

BARBARA MIKUŁA, BOŻENA PUZIO

OZNACZANIE OŁOWIU (II) W ŻYWNOŚCI METODĄ ICP – AES PO ZAGĘSZCZENIU NA NOŚNIKU LANTANOWYM

THE DETERMINATION OF LEAD (II) IN FOOD,
USING ICP – AES METHOD, AFTER CONDENSATION
ON THE LANTHANUM CARRIER

Z Zakładu Chemii Analitycznej Uniwersytetu Śląskiego
Kierownik: prof. zw. dr hab. F. Buhl

Dobrano warunki wydzielania i zagęszczania ołowiu na nośniku lantanowym w środowisku amoniakalnym. Wydzielony ołów po rozpuszczeniu w kwasie solnym oznaczano metodą ICP – AES oraz ditizonową. Opracowane metody oznaczania zastosowano do określenia zawartości ołowiu w wybranych próbkach żywności.

WSTĘP

Ołów należy do pierwiastków, których nadmiar w organizmie ludzkim powoduje występowanie groźnych chorób. Ważnym problemem jest kontrola poziomu tego metalu w środowisku naturalnym, szczególnie w żywności. Ze względu na niski zakres stężeń tego pierwiastka w badanych próbkach żywności przy oznaczaniu należy zwrócić uwagę na sposób przygotowania próbki do analizy.

Pośród wielu metod oznaczania śladowych ilości metali ciężkich w artykułach żywnościowych preferowane są w piśmiennictwie metody AAS [8, 6, 14, 18] oraz elektrochemiczne, szczególnie różnicowa pulsowa voltamperometria inwersyjna [4, 13, 15, 16]. Polskie Normy zalecają ekstrakcyjno-spektrofotometryczne metody oznaczania ołowiu, szczególnie metodą ditizonową [12, 2, 1].

Szybko rozwijającą się techniką oznaczania zawartości metali w żywności jest atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w płazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP – AES) [7]. Dopuszczalna zawartość ołowiu w próbkach środowiskowych może być poniżej oznaczalności metodą ICP – AES. Wskazane jest wówczas wydzielanie i zagęszczanie metali przed oznaczeniem.

Często stosowanymi metodami wydzielania i zagęszczania ołowiu są metody współstrącania na nośniku. Ślady ołowiu można wydzielić, w postaci siarczku przy użyciu srebra, rtęci lub miedzi [3, 5], współstrącić z siarczanem strontu [11], siarczanem baru [3, 10, 17]. Mikrogramowe ilości ołowiu można także wydzielić ilościowo strącając roztworem amoniaku w postaci wodorotlenku stosując lantan jako nośnik [9]. Na lantanie można również współstrącać ołów w postaci siarczków.

Celem niniejszej pracy było zbadanie przydatności metody ICP – AES do oznaczania ołowiu w próbkach żywności po jego zagęszczeniu. Do wydzielenia i zagęszczenia ołowiu wybrano metodę współstrącania na nośniku lantanowym z uwagi, że nie przeszkadza on w oznaczeniu przy stosowaniu większości metod spektrofotometrycznych i ICP – AES.

MATERIAŁ I METODYKA

Odczynniki

1) Roztwory standardowe metalu 1 mg/cm^3 produkcji „Wzomat” w Warszawie. 2) Roztwór lantanu 1 mg/cm^3 otrzymano rozpuszczając $0,2932 \text{ g La}_2\text{O}_3$ cz.d.a. w 1 cm^3 stęż. HNO_3 cz.d.a. i rozcieńczono wodą redestylowaną do objętości 250 cm^3 . 3) Roztwór tioacetamidu (AKT) $0,005 \text{ mol/dm}^3$ otrzymano rozpuszczając odpowiednią odważkę preparatu w wodzie redestylowanej. 4) Roztwór do przemywania osadu wodorotlenków wydzielonych na lantanie otrzymano przez rozpuszczenie $8 \text{ g NH}_4\text{NO}_3$ cz.d.a. w wodzie redestylowanej, następnie doprowadzono roztwór amoniakiem do pH ok. 8,5 i uzupełniono do objętości 1 dm^3 wodą redestylowaną. 5) Roztwór do przemywania osadu siarczków wydzielonych na La otrzymano przez rozpuszczenie $0,87 \text{ g NH}_4\text{Cl}$ cz.d.a. w wodzie redestylowanej i uzupełniono do 200 cm^3 .

