

Stanovenie ortuti vo vajciach bezplameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou

OLGA PAĽUŠOVÁ — MONIKA URSÍNYOVÁ — ADOLF RIPPEL

Súhrn. V práci sa opisuje metóda stanovenia ortuti bezplameňovou technikou na prístroji vyhotovenom v laboratórnych podmienkach, ktorá dáva reprodukovateľné výsledky a má vyhovujúcu citlivosť. Spracovanie vzoriek pred stanovením Hg je nenáročné.

Výťažnosť metódy je 94,5—100 %. Medza dôkazu 0,1 ng v 1 ml a podľa návažku možno stanoviť 0,25—10,00 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$. Smerodajné odchýlky pri dávkovaní 5 a 25 ng ortuti boli 1,5092, resp. 3,7430 a smerodajné odchýlky priemeru 0,47724, resp. 1,18363.

Metódou sa analyzovali vzorky vajec z veľkochovov sliepok. Obsah ortuti v nich sa pohyboval od 0,0006 do 0,025 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, s priemerom 0,008 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Ortuť sa nachádza v prírode v organickej i anorganickej forme v rôznych koncentráciách. V minulosti sa stanoveniu ortuti a jej zlúčeninám neprisoval väčší význam pre ich zriedkavý výskyt a nedostatok vhodných metód na stanovenie. Boli to najmä prípady otravy v zálivoch Minimata (1953—1960), Ni-gata (1964—1965) a v Iraku (1975), ktoré upozornili na toxické účinky ortuti.

Hoci rezíduá ortuti sú vo väčšine potravín nízke, majú svoj podiel na jej celkovom prívode do organizmu.

Na stopovú analýzu ortuti možno použiť viaceré analytické metódy, ktoré sa od seba líšia medzou dôkazu, citlivosťou, spôsobom prípravy vzoriek na analýzu a pod. Na stanovenie ortuti v potravinách sa používa fotometrická metóda [1], ktorá vyžaduje skoncentrovanie ortuti extrakciou. Jednou z najcitlivejších metód stanovenia ortuti je neutrónová aktivačná analýza [2]. Táto metóda je však málo dostupná pre bežnú analytickú prax. Iné vysokoselektívne metódy stanovenia ortuti sú založené na izotopovej výmene [3—5]. Hall [6] a Cappel [7] použili na stanovenie ortuti plynovú chromatografiu. Stanovenie

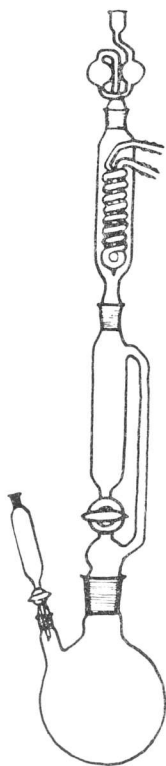
Ing. Oľga Paľušová, Ing. Monika Ursínyová, Ing. Adolf Rippel, CSc., Výskumný ústav preventívneho lekárstva, Limbova 14, 833 01 Bratislava.

veľmi nízkyh koncentrácií Hg umožnil rozvoj prístrojovej techniky, predovšetkým atómovej absorpčnej spektrometrie [8—10]. Pri použití bezplameňovej techniky studených pár [11, 12] možno dosiahnuť požadovanú citlivosť (zhruba $1 \cdot 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$).

Materiál a metóda

Analyzovaný materiál. Vzorky vajec odoberali pracovníci veterinárnej služby v priebehu jedného týždňa roku 1981 a súčasne veterinárne vyšetrili stav nosníc. Analyzovali sa vajcia z 22 veľkochovov sliepok Západoslovenského kraja zo zásielok určených na konzumáciu. Priemerná vzorka z 5 vajec sa paralelne homogenizovala ručným šľahačom.

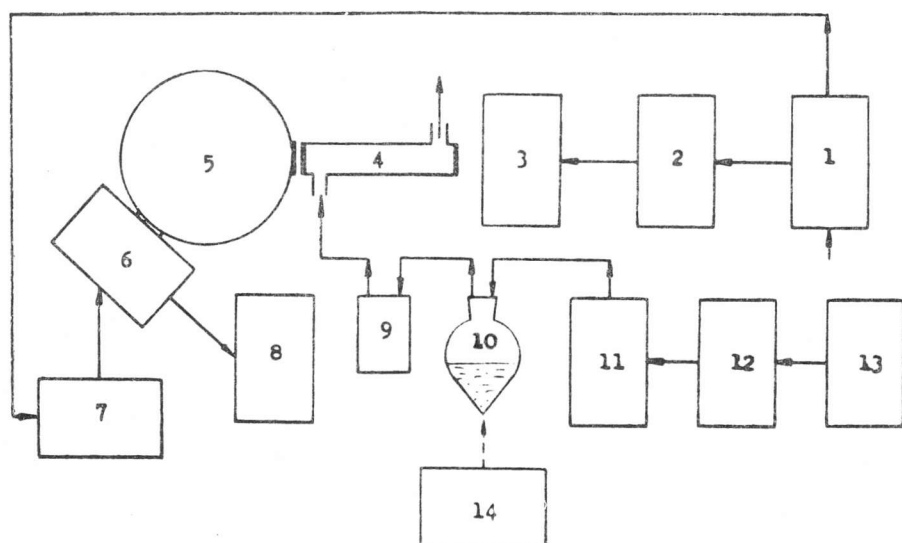
Pracovný postup. Do banky mineralizačnej aparatury (obr. 1) sa naváži diferencne asi 10 g pripravenej vaječnej melanže, ktorá sa mineralizuje zmesou koncentrovaných kyselín HNO_3 , H_2SO_4 a H_2O_2 v pomere 5 : 1 : 5. Celkový objem mineralizačnej zmesi je 11 ml. Na zabránenie strát ortuti prchaním sa



Obr. 1. Prístroj na mineralizáciu vzoriek.
Fig. 1. Apparatus for mineralization of samples.

naleje do poistného uzáveru 1,5 ml konc. HNO_3 . Mineralizačná zmes so vzorkou sa nechá 1—2 h stáť a potom sa začne mierne zahrievať, aby nedošlo k zuhoľnateniu vzorky. Teplota vyhrievacieho hniezda sa opatrne zvyšuje a destilácia pod spätným chladičom sa opakuje, kým sa získa číry mineralizát. Po vychladnutí rozloženej vzorky vajec sa obsah banky aj s konc. HNO_3 v poistnom uzávere kvantitatívne spláchne do 100 ml odmernej banky a doplní po značku redestilovanou vodou. Pripravená vzorka slúži na stanovenie Hg modifikovanou AAS-metódou studených pár.

Stanovenie ortuť. Ortuť sa stanoví metódou studených pár podľa nastavených podmienok na prístroji vyhotovenom v laboratórnych podmienkach v spolupráci s Katedrou analytickej chémie VŠCHT Praha (obr. 2). Vlnová dĺžka 253,7 nm, prúd výbojky 13 mA, šírka štrbiny monochromátora 0,3 nm, prie-



Obr. 2. Bloková schéma prístroja na meranie Hg metódou studených pár. 1 — stabilizátor sieťového napätia $\pm 1\%$, 2 — vysokonapäťový zdroj pre nízkotlakovú ortuťovú výbojku, 3 — nízkotlaková ortuťová výbojka, 4 — absorpčná cela, 5 — monochromátor Zeiss, 6 — vákuová fotónka MQVS, 7 — zdroj pre vákuovú fotónku, 8 — kompenzačný zapisovač K 100, 9 — absorbér vody s náplňou CaCl_2 , 10 — 25 ml reakčná nádoba, 11 — indikácia a nastavenie prietoku vzduchu, 12 — stabilizátor tlaku vzduchu, 13 — vzduchové čerpadlo, 14 — mikropipeta na jemné dávkovanie štandardných roztokov Hg.

