

Použitie diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie pri monitorizácii obsahu olova v cukre. I

ANNA PRUGAROVÁ — MILAN KOVÁČ

Súhrn. Overovala sa možnosť využitia modernej modifikácie polarografie — metódy „fast sweep“ diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie na stanovenie stopových množstiev Pb v cukre, ako aj na získanie údajov o hladine olova v kryštálovom cukre, vyrábanom v cukrovare Trenčianska Teplá. Hladina zisteného obsahu olova v priemerných denných vzorkách cukru vyrobených v novembri 1983 bola asi 10-násobne nižšia, ako je t. č. povolený limit obsahu Pb v cukre.

Väčšina metód inštrumentálnej analytickej chémie prechádza v poslednom období prudkým rozvojom. Jedným z príkladov takéhoto rozvoja je polarografia, resp. jej modifikácie, ktoré umožňujú zvýšenie citlivosti oproti pôvodnej verzii. Od objavenia polarografie akademikom J. Heyrovským uplynulo už viac ako 60 rokov; bola prvou voltametrickou metódou, ktorá našla rozsiahle praktické využitie. Čo sa týka jej citlivosti, je však klasická polarografia so vzrastajúcimi požiadavkami stopovej analýzy často už na hranici svojich možností. Aj to bola jedna z príčin poklesu záujmu o polarografiu, najmä v šesťdesiatych rokoch, keď sa namiesto polarografickej metódy začali používať citlivejšie, ale aj nákladnejšie spektrálne, chromatografické a iné metódy.

Začiatkom sedemdesiatych rokov zaznamenávame však obrovskú vlnu opätovného záujmu o polarografiu, ktorú spôsobuje dostupnosť pomerne lacných, vysoko citlivých polarografov, pracujúcich s elimináciou nabíjacieho prúdu [1]. Kvalitatívnu zmenu vo vývoji polarografie zapríčinilo teda nájdenie spôsobu eliminácie nabíjacieho prúdu, ktorý pri koncentrácii depolarizátora $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ sa už dá porovnať s elektrolytickým prúdom. Elimináciu tohto nabíjacieho prúdu umožnil objav J. Barkera, ktorý roku 1960 položil základy troch principiálne nových metód, a to pulznej polarografie, polarografie štvorcových vln a diferenčnej pulznej polarografie. Tento objav rozšíril možnosť

Ing. Anna Prugarová, CSc., Ing. Milan Kováč, CSc. Výskumný ústav potravinársky, Trenčianska 53, 825 09 Bratislava.

využiť elektroanalytické metódy, najmä v oblasti stopovej analýzy, kde napr. diferenčná pulzná polarografia umožňuje sledovať depolarizátory až do koncentrácie $1 \cdot 10^{-7}$, prípadne $1 \cdot 10^{-8}$ mol.l⁻¹.

Z uvedených troch metód najväčšie uplatnenie našla diferenčná pulzná polarografia (DPP), ktorá sa ďalej rozvíjala, a jej dva nové varianty sa už úspešne uplatňujú v stopovej analýze — ide o tzv. „fast sweep“ diferenčnú pulznú polarografiu a diferenčnú multipulznú polarografiu.

Rozpúšťacia voltametria. Ďalšou modifikáciou polarografie je tzv. rozpúšťacia voltametria (nazývaná aj „stripping“ voltametria, resp. inverzná voltametria), ktorej praktické využitie spôsobilo súčasnú renesanciu polarografických metód — táto moderná modifikácia klasickej polarografie, pri ktorej sa citlivosť metódy blíži hodnotám $1 \cdot 10^{-10}$ mol.l⁻¹, úspešne sa uplatňuje pri stopovej analýze v najrozličnejších systémoch. Vo väčšine prípadov je v roztoku prítomná oxidovaná forma depolarizátora, ktorá sa na elektróde redukuje. Produkty tejto elektródovej reakcie môžu buď difundovať späť do roztoku, alebo môžu prechádzať do Hg elektródy, resp. sa vylučujú na jej povrchu.