Aparatura

Spektrofotometr „Spekol 11” firmy Carl Zeiss Jena; pehametr Typ N-517 firmy Mero – Elwro z elektrodą kombinowaną Typu SApP – 201W; Spektroflame – ICP Model M produkcji Spektro Analytical Instruments.

Do badań wybrano mleko i płynne przetwory mleczne. Z każdego produktu przygotowano próbki reprezentatywne. Do analizy pobierano 6 równoległych próbek, które mineralizowano na drodze mokrej. Zawartość ołowiu oznaczano po strąceniu na nośniku lantanowym dwiema metodami ditizonową i ICP-AES.

Wydzielanie śladów ołowiu na nośniku lantanowym sprawdzono na roztworach modelowych zawierających oprócz ołowiu inne metale ciężkie występujące jako zanieczyszczenia w produktach spożywczych. Przebadano możliwość wydzielania i zagęszczania śladów z wykorzystaniem współstrącania na lantanie w postaci wodorotlenków i siarczków.

Z roztworu kwaśnego o temp. $60^\circ - 70^\circ\text{C}$ (50 cm^3) zawierającego sól lantanu (2 mg La) strącano amoniakiem osad wodorotlenków doprowadzając roztwór do pH ok. 8,5. Po wytrąceniu dodawano jeszcze nadmiar amoniaku celem przeprowadzenia współstrącanych metali w aminokompleksy. Skoagulowany osad (30 min) odsączono i po przemyciu odpowiednim roztworem do przemywania rozpuszczano w 10 cm^3 kwasu solnego o stężeniu 2 mol/dm^3 . W otrzymanym roztworze oznaczono ołów metodą ditizonową i ICP-AES. W podobny sposób wydzielano ślady ołowiu na nośniku lantanowym w postaci siarczków.

Roztwór modelowy (50 cm^3) zawierający 2 mg La , 5 cm^3 AKT o stężeniu $0,005 \text{ mol/dm}^3$ ogrzewano na wrzącej łaźni wodnej przez 10 min . Następnie doprowadzono roztwór amoniakiem do pH 8,5 dodawano drugą porcję AKT i ogrzewano 20 min . Skoagulowany osad sączono, przemywano i rozpuszczano w 10 cm^3 gorącego NHO_3 (1 + 2). W otrzymanym roztworze oznaczano zawartość metali metodą ICP-AES.

Parametry pracy aparatu ICP-AES: moc $1,1 \text{ kW}$; częstotliwość $27,12 \text{ MHz}$; wysokość obserwacji 11 mm ; zakres monochromatora $165 - 460 \text{ nm}$; siatka halogaficzna 2400 rys/m ; dyspersja siatki $0,55 \text{ nm/mm}$; nebulizer koncentryczny typu Meinhard – $2,4 \text{ bara}$; komora mgielna: szklana wg Scolta; gaz zewnętrzny – $14,0 \text{ l/min}$; gaz wewnętrzny – $0,5 \text{ l/min}$; ilość dozowanej próbki $1 \text{ cm}^3/\text{min}$; czas integracji 3 sek ; linie analityczne dla Pb – $283,31 \text{ nm}$, Cu – $324,75 \text{ nm}$, Zn – $334,50 \text{ nm}$.

Dla ołowiu, miedzi i cynku tworzone krzywe wzorcowe w zakresie stężeń od 0,5 do 3,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$, które wpisywano w pamięć komputera. Stężenia były odczytywane z krzywych wzorcowych po ich korelacji. Wyniki pomiarów wzorca i próbek były otrzymywane przez uśrednienie 5 wyników.

Przebadano wpływ matrycy (HCl i La) na oznaczanie ołowiu metodą ICP-AES oraz objętość fazy wodnej na zagęszczanie ołowiu na lantanie i jego oznaczanie.

W celu stwierdzenia wpływu kwasowości na oznaczanie ołowiu metodą ICP-AES przygotowano wzorce zawierające odpowiednie ilości roztworu podstawowego o stężeniu 1 mg Pb/cm³ i stężonego HCl tak by stężenie HCl wynosiło 2 mol/dm³.

Przygotowano również wzorce ołowiu po strąceniu na nośniku lantanowym w środowisku amoniakalnym i rozpuszczeniu osadu w kwasie wolnym o stężeniu 2 mol/dm³.

Polskie Normy zalecają różną mineralizację próbek żywności w zależności od oznaczanego metalu. Przeprowadzone badania pozwoliły na ujednoczenie mineralizacji próbek mleka i jego płynnych przetworów do oznaczania wybranych metali metodą ICP-AES.

50 cm³ mleka lub jego płynnych przetworów zalewano 100 cm³ stężonego HNO₃ przykrywano szkiełkiem zegarkowym i pozostawiano na 24 godz. w temp. pokojowej. Następnie roztwór ogrzewano aż do pojawienia się brunatnych tlenków azotu i dodawano 20 cm³ stęż. H₂SO₄. Próbkę rozcieńczano wodą redestylowaną do ok. 300 cm³ i odparowywano do rozpoczęcia się zwęglania. Następnie dodawano ostrożnie po 1 cm³ perhydrolu. Gdy roztwór stał się bezbarwny, ogrzewano go silnie do odparowania SO₃ dodając nadmiar 30% roztworu H₂O₂. Po ostudzeniu mineralizat rozcieńczano do objętości 100 cm³ wodą redestylowaną. Z tak przygotowanych próbek pobierano 50 cm³ roztworu i strącano ołów na nośniku La roztworem amoniaku wg przepisu podanego wcześniej. Ołów po zagęszczeniu oznaczano metodą ICP-AES oraz dla porównania metodą ditizonową.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Krzywa wzorcowa oznaczania ołowiu metodą ICP-AES przy długości fali świetlnej $\lambda = 283,31$ nm ma przebieg prostoliniowy w zakresie stężeń metalu od 0,5 – 3,0 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Nie stwierdzono wpływu kwasu solnego i lantanu na oznaczanie ołowiu ww. metodą (tabela I).

Dla roztworów modelowych dobrano warunki wydzielania i zagęszczania ołowiu na nośniku lantanowym w postaci wodorotlenków i siarczków w obecności miedzi, cynku i kadmu. Otrzymane wyniki przedstawiono w tabelach II, III, IV.

Tabela I. Oznaczenia ołowiu (II) dla roztworów modelowych metodą ICP-AES.
Results of lead determination by ICP-AES in standard (model) solution.

Wprowadzono Pb ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Roztwory wodne		Roztwory kwaśne $c_{\text{HCl}} = 2 \text{ mol}/\text{dm}^3$		Roztwory po strąceniu na La	
	Oznaczono Pb ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Błąd względny (%)	Oznaczono Pb ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Błąd względny (%)	Oznaczono Pb ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Błąd względny (%)
0,500	0,485	- 2,90	0,524	+ 4,80	0,505	- 2,80
0,600	0,602	+ 1,88	0,598	+ 2,08	0,610	+ 4,07
0,800	0,805	+ 0,59	0,798	+ 1,02	0,805	+ 0,59
1,000	0,990	- 1,00	0,984	- 1,13	1,085	+ 4,50
2,000	1,960	- 2,05	2,052	+ 2,69	2,090	+ 4,50
3,000	3,003	+ 0,88	2,982	+ 0,78	2,980	- 2,67

Tabela II. Wyniki oznaczania ołowiu dla roztworów modelowych po zagęszczeniu na La w postaci wodorotlenku w obecności Cu (0,5 mg/dm³), Zn (5,0 mg/dm³) i Cd (0,01 mg/dm³). Objętość roztworu przed zagęszczeniem 50 cm³.

Results of lead determination in model solution after precipitation on La support as a hydroxide in presence of Cu (0.5 mg/dm³), Zn (5.0 mg/dm³) and Cd (0.01 mg/dm³). The solution volume before precipitation 50 cm³.

Wprowadzono Pb [μg]	Ditizon	n = 5	ICP - AES	n = 5
	Oznaczono Pb (μg)	Błąd względny (%)	Oznaczono Pb (μg)	Błąd względny (%)
2,5	2,53	+ 0,80	2,57	+ 1,20
5,0	5,18	+ 3,16	5,10	+ 2,00
7,5	7,49	- 0,13	7,41	- 1,20
10,0	9,76	- 2,30	10,31	+ 3,70

Tabela III. Wyniki oznaczania wybranych metali ciężkich dla roztworów modelowych metodą ICP-AES po zagęszczeniu na La w postaci siarczków. Objętość roztworu przed zagęszczeniem 50 cm³

Results of metals determination in model solutions by ICP-AES after precipitation on La support as sulphids. The solution volume before precipitation 50 cm³.

Metal	Wprowadzona ilość metalu (μg)	Oznaczona metalu (μg) n=5	Błąd względny (%)
Pb	2,5	1,55	38,00
	5,0	5,06	1,20
	7,5	7,65	2,00
	10,0	9,89	1,10
Zn	2,5	2,45	2,00
	5,0	5,12	2,40
	10,0	10,05	0,50
	20,0	19,95	0,25
Cu	1,0	1,06	6,00
	5,0	4,96	0,80
	10,0	10,06	0,80
	20,0	20,05	0,25

Opracowaną metodę ICP-AES oznaczania ołowiu po zagęszczeniu na La w środowisku amoniakalnym zastosowano do oznaczania tego metalu w mleku i przetworach mlecznych po zmineralizowaniu próbki. W tym samym mineralizacie oznaczano Cu i Zn metodą ICP-AES bezpośrednio oraz metodą z ditizonem. Wyniki podano w tabelach V i VI.

Dopuszczalne stężenie ołowiu w produktach mlecznych (0,15 mg/dm³) jest poniżej granicy oznaczalności bezpośredniej metody oznaczania ICP-AES. Konieczne jest wstępne wydzielenie i zagęszczenie metalu przed oznaczaniem.

Na podstawie przeprowadzonych badań nie stwierdzono wpływu kwasu solnego oraz lantanu na oznaczanie ołowiu metodą ICP-AES. Zakresy oznaczalności metodą

Tabela IV. Wyniki oznaczania ołowiu po zagęszczeniu na La w zależności od objętości początkowej fazy wodnej. Wprowadzono 7,5 μg Pb. Objętość fazy wodnej po zagęszczeniu 10 cm^3

Comparison of results of lead determination after preconcentration on La using different aqueous phase initial volumes. Pb added: 7,5 μg . The aqueous phase volume after preconcentration: 10 cm^3

Objętość początkowa (cm^3)	Stężenie Pb ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$)	Pb (μg)		Błąd względny (%)	
		Metoda ditizonowa	Metoda ICP-AES	Ditizon	ICP-AES
50	0,150	7,49	7,41	+ 0,13	- 1,20
100	0,075	7,49	7,53	- 0,13	- 0,49
150	0,050	7,53	7,57	+ 0,40	+ 0,90
200	0,037	7,49	7,55	- 0,33	+ 0,98

Tabela V. Wyniki oznaczania zawartości metali w mleku (mg/dm^3)

Results of the contents of metals determination in milk.

Metal	Metoda	Zawartość oznaczona (mg/dm^3) n=6	S	S_r	μ_{95}
Zn	ditizonowa	4,308	0,1208	0,028	4,308+0.1490
	ICP-AES	4,467	0,1530	0,034	4,469+0.1897
Cu	ditizonowa	0,060	0,0139	0,031	0,060+0.0172
	ICP-AES	0,067	0,0160	0,041	0,067+0.0199
Pb	ditizonowa	0,156	0,0119	0,076	0,156+0.0147
	ICP-AES	0,151	0,0261	0,017	0,151+0.0311

S – odchylenie standardowe pojedynczego wyniku

S_r – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej

μ – przedział ufności

Tabela VI. Wyniki oznaczania ołowiu w przetworach mlecznych metodą ICP-AES po strąceniu na La w środowisku amoniakalnym

Results of lead determination in milk products by ICP-AES after preconcentration on La in ammonia medium.

Produkt	Oznaczona zawartość Pb (mg/dm^3) n=6	S_r
Mleko 2% homogenizowane	0,115	0,056
Jogurt owocowy odtłuszczony	0,130	0,045
Kefir odtłuszczony	0,120	0,065
Śmietanka 30% tłusta kremowa	0,145	0,054
Śmietana 12% tłusta homogenizowana	0,135	0,092

S_r – odchylenie standardowe średniej arytmetycznej

ICP-AES dla roztworów wodnych, kwaśnych i w obecności lantanu są porównywalne. Stosując lantan jako nośnik można zagęścić ołów w postaci wodorotlenku i siarczku. Ilościowo można zagęścić ołów na nośniku lantanowym w środowisku amoniakalnym i oznaczyć metodą ICP-AES oraz ditizonową w zakresie stężeń 0,05–0,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. Towarzyszące metale (Zn, Cd, Cu) obecne w mleku i jego przetworach w dobranych warunkach zagęszczania pozostają w roztworze w postaci aminokompleksów. Ołów po zagęszczeniu na lantanie w postaci siarczku można oznaczyć metodą ICP-AES w zakresie stężeń 0,1 – 0,2 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$. W tych warunkach zagęszczania wytrącają się również towarzyszące metale, które można również oznaczyć.

Ponieważ wcześniejsze badania [7] wykazały, że miedź i cynk w mleku można oznaczyć bezpośrednio metodą ICP-AES po mineralizacji, do zagęszczania ołowiu w badanych produktach stosowano współstrącanie na lantanie w środowisku amoniakalnym.

WNIOSKI

1. Zastosowana metoda ICP-AES pozwala na oznaczenie bezpośrednio miedzi i cynku w mleku i przetworach po mineralizacji mokrej oraz ołowiu po strąceniu na lantanie w środowisku amoniakalnym.

2. Otrzymane wyniki metodą ICP-AES oraz ditizonową są porównywalne i charakteryzują się dobrą precyzją.

B. Mikuła, B. Puzio

DETERMINATION OF LEAD (II) IN FOOD BY INDUCTION-COUPLED PLASMA ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY (ICP-AES) AFTER CONDENSATION ON LANTHANUM CARRIER

Summary

The purpose of the study was utilization of emission atomic absorption spectrometry with excitation in induction-coupled plasma, and molecular spectrometry for determination of lead in milk and dairy products after condensation in ammonia atmosphere.

Two methods were proposed for lead condensation on lanthanum carrier – in form of hydroxide or sulphide. By coprecipitation of lead on lanthanum in ammonia atmosphere lead was separated and selectively condensed. Other metals (Zn, Cd, Cu) coexistent in food products remained as aminocomplexes in the solution. The sediment remaining after lead condensation was dissolved in 2 mol/dm³ hydrochloric acid solution.

The selected conditions of lead separation and condensation make possible determination of the metal in the concentrations from 0.01 mcg/ml to 0.2 mcg/ml by the ICP-ARS and dithisone methods.

The method of condensation and determination was used for lead determination of the metal in the concentrations from 0.01 mcg/ml to 0.2 mcg/ml by the ICP-ARS and dithisone methods.

The method of condensation and determination was used for lead determination in milk and dairy products in concentrations below $1.5 \times 10^{-5}\%$.

The studied food products were mineralized with concentrated HNO₃, H₂SO₄ and perhydrol. This mineralization method makes it possible to determine in one mineralisate directly copper and zinc by ICP-ARS and dithisone methods, and lead after condensation. The obtained results were precise and reproducible.

PIŚMIENICTWO

1. *Absan D., Lipscomb A.G.*, The determination of Lead and copper in organic materials (food-stuffs) by a dry – ashing procedure., *Analyst*, 1957, 82, 152. – 2. Analytical Methods Committee, The Determination of Lead in Foodstuffs., *Analyst* 1954, 79, 397 – 3. *Baskava Z.A.*: K voprosu ob opredelenii malych kolicestv svinca v gornych porodach., *Ž. anal. chim.*, 1959, 14, 75. – 4. *Capar S.G., Sobjok C.A.*: Defining a lowest level of reliable measurement for lead in foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1982, 65, 1029. – 5. *Claasen A., Bastings L.*: The determination of Lead in carbon and low-alloy steel according to British Standard 1121., *Analyst*, 1963, 88, 67. – 6. *Elkins E.R.*: Analytical methods used by industry for determining lead in processed foods. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1982, 65, 965. – 7. *Galas W., Kita A., Buhl F.*: Jednoczesne oznaczanie metali ciężkich w mleku metodą ICP – AES. *Roczn. PZH* 1994, 45, 285. – 8. *Janosen E., Bruene H.*: Determination of mercury, lead and cadmium in fish from the rivers Rhine and Main by flameless atomic absorption. *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 1983, 178, 168. – 9. *Marczenko Z., Kasiura K.*: Kolorymetryczna analiza śladowa srebra wysokiej czystości. Wstępne wydzielenie Au, Bi, Pb, Fe, Al na nośniku lantanowym. *Chem. Anal.* 1964, 9, 87. – 10. *Marczenko Z., Kasiura K.*: Wydzielenie i mikrokolorymetryczne oznaczanie śladowych zanieczyszczeń w cynie wysokiej czystości. *Chem. Anal.* 1965, 10, 449.

11. *Nazarenko W.A., Fuga N.A., Flantikova G.W., Estielis K.A.*: Analiz cistych metallov. Opredelenie primesej svinca i cynka v indii i mallii., *Zav. Lab.*, 1960, 26, 131. – 12. Polska Norma PN-80/-A-04011. Artykuły żywnościowe: Oznaczanie zawartości ołowiu. – 13. *Satzger R.D., Kuenen R.W., Fricke E.L.*: Determination of lead in bone meal by differential pulse anodic – stripping voltammetry using a hydrochloric acid solubilization. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.* 1983, 66, 985. – 14. *Schindler E.*: Compound procedure for determination of lead, cadmium in cereals and flour., *Dtsch. Lebensm. Rundsh.* 1983, 79, 334. – 15. *Stryjewska E., Rubel S., Henrion G.*: Statistical estimation of the influence of mineralization methods on the results of heavy metals determination in cereals by the DPASV method., *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, 327, 679. – 16. *Stryjewska E., Trzaskowska J., Rubel S.*: Oznaczanie śladów miedzi, ołowiu, kadmu i cynku w próbkach mąki i pieczywa metodą voltamperometrii inwersyjnej. *Chem. Anal.* 1991, 36, 545. – 17. *Tipcova W.G., Dvorcan A.C., Golicyna M.I., Kopnina O.I.*: Chimicesko – spektralnoe opredelenie svinca v poluprovodnikowych soedinieniach tipa A_2B_6 i ischodnych komponentach. *Ž. Anal. Chim.* 1968, 23, 1065. – 18. *Zawadzka T., Wojciechowska-Mazurek M.*: Oznaczanie ołowiu i kadmu w środkach spożywczych metodą atomkowej spektrometrii absorbcyjnej (po ekstrakcji kompleksów z APDC), Wydawnictwa Metodyczne Państwowego Zakładu Higieny 1984, 1.

Dn. 1994.05.15

40-006 Katowice, ul. Szkolna 9