

WITOLD GALAS, ANDRZEJ KITA

ZASTOSOWANIE METODY ICP-AES W WIELOPIERWIĄSTKOWEJ ANALIZIE WZORCA LIŚCI TYTONIU

APPLICATION OF THE ICP-AES METHOD TO THE MULTIELEMENT ANALYSIS IN THE REFERENCE SAMPLES OF TOBACCO LEAVES

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

Technika ICP-AES jest prostą i szybką metodą analityczną, która pozwala na bezpośrednią wielopierwiastkową analizę roztworów. W przypadku próbek biologicznych problemem analitycznym jest ich mineralizacja, zwłaszcza przy oznaczaniu pierwiastków występujących w śladowych ilościach.

W ostatnim okresie ukazało się wiele prac dotyczących zastosowania techniki ICP-AES w analizie materiałów pochodzenia roślinnego, która wymaga mineralizacji próbki polegającej na rozkładzie matrycy organicznej. W zależności od rodzaju materiału roślinnego i metody analizy, można spotkać różne sposoby przygotowania i rozkładu próbek. W przypadku liści tytoniu była to m.in. mineralizacja próbki przez spopielenie [1,6-9]. Proponuje się różne warianty postępowania, np. spopielenie w 400°C lub 800°C [6] lub po wysuszeniu próbki w 80°C, rozdrobnieniu w młynku kulowym, spopielenie jej przez podnoszenie temperatury co 100° do 500°C [1]. Mineralizację próbek liści tytoniu przeprowadzano również stosując mieszaniny $H_2SO_4-H_2O_2$, HNO_3-HClO_4 , $HNO_3-H_2SO_4-HClO_4$ i $HNO_3-H_2SO_4-H_2O_2$. Stwierdzono zadowalający efekt mineralizacji z użyciem mieszanin $H_2SO_4-HNO_3-HClO_4$ (1 : 3 : 2) lub $H_2SO_4-HNO_3$ (1:2) po których dodawano H_2O_2 [6, 8].

Zaproponowano też ciekawy sposób polegający na prasowaniu wysuszonych w 100°C liści tytoniu pod obciążeniem 25 ton i formowane w ten sposób pastylki były analizowane metodą rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej (XRF) dla 16 pierwiastków [5].

Najczęściej stosowaną metodą analizy jest atomowa spektrometria absorpcyjna (AAS) np. płomieniowa [1] czy wykorzystująca piec grafitowy (GF-AAS) [2,7-9]. Stosując GF-AAS analizowano próbki w postaci zawiesiny lub stałej [2]. Metodą AAS oznaczano bezpośrednio niewielką liczbę pierwiastków, m.in. Pb, Cd, Ni, Co [2]; Cu, Zn, Mn, Fe [1]; Cd, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, Pb, [7, 8].

W niniejszej pracy przedstawiono sposób bezpośredniego oznaczania Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr i V w próbkach proszkowych po mineralizacji techniką ICP-AES na przykładzie wzorca tytoniu CTA-OTL-1 [3].

MATERIAŁ I METODYKA

Odczynniki i aparatura

W pracy korzystano z wody redestylowanej, stężonych kwasów: azotowego, siarkowego, solnego, fluorowodorowego i nadchlorowego oraz wody utlenionej (30%). Odczynniki były o stopniu czystości cz.d.a. Roztwory wzorcowe Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sr i V o stężeniu 1 mg/cm^3 były produkcji „Wzormat”, wzorce P i S o stężeniu 1 mg/m^3 przygotowano przez rozpuszczenie odpowiednich ilości K_2SO_4 i KH_2PO_4 [4].

Do badań użyto wzorca tytoniu „Oriental Tobacco Leaves” o symbolu CTA-OTL-1; producent: Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa.

