých kovov v surovej kyseline octovej, ktorá bude slúžiť ako substrát na produkciu mikrobiálnej biomasy, vhodnej na výživu hospodárskych zvierat.

Materiál a metódy

Surovú kyselinu octovú, ktorá vzniká ako jeden z vedľajších produktov pri suchej destilácii drevenej hmoty, sme podrobili analýze na prítomnosť ťažkých kovov.

Pri príprave štandardných roztokov ŤK sme vychádzali zo zásobných roztokov sledovaných prvkov koncentrácie $1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$. Z týchto roztokov sme pripravili dva roztoky koncentrácie $0,1 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ pre tieto kovy: štandardný roztok 1 — Cd, Co, Cu, Cr, Mn a Fe; štandardný roztok 2 — As, Hg, Ni, Pb a Zn. Obidva roztoky sme stabilizovali prídavkom 1 cm^3 koncentrovanej HNO_3 p. a. Z roztokov sme pripravili finálny štandardný roztok kovov koncentrácie $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ktorý bol opäť stabilizovaný prídavkom HNO_3 . Pri manipulácii so štandardnými roztokmi sme výhradne používali piestové pipety s polyetylénovými piestami a kadičky z teflonu. Na prípravu roztokov sme použili deionizovanú vodu, ktorá bola ešte dočistená metódou reverznej osmózy (Barnstead Nanopur System, Wilhelm Werner, NSR).

Vzhľadom na zložitú maticu vzorky kyseliny octovej, ako aj predpokladný nízky obsah sledovaných prvkov, sme na stanovenie kovov použili metódu štandardných prídavkov.

Samotné stanovenie ŤK sme uskutočnili na sekvenčnom spektrometri 3510-ICP (ARL, USA) za týchto experimentálnych podmienok:

Monochromátor	holografická mriežka (2400 vr/mm)
Rozlíšenie	13 pm (prvý riadok)
Optika	usporiadanie podľa Czerneho-Turnera
Rozsah vlnových dĺžok	$165\text{--}800 \text{ nm}$
Štrbina	$20 \text{ }\mu\text{m}$
Zhmlovač	koncentrický podľa Meinharda
Nasávanie	voľné ($1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

Priamy výkon 1200 W
 Prietok argénu 14 l. min⁻¹
 Spracovanie údajov pomocou riadiaceho počítača PDP-11/03

Výsledky a diskusia

Na zisťovanie veľkosti emisného signálu v maxime sledovanej čiary sme použili metódy snímania spektier v intervale 0,1 nm okolo emisnej čiary. Tento postup umožnil súčasné sledovanie spektrálnej situácie v okolí sledovanej čiary, ako aj kvantitatívne vyhodnotenie merania.

Na kvantitatívne vyhodnotenie emisného signálu sme použili najintenzívnejšie čiary sledovaných prvkov. Vlnové dĺžky týchto čiar spolu s medzou stanovenia a výsledkami merania uvádza tab. 1.

Tabuľka 1. Charakteristické vlnové dĺžky, medze stanovenia v štandardnom roztoku a koncentrácie sledovaných kovov vo vzorke kyseliny octovej

Table 1. Characteristic wavelengths, limits of determination in standard solution and concentrations of investigated metals in acetic acid sample

Kov ¹	Čiara ² [nm]	Medza stanovenia v roztoku ³ [mg.l ⁻¹]	Obsah vo vzorke ⁴
As	228,812	0,193	menej ako 0,97
Cd	214,438	0,022	0,73
Co	228,616	0,024	menej ako 0,12
Cr	267,716	0,011	menej ako 0,06
Cu	324,754	0,009	0,14
Fe	259,940	0,005	1,61
Hg	253,652	0,123	menej ako 0,62
Mn	257,610	0,002	0,36
Ni	221,647	0,034	3,66
Pb	220,856	0,267	menej ako 0,34
Zn	213,856	0,011	menej ako 0,06

¹Metal; ²Line; ³Limit of determination in solution; ⁴Content in the sample; ⁵Less than.

Napriek snahe analyzovať pôvodnú vzorku bez riedenia bolo potrebné vzhľadom na zhášanie plazmy v dôsledku značnej tenzie pár kyseliny octovej vzorku riediť. Ako optimálny pomer sa osvedčilo riedenie vzorky s deionizovanou vodou v pomere 1 : 5.

Koncentrácie prvkov v kyseline octovej sme vypočítali metódou regresnej analýzy a chyba stanovenia sa odhadla z rozptylu bodov okolo regresnej priamky, ako aj z absolútnej výšky píku. V prípade Cd, Fe a Ni bola chyba stanovenia 10 %, v prípade Cu a Mn 19 %.

Ako vyplýva z tab. 1, z 11 sledovaných prvkov bolo 6 pod medzou stanovenia kovov vo vzorke a tri prvky sa vyskytovali v relatívne vyšších koncentráciách (Fe, Cd, Ni). Zvýšená koncentrácia Fe v kyseline octovej by mohla byť spôsobená postupnou eróziou oceľovej aparatury a zásobných nádrží, kde sa kyselina octová skladuje. Zvýšený obsah Cd, ale najmä Ni by mohol byť daný do súvislosti s kontamináciou životného prostredia, pretože sa zistila korelácia medzi stupňom znečistenia životného prostredia ŤK a ich výskytom v dreve listnatých stromov [10]. Na základe tohto poznatku by bolo možné ovplyvňovať koncentráciu ŤK v surovej kyseline octovej ťažbou základnej suroviny — listnatého dreva v oblastiach, ktoré nie sú zaťažované priemyselnými emisiami, pričom nemožno ani vylúčiť možnosť hromadenia sa kontaminantov v drevenej hmote v dôsledku nadmerného výskytu znečisťujúcich látok v pôde.

Literatúra

1. CIBULKA, J.—MADER, P.—SOVA, Z.: Pohyb olova, kadmia a rtuti v zemélské výrobě a biosfére. Praha, Státní zemělské nakladatelství 1986.
2. DUBREUIL, A.—HOLLANDE, E.—BOVLEY, G.—BOVDEWE, C., *Toxicology*, 13, 1979, s. 249.
3. LAKE, L.—GERSCHENSON, L. E., *Toxicol. Environ. Hlth*, 4, 1978, s. 527.
4. POWELL, A. L.—JOSHI, B.—DWIVEDI, C.—GREEN, L. *Vet. Pathol.*, 16, 1979, s. 116.
5. DONALDSON, M. L.—GUBLER, C. J., *Am. J. Clin. Nutr.*, 31, 1978, s. 859.
6. CORNELIS, R., *Total Environ.*, 71, 1988, s. 269.
7. BEAUCHEMIN, D.—McLAREN, J. W.—BERMAN, S. S., *J. Anal. At. Spectrometry*, 3, 1988, s. 775.
8. GERGELY, Š. *Fresenius Z. Anal. Chem.* (v tlači).
9. KEJMAR, J.—ZALABÁK, V., *Krmovinářství*, 15, 1977, s. 256.
10. OSTROLUCKÁ, M. G.—MAŇKOVSKÁ, B., *Biológia*, 40, 1985, s. 883.

Do redakcie došlo 18. 12. 1991

Determination of heavy metals in acetic acid

Summary

The paper presented deals with heavy metals determination in raw acetic acid serving as substrate for biomass production designed for farm animals sustenance. On the basis of results acquired by means of ICP-OES method, relatively high level of Ni, Fe and Cd was found, which might be due to the erosion of steel equipment having been used for the production and storage of acetic acid, as well as due to the contamination of primary material — wood of broadleaved trees by industrial emissions. Mn and Cu occurrence were recorded in relatively lower concentrations and presence of As, Co, Cr, Hg, Pb and Zn was not proved.

Определение тяжелых металлов в уксусной кислоте

Резюме

Работа занимается определением тяжелых металлов в сырой уксусной кислоте, которая должна служить субстратом для продукции биомассы направленной для питания домашнего скота. На основе результатов полученных методом ISP-OES была определена относительно высокая доля Ni, Fe, Cd, что может быть вызвано эрозией металлической аппаратуры использованной для производства и хранения уксусной кислоты как и контаминацией основного сырья — дерева лиственных пород промышленными выбросами. Mn и Cu встречались в относительно низких концентрациях и присутствие As, Co, Cr, Hg, Pb, Zn не было подтверждено.