Fig. 2. Flow-chart of the device for measurement of Hg content using the method of cold vapours. 1 — system voltage stabilizer $\pm 1\%$, 2 — high-voltage supply for a low-pressure mercury vapour lamp, 3 — low-pressure mercury vapour lamp, 4 — absorption cell, 5 — Zeiss monochromator, 6 — MQVS vacuum photo-electric tube, 7 — vacuum photo-electric tube supply, 8 — K 100 compensating recorder, 9 — absorber water containing CaCl_2 , 10 — 25 ml reaction vessel, 11 — indication and regulation of air flow, 12 — air pressure stabilizer, 13 — air pump, 14 — micro-pipette for dosing small volumes of standard Hg solutions.

tok vzduchu $0,5 \text{ l. min}^{-1}$. Pred každou sériou merania sa medzi absorpčnú celu a banku so skúmanou vzorkou zaradi U-trubica naplnená chloridom vápenatým na zachytávanie vodných pár. Pred meraním sa nastavuje rozsah zapisovača na 0—100 % priepustnosti, pričom 100 % priepustnosť sa nastaví prebublávaním banky redestilovanou vodou prúdom vzduchu. Na registračnom papieri sa získa absorpčný signál.

Na analýzu vajec sa berie 1—5 ml vzorky (podľa predpokladaného obsahu Hg), ktorá sa odpipetuje do 25 ml reakčnej banky hruškovitého tvaru a objem sa doplní do 5 ml redestilovanou vodou. Na uvoľnenie elementárnej ortuti zo vzorky sa pridá 0,5 ml 20 % SnCl_2 v 10 % kyseline chlorovodíkovej, zbavenej stôp ortuti [13] a banka sa zapojí na prebublávací systém. Na registračnom papieri sa zaznamená absorpčný signál, ktorý je úmerný obsahu ortuti vo vzorke. Po poklese signálu na základnú čiaru 100 % priepustnosti sa pridajú do vzorky štandardné prídavky ortuti na elimináciu rušivých vplyvov.

Výpočet $\mu\text{g Hg v 1 kg vajec} = (C \cdot 100)/(V \cdot n)$, kde C sú ng Hg odčítané z kalibračnej krivky, 100 — celkový objem, do ktorého sa spracuje návažok, V — objem vzorky použitý na stanovenie (ml), n — návažok vzorky (g).

Výťažnosť a straty pri mineralizácii sa overili prídavkom známeho množstva ortuti vo forme $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ku vzorke vaječnej melanže. Výťažnosť metódy je 94,5—100 %. Medza dôkazu 0,1 ng v 1 ml a podľa návažku možno stanoviť 0,25—10,00 $\mu\text{g. kg}^{-1}$.

Čitlivosť a reprodukovateľnosť stanovenia pri dávkovaní 5 a 25 ng ortuti sa vypočítala pre 10 meraní. Smerodajné odchýlky boli 1,5092, resp. 3,7430 a smerodajné odchýlky priemeru 0,47724, resp. 1,18363.

Na dávkovanie vzoriek sa používa automatická pipeta s meniteľným objemom 0—200 μl . Všetky chemikálie sú čistoty p.a. Štandardný roztok ortuti 1 mg. dm^{-3} sa pripravuje pred každou sériou merania zo zásobného roztoku koncentrácie 1000 mg. dm^{-3} .

Výsledky a diskusia

Priemerný obsah ortuti v analyzovaných vzorkách vajec odobratých z veľkochovov sliepok v Západoslovenskom kraji bol 0,008 mg. kg^{-1} . Jednotlivé výsledky sa pohybovali od 0,0006 do 0,025 mg. kg^{-1} . Najvyššia prípustná koncentrácia v ČSSR 0,01 mg. kg^{-1} [14] bola iba v niekoľkých prípadoch prekročená. Ak sme porovnali obsah ortuti vajec z iných častí Slovenska, zistili sme, že je vyšší. V Stredoslovenskom kraji bol priemerný obsah Hg 0,019 mg. kg^{-1} , v rozpätí 0,000—0,055 a vo Východoslovenskom kraji 0,027 mg. kg^{-1} , v rozpätí 0,000—0,101 mg. kg^{-1} . V Juhočeskom kraji sa hladiny Hg vo vajciach

pohybovali od 0,000 do 0,101 mg.kg⁻¹, avšak priemerná hodnota bola nižšia, 0,010 mg.kg⁻¹ [15], čo je v súlade s normou. Weigert [8] uvádza priemerný obsah Hg vo vajciach 0,005 mg.kg⁻¹ a Szprengier [16] 0,019 mg.kg⁻¹. V porovnaní s údajmi literatúry uvedenými v tabuľke 1 vidieť, že zistený obsah ortuti vo vzorkách vajec z rozličných štátov Európy je v zhode s našimi výsledkami.

Z našich skúseností z oblasti prípravy vzoriek na analýzu vyplýva, že treba venovať zvýšenú pozornosť spracovaniu vzorky do roztoku. Vaječnú melanž možno spracovať podľa údajov niektorých autorov buď mineralizáciou otvoreným [18] alebo uzavretým [19, 20] systémom, buď sublimačným sušením (8). Zistili sme však, že výťažnosť ortuti pri mineralizácii vzoriek otvoreným systémom bola 30 %, kým uzavretým 94,5—100 %. Metóda sublimačného sušenia sa nám javí nevhodná pre nízku výťažnosť a zlú reprodukovateľnosť. Okrem toho treba pracovať s pomerne menej dostupnou prístrojovou technikou a koncentrovanými kyselinami, ktoré agresívne pôsobia i na prístroj na stanovenie Hg.

Tabuľka 1. Koncentrácia ortuti vo vaječnej melanži z rozličných štátov Európy (mg.kg⁻¹) [17]
Table 1. Concentration of lead in egg melange from various European countries (mg kg⁻¹) [17]

Krajina ¹	Počet vzoriek ¹¹	Rozmedzie ¹²	Priemer ¹³
Švédsko ²	79	0,015—0,043	0,029
Nórsko ³	93	0,066—0,165	0,021
Dánsko ⁴	2	0,004—0,006	0,005
Belgicko ⁵	3	0,006—0,008	0,007
Anglicko ⁶	118	0,005—0,035	0,010
Rakúsko ⁷	8	0,006—0,013	0,009
Holandsko ⁸	3	0,005—0,007	0,006
Taliansko ⁹	4	0,005—0,006	0,005
NSR ¹⁰	59	0,001—0,240	0,011

¹Country; ²Sweden; ³Norway; ⁴Denmark; ⁵Belgium; ⁶Great Britain; ⁷Austria; ⁸The Netherlands; ⁹Italy; ¹⁰FRG; ¹¹Number of samples; ¹²Range of Hg concentration; ¹³Mean.

Literatúra

1. IUPAC Kommission für die Bestimmung von Spurenelementen in Lebensmitteln. Z. Lebensm.-Unters. -Forsch., 127, 1965, s. 272.
2. PILLAY, K. K. S. — THOMAS, Ch. C. — JAMES, J. R. — SONDEL, A. — HYCHE, C. M.: Analyt. Chem., 43, 1971, s. 1419.
3. STARÝ, J. — PRÁŠILOVÁ, J.: Radiochem. Radioanal. Lett., 26, 1976, s. 33.
4. STARÝ, J. — PRÁŠILOVÁ, J.: Radiochem. Radioanal. Lett., 24, 1976, s. 143.
5. STARÝ, J. — VALTER, B. — KRATZER, K. — PRÁŠILOVÁ, J.: Radiochem. Radioanal. Lett., 30, 1977, s. 281.

6. HALL, E. T.: J. Assoc. Off. Analyt. Chem., 57, 1974, s. 1068.
7. CAPPON, Ch. J. — SMITH, J. C.: Bull. Environ. Toxicol., 19, 1978, s. 600.
8. WEIGERT, P.: Z. Lebensm.-Unters.-Forsch., 171, 1980, s. 18.
9. PALUŠOVÁ, O.: Závěrečná správa k postgraduálnemu štúdiu Technika ochrany životného prostredia. Bratislava, Chemickotechnologická fakulta SVŠT 1980, s. 58.
10. URSÍNÝOVÁ, M. — PALUŠOVÁ, O. — RIPPEL, A.: In: Mikroelementy '82. 16. seminář o metodice stanovení a významu stopových prvků, Praha 1982, s. 151.
11. POLUEKTOV, N. S.: Analýza metoda fotometrii plomieniowej. Warszawa, WNT 1969, s. 397.
12. POLUEKTOV, N. S. — VITKUN, R. A. — ZELJUKOVA, J. V.: Ž. Analyt. Chim., 19, 1964, s. 937.
13. PALUŠOVÁ, O. — RIPPEL, A. — LACKOVÁ, M.: In: Optimalizácia postupov v analytickej chémii. Žilina, ČSVTS 1980, s. 169.
14. Závazné opatrenia 35. Vestník MZ SSR, 25, 1977, čiastka 19—20.
15. BALÁŽOVÁ, G. a kol.: Kovy v životnom prostredí. Závěrečná správa čiastkovej úlohy P-17-535-276-04. Bratislava, Výskumný ústav preventívneho lekárstva 1980, s. 222.
16. SZPRENGIER, T.: Bull. veter. Inst. Pulawy, 19, 1975, s. 99.
17. SMART, N. A.: Res. Rev., 23, 1968, s. 1.
18. HRUŠKA, J.: Acta hyg. epid. microbiol., príloha 15, 1977, s. 27.
19. FUJITA, M. — TAKEDA, Y. — TERAOKA, T. — HOSHINO, O. — UKITA, T.: Analyt. Chem., 40, 1968, s. 2042.
20. GAFFIN, S. L.: Clin. Toxicol., 10, 1977, s. 345.

Определение ртути в яйцах при помощи беспламенной атомной абсорбционной спектроскопии

Резюме

В работе описан метод определения содержания ртути беспламенной техникой на приборе, изготовленном в лабораторных условиях, который дает воспроизводимые результаты и обладает удовлетворительной чувствительностью.

Выход метода составляет 94,5—100 %. Предел доказательности составляет 0,1 нг в 1 мл, а по навеске можно определить 0,25—10,00 мкг.кг⁻¹. Стандартное отклонение в случае дозирования 5 и 25 нг ртути составляло 1,5092, и соответственно 3,7439, а стандартные отклонения среднего арифметического — 0,47724 и соответственно 1,18363.

При помощи данного метода были подвергнуты анализу образцы яиц кур крупных птицефабрик. Содержание ртути в них колебалось от 0,0006 до 0,025 мг.кг⁻¹, среднее 0,008 мг.кг⁻¹.

Determination of mercury in eggs using the method of flameless atomic absorption spectrometry

Summary

In this contribution a method is described through which the mercury content is determined by a flameless technique on an apparatus constructed in laboratory conditions. The method provides reproducible results and has the adequate sensitivity.

The taken samples need not to be prepared by a particular way before the determination of Hg.

The recovery of the method is 94.5—100%, determination limit is 0.1 ng in 1 ml, and according to the weight of sample it is possible to determine 0.25—10.00 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. At 5 and 25 ng doses of Hg standard deviations were 1.5092 and 3.7430, respectively, average standard deviations being 0.47724 and 1.18363, respectively.

Using the above mentioned method samples taken from eggs of hens from big breeding farms were analysed. The content of mercury ranged from 0.0006 to 0.025 mg.kg^{-1} , the mean being 0.008 mg.kg^{-1} .