Spektrometr ze wzbudzeniem w plazmie sprzężonej indukcyjnie Spectroflame ICP M produkcji Spectro Analytical Instruments (Niemcy). Parametry pracy aparatu: moc 1.1 kW; częstotliwość 27.12 MHz; palnik kwarcowy rozbieralny; gaz zewnętrzny (coolant gas) 14.0 l/min.; gaz pośredni (auxiliary gas) 0.5 l/min.; nebulizer koncentryczny typu *Meinhard* 2.4 bara; komora mgielna wg *Scotta*; ilość dozowanej próbki $1 \text{ cm}^3/\text{min.}$; zakres monochromatora 165–460 nm; siatka holograficzna 2400 rys/mm; dyspersja siatki 0,55 nm/mm; wysokość pomiaru emisji nad cewką indukcyjną 11 mm; czas integracji 3 s; linie analityczne: Al 394,401 nm, Cd 228,082 nm, Cr 267,716 nm, Cu 324.754 nm, Fe 261.187 nm, Li 670 784 nm, Mg 278.297 nm, Mn 403.076 nm, Ni 341.476, P 213.618 nm, Pb 283.306 nm, S 182.625 nm, Sr 346.446 nm, V 310.230 nm.

Przygotowanie i pomiar próbek

Próbki wzorca tytoniu mineralizowano na mokro przez zatopienie w rurce kwarcowej. Do mineralizacji używano następujące mieszaniny kwasów: HNO_3 , $\text{HNO}_3\text{-HCl}$, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, $\text{HNO}_3\text{-HF}$ z których najkorzystniejszym okazał się HNO_3 . Próbki przygotowano przez dokładne odważenie wzorca tytoniu w rurce kwarcowej (ok. 300 mg) i dodanie 1 cm^3 stęż. HNO_3 . Użycie mniejszej ilości HNO_3 niż 1 cm^3 dawało niecałkowitą mineralizację, natomiast większa ilość powodowała nadmierne zakwaszenie próbki i bardzo duży przyrost wydzielających się tlenków azotu, co zwiększało prawdopodobieństwo rozerwania próbki. Rurki zatapiano i ogrzewano w suszarce w temp. 430 K w ciągu 4 godzin (krótszy czas nie był wskazany ze względu na niecałkowitą mineralizację). Ponieważ po mineralizacji w próbkach panowało duże nadciśnienie, dlatego przed otwarciem były one oziębione w suchym lodzie. Do mineralizatu dodawano $0,5 \text{ cm}^3$ stęż. HNO_3 i przenoszono do kolbki 5 cm^3 uzupełniając wodą redestylowaną. Ze względu na różny poziom stężeń pierwiastków w próbkach po mineralizacji, bezpośrednio oznaczano: Cd, Cr, Ni, Pb i V. Natomiast w celu oznaczenia Al, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, P, S i Sr z przygotowanej uprzednio próbki pobierano 1 cm^3 roztworu i rozcieńczano do stałej objętości 10 cm^3 .

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Wyniki zawartości poszczególnych pierwiastków w przeliczeniu na masę próbki, wraz z przedziałami ufności, w próbkach tytoniu po mineralizacji z użyciem samego HNO_3 zamieszczono w tabeli I. Przedstawione wyniki są średnimi z 10 równoległych mineralizacji.

Stwierdzono, że po mineralizacji z użyciem samego HNO_3 , w każdym przypadku pozostawał osad. Osad ten rozpuszczał się po dodaniu stężonego kwasu fluorowodorowego (HF). W celu optymalizacji ilości dodawanego stężonego HF, do mineralizatu dodawano $0,5 \text{ cm}^3$ stężonego HNO_3 oraz $0,15 \text{ cm}^3$, $0,25 \text{ cm}^3$ i $0,5 \text{ cm}^3$ stężonego HF, a następnie całość ogrzewano w celu odparowania nadmiaru HF. Tabela II przedstawia wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków w próbkach po dodaniu różnych ilości stężonego HF.

Tabela I. Wyniki oznaczeń pierwiastków ($\mu\text{g/g}$) we wzorcu tytoniu z użyciem HNO_3 .

The results of the determination of the elements ($\mu\text{g/g}$) in the standard samples of the tobacco leaves with the use of HNO_3 acid.