V prípade niektorých kationov kovov (napr. Cu²⁺, Tl⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺) sa však redukciou vznikajúci kov rozpúšťa v ortuti a tvorí amalgám, ktorý ihneď difunduje do hĺbky elektródy. Zmenou podmienok polarizácie možno smer elektródovej reakcie obrátiť a nahromadený depolarizátor sa opäť rozpúšťa a prechádza do roztoku.

Pri metóde rozpúšťacej voltametrie sa teda v prvom stupni (elektrolýza) nahromadí depolarizátor vo forme amalgámu v elektróde — tento proces prebieha pri konštantnom potenciáli. Potom sa začne polarizačné napätie lineárne meniť smerom k potenciálu, pri ktorých prebieha rozpúšťanie nahromadených produktov elektródovej reakcie (to je tzv. „stripping“ proces). Pritom sa sleduje závislosť prúdu, zodpovedajúceho rozpúšťaniu nahromadených látok, od priebehu zmeny polarizačného napätia. Získa sa polarizačná krivka s píkmi, ktorých poloha, udaná potenciálom poloviny výšky píku $E_{p/2}$, charakterizuje danú látku a ich výška je úmerná koncentrácii látky v roztoku, pokiaľ sa dodržiavajú konštantné podmienky elektrolýzy [2].

Podľa toho, či pri rozpúšťaní dochádza k oxidácii alebo redukcii, rozlišujeme anodickú a katodickú rozpúšťaciu voltametriu. V súčasnosti sa v analytickej praxi viac používa anodická rozpúšťacia voltametria (ARV), aj keď podľa údajov literatúry [3] je katodická rozpúšťacia voltametria univerzálnejšia pre viaceré organické látky. K väčšiemu rozšíreniu anodickej voltametrie prispelo to, že prvky tvoriace amalgámy s ortuťou sú zároveň významné aj z toxikologického hľadiska.

Pre rozšírenie možností aplikácie tejto metódy v rutínnej a kontrolnej analýze je rozhodujúca automatizácia procesu. Príkladom takejto automatizácie

sú napr. dánsky polarografický analyzátor Ion Scanning System ISS 820, výrobok firmy Radiometer, Copenhagen, švédsky Striptec System firmy Tecator, pracujúce s Hg filmovou elektródou, ako aj čs. polarografický analyzátor PA 3, výrobok k. p. Laboratorní přístroje, pracujúci so statickou ortuťovou kvapkovou elektródou (SMDE).

Zdôvodnenie potreby monitorizácie obsahu olova v cukre. Kontaminácia biosféry olovom vykazuje chronologicky stúpajúcu tendenciu. Najzávažnejším zdrojom prívodu olova do organizmu človeka sú potraviny, z ktorých väčšina ho obsahuje menej ako $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. Priemerný denný príjem Pb nekontaminovanými potravinami sa udáva $0,23\text{--}0,35 \text{ mg}$, kým tolerovateľný týždenný príjem olova podľa odporúčania FAO/WHO je 3 mg na osobu a $0,05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ telesnej hmotnosti [4].

Následky, vyplývajúce zo znečisťovania životného prostredia olovom, kladú pred potravinársky rezort naliehavú potrebu sledovať jeho obsah v požívatinách a aktualizujú požiadavku na rýchle a presné analytické metódy stanovenia Pb v poľnohospodárskych surovinách a potravinárskych výrobkoch.

V našich pokusoch sme sa zamerali na sledovanie obsahu Pb v cukre. V medzinárodne platných predpisoch a opatreniach sú zakotvené prípustné limity obsahu Pb v potravinárskych výrobkoch. Napr. v Medzných prípustných hodnotách obsahu Pb v potravinárskych výrobkoch (RVHP, Moskva 1983) sa deklaruje pre cukor $1,0 \text{ mg Pb} \cdot \text{kg}^{-1}$. V materiáloch FAO/WHO z roku 1983 sa uvažuje o znížení dosiaľ povolených hladín Pb v cukre (povolené $0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ vo fruktóze a $1,0 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ v iných cukroch). Na rokovaní Komisie pre potravinárske aditíva (FAO/WHO, 1983) sa konštatovalo, že pri dennej spotrebe 100 g cukru s obsahom Pb $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ činí denný príjem Pb $100 \mu\text{g}$ na osobu iba z cukru, čo predstavuje asi $1/4$ maximálne tolerovateľnej dennej dávky. Preto Komisia žiada od všetkých krajín produkujúcich cukor poskytnutie údajov o hladinách olova v ich rafinovanom cukre [5].

Aj v ČSSR, kde je cukor jedným z exportných artiklov, je aktuálne čo najskôr zmapovať situáciu výskytu Pb vo vyrábanom cukre. Takáto monitorizácia obsahu olova v cukre v štandardne vybavených prevádzkových laboratóriách si však vyžaduje rýchle, dobre reprodukovateľné metódy stanovenia, bez náročného prístrojového vybavenia z devízovej oblasti.

Experimentálna časť

Práca nadväzuje na predchádzajúce experimenty realizované v Centrálnom analytickom laboratóriu Výskumného ústavu potravinárskeho v rámci overovania možnosti využitia rozpúšťacej voltametrie na stanovenie niektorých toxických prvkov v požívatinách.

Na stanovenie olova v cukre sme použili metódu „fast sweep“ diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie (FSDPRV) na visiacej ortuťovej kvapkovej elektróde (HMDE).

Použili sme súbor skladajúci sa z čs. polarografického analyzátora PA 3 v spojení so statickou ortuťovou elektródou SMDE 1 v kombinácii s plošným súradnicovým zapisovačom XY 4103. Výrobcom súboru sú Laboratorní přístroje, k. p. Použilo sa trojelektrodové zapojenie: merná HMDE, referenčná nasýtená kalomelová elektróda (SCE) a pomocná Pt elektróda.

Polarografický analyzátor PA 3 je tretím vývojovým typom z generácie diferenčných pulzných polarografov, vyvinutých v k. p. Laboratorní přístroje. V prístroji je zabudovaný automatický program pre rozpúšťaciu voltametriu. Okrem iného umožňuje analyzátor PA 3 aj meranie na jedinej kvapke Hg metódou rýchlej („fast sweep“) diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie (FSDPRV), pri ktorej sa záznam polarografickej krivky robí počas existencie tejto jednej kvapky Hg.

Na prípravu všetkých roztokov sa použila redestilovaná voda; všetko použité laboratórne sklo bolo zbavené povrchového olova dôkladným vymytím horúcim roztokom 10 % roztoku NaOH, horúcou HNO_3 a prebytkom redestilovanej vody.

Analýzovali sme priemerné denné vzorky kryštálového cukru, vyrábaného v priebehu kampane 1983/84 v cukrovare Trenčianska Teplá.

Cieľom úpravy vzorky bola deštrukcia organickej matrice vzorky a uvoľnenie stanovovaného prvku zo všetkých organických väzieb a nerozpustných anorganických zlúčenín a jeho kvantitatívne prevedenie do formy vhodnej na polarografické stanovenie. Na úpravu vzorky sme použili mineralizáciu suchou cestou spaľovaním pri 450°C v muflovej peci v kremenných kelímkoch, s následným vylúhovaním popola v definovanom množstve roztoku $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$.

Na meranie vzoriek sa použila polarografická nádobka z kremenného skla. Z meraných roztokov sme odstraňovali kyslík, ktorý je za normálneho tlaku a teploty pomerne dobre rozpustný vo vodných roztokoch, prebublávaním dusíkom. V priebehu stanovenia sa dusík zavádzal nad hladinu analyzovaného roztoku.

Ako základný elektrolyt sa použil roztok $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$. Rozsah pola-

rizačného napätia bol 0,55 V od počiatočného potenciálu —550 mV do koncového potenciálu 0 mV, počas 80 s elektrolýzy a prúdovej citlivosti 10, zodpovedajúcej 0,5 $\mu\text{A}/\text{cm}$. Rýchlosť nárastu polarizačného napätia bola 20 mV/s.

Veľkosť ortuťovej kvapky udával čas otvorenia ihlového ventilu v sedle kapiláry (160 ms). Použil sa diferenčný pulzný spôsob práce s amplitúdou polarizačného pulzu —50 mV.

Ako štandard sme použili roztok pripravený rozpustením 0,1343 g PbCl_2 v roztoku $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$, doplnený na 1000 ml. 1 ml tohto roztoku sa pred stanovením riedil roztokom $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ na 100 ml, takže výsledný roztok obsahuje 1 μg Pb/ml. Štandard tejto koncentrácie Pb sa vždy čerstvo pripravoval zo zásobného roztoku v deň merania.

Výsledky a diskusia

Výsledky stanovenia Pb v priemerných denných vzorkách kryštálového cukru, vyrábaného v cukrovare Trenčianska Teplá v novembri 1983, zhŕňa tabuľka 1. Každý údaj je aritmetickým priemerom z troch meraní jednej vzorky. Zistené hladiny olova, stanovené metódou „fast sweep“ diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie, pri sledovaných vzorkách cukru sa pohybovali od

Tabuľka 1. Obsah Pb v priemerných denných vzorkách kryštálového cukru
Table 1. Pb content in average daily samples of granulated sugar

Dátum výroby (cukrovar Trenčianska Teplá) ¹	Zistený obsah olova ² [mg.kg ⁻¹]
1. 11. 1983	0,064
4. 11. 1983	0,110
5. 11. 1983	0,165
9. 11. 1983	0,112
10. 11. 1983	0,108
12. 11. 1983	0,101
15. 11. 1983	0,130
16. 11. 1983	0,176
17. 11. 1983	0,116
20. 11. 1983	0,214
23. 11. 1983	0,083
25. 11. 1983	0,123
1. 12. 1983	0,072

Priemerná hodnota obsahu Pb v cukre vyrábanom v období od 1. 11. do 1. 12. 1983 je 0,121 mg.kg⁻¹. Average amount of Pb in sugar produced from Nov. 1st till Dec. 1st, 1983 was 0,121 mg.k⁻¹.

¹Production date (Sugar-Refinery at Trenčianska Teplá); ²Detected Pb content.

Tabuľka 2. Porovnanie presnosti stanovenia olova v kryštálovom cukre hrubom
Table 2. Comparison to verify accuracy of Pb detection in coarsely granulated sugar

Stanovenie ¹	Zistený obsah Pb ² [mg.kg ⁻¹]	
	Cukrovar Š. Majora, Sládkovičovo ³	Cukrovar P. Jilemnického, Trnava ⁴
1	0,12	0,10
2	0,10	0,12
3	0,11	0,08
4	0,13	0,08
5	0,13	0,10
6	0,12	0,09
7	0,10	0,10
8	0,12	0,10
9	0,10	0,11
10	0,13	0,09
<hr/>		
\bar{x} [mg Pb.kg ⁻¹]	0,116	0,097
n	10	10
s	$1,265 \cdot 10^{-2}$	$1,252 \cdot 10^{-2}$
v [%]	10,90	12,90
M' [%]	21,80	25,80

n — počet paralelných stanovení Pb z jednej vzorky cukru, \bar{x} — aritmetický priemer získaných výsledkov, s — smerodajná odchýlka, v — variačný koeficient, M' — miera presnosti stanovenia.
 n — number of parallel detections of Pb from one sugar sample, \bar{x} — arithmetic mean of results obtained, s — decisive coefficient, v — variable coefficient, M' — limit of detection accuracy.
¹Test; ²Detected Pb content; ³Š. Major Sugar-Refinery at Sládkovičovo; ⁴P. Jilemnický Sugar-Refinery at Trnava.

0,064 do 0,214 mg.kg⁻¹, čiže boli asi 5—10-krát nižšie, ako je t. č. povolená koncentrácia Pb v cukre. Podobné výsledky dosiahli pri monitorizácii obsahu Pb v potravinách pracovníci americkej inštitúcie Food and Drug Administration v Kansas City, ktorí zistili v cukre výskyt Pb v rozsahu od 0,02 do 0,15 mg.kg⁻¹ [6].

Výsledky štúdia reprodukovateľnosti použitej analytickej metódy stanovenia Pb v cukre, vyjadrené vo forme miery prenosnosti stanovenia (M'), počítanej s 95 % pravdepodobnosťou (t. j. $M' = 2v$), sú v tabuľke 2 [7]. Vyššie hodnoty M' súvisia so skutočnosťou, že Pb bolo stanovené v cukre v stopových koncentráciách, v desatinách, resp. stotinách mg.kg⁻¹ (asi $5 \cdot 10^{-7}$ mol.l⁻¹).

Metóda „fast sweep“ diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrie zvyšuje oproti diferenčnej pulznej rozpúšťacej voltametrii citlivosť až o polovicu rádu a najmä skracuje čas merania z asi 10 min na 1 vzorku na 80 s. Medzi prednosti tejto metódy patrí aj to, že z polarografického záznamu jednej vzorky sa dá vyhodnotiť koncentrácia niekoľkých prvkov, v závislosti od použitého rozsahu potenciálov. Opísaná metóda sa javí ako perspektívna na využitie v štan-

dardne vybavených prevádzkových laboratóriách, najmä pre monitorizáciu obsahu stopových množstiev niektorých kovov v potravinách.

Literatúra

1. KALVODA, R. — KŮTA, J.: Chem. Listy, 74, 1980, č. 7, s. 674.
2. VYDRA, F. — ŠTULÍK, K. — JULÁKOVÁ, E.: Rozpouštěcí polarografie a voltametrie. Praha, SNTL 1977, s. 256.
3. BRAININA, CH. Z.: Stripping Voltametry. New York, 1974.
4. ROSIVAL, L. — SZOKOLAY, A.: Cudzorodé látky v potravinách. 2. vyd. Martin, Osveta 1983.
5. FAO/WHO Standards Programme, Codex Committee on Food Additives. The 16th Session, Haag, 22.—28. marec 1983. In: Cestovná správa Ing. A. Szokolaya, DrSc. Bratislava, VÚP.
6. PODREBARAC, D. S.: AOAC J., 67, 1984, č. 1, s. 176.
7. PRUGAROVÁ, A. — KOVÁČ, M.: In: Sborník ÚVTIZ — Potravinářské vědy, v tlači.

Применение дифференциальной пульсационной растворяющей вольтаметрии при мониторингации содержания свинца в сахаре. I

Резюме

Проверялась возможность использования современной модификации полярографии — метода „fast sweep“, дифференцирующей пульсационной растворяющей вольтаметрии — для определения следовых количеств свинца в сахаре, а также для получения данных об уровне свинца в кристаллическом сахаре, производимом на сахарном заводе в Тренчанска-Тепла. Уровень выявленного свинца в средних ежедневных образцах сахара, произведенного в ноябре 1983 г. был приблизительно в 10 раз ниже, чем допустимый в настоящее время лимит свинца в сахаре.

Application of differential pulse stripping voltametry in monitoring the content of lead in sugar. I

Summary

The authors have used the latest polarography modification — the method of „fast sweep“ differential pulse stripping voltametry — to determine trace amounts of Pb in sugar. This method has also been applied to check Pb levels in granulated sugar produced in the sugar-refinery at Trenčianska Teplá. The Pb level detected in average daily samples taken from the sugar made in November 1983 was ten times lower than the presently allowed limit of Pb in sugar.