Pierwiastek	Zawartość podana w atęście ($\mu\text{g/g}$)	+0.5 ml HNO_3 ($\mu\text{g/g}$)
Al	1740 \pm 290	1027 \pm 60
Cd	1,12 \pm 0,12	1,19 \pm 0,17
Cr	2,59 \pm 0,32	2,32 \pm 0,18
Cu	14,1 \pm 0,5	14,2 \pm 0,7
Fe	989	1004 \pm 104
Li	23,0 \pm 1,8	22,2 \pm 1,0
Mg	4470 \pm 210	4264 \pm 173
Mn	412 \pm 14	404 \pm 12
Ni	6,32 \pm 0,65	5,49 \pm 0,19
P	2892 \pm 134	2874 \pm 52
Pb	4,91 \pm 0,80	3,11 \pm 0,12
S	7320 \pm 810	7703 \pm 153
Sr	201 \pm 20	210 \pm 34
V	3,08 \pm 0,42	3,56 \pm 0,59

Tabela II. Wyniki oznaczeń pierwiastków ($\mu\text{g/g}$) we wzorcu tytoniu z użyciem HNO_3 oraz różnych ilości HF.

The results of the determination of the elements ($\mu\text{g/g}$) in the standard samples of the tobacco leaves with the use of HNO_3 acid and various amounts of the HF acid.

Pierwiastek	Zawartość podana w atęście ($\mu\text{g/g}$)	+0,5 ml HNO_3 +0,15 ml HF	+0,5 ml HNO_3 +0,25 ml HF	+0,5 ml HNO_3 +0,5 ml HF
Al	1740 \pm 290	1904 \pm 54	2022 \pm 134	3343 \pm 519
Cd	1,12 \pm 0,12	0,76 \pm 0,52	1,11 \pm 0,12	1,00 \pm 0,36
Cr	2,59 \pm 0,32	2,51 \pm 0,22	2,66 \pm 0,25	3,27 \pm 0,48
Cu	14,1 \pm 0,5	14,1 \pm 0,7	14,0 \pm 0,9	13,5 \pm 2,4
Fe	989	993 \pm 42	1070 \pm 50	1334 \pm 142
Li	23,0 \pm 1,8	22,4 \pm 0,6	22,8 \pm 0,5	23,5 \pm 1,6
Mg	4470 \pm 210	4368 \pm 147	4336 \pm 239	4641 \pm 409
Mn	412 \pm 14	403 \pm 5	402 \pm 16	404 \pm 5
Ni	6,32 \pm 0,65	6,17 \pm 0,24	6,41 \pm 0,54	8,98 \pm 1,17
P	2892 \pm 134	2861 \pm 45	2851 \pm 55	3076 \pm 556
Pb	4,91 \pm 0,80	4,61 \pm 0,33	4,95 \pm 0,47	9,86 \pm 1,43
S	7320 \pm 810	7703 \pm 877	8553 \pm 1447	7843 \pm 64
Sr	201 \pm 20	200 \pm 13	206 \pm 6	230 \pm 102
V	3,08 \pm 0,42	3,35 \pm 0,38	3,74 \pm 0,59	5,22 \pm 0,54

Jak wynika z tabeli I użycie samego HNO_3 nie daje w pełni zadowalających rezultatów. Wyniki oznaczeń Mg, Ni, Pb a zwłaszcza Al są zaniżone. W szczególności zawartość Al jest prawie o połowę niższa od wartości podanej w atęście. Świadczy to

o tym, że Al jest głównym składnikiem pozostającego po mineralizacji osadu, co potwierdziły badania spektrograficzne i rentgenograficzne. Osad ten ulegał rozтворzeniu po dodaniu do mineralizatu stężonego HF, a wyniki uzyskanych oznaczeń pierwiastków były zgodne z atestem wzorca liści tytoniu. Z tabeli II wynika, że najbardziej optymalną ilością dodawanego stęż. HF do mineralizatu jest 0,25 ml.

WNIOSKI

1. Przedstawiony sposób mineralizacji zapewnia pełną izolację próbek od otoczenia i małe zużycie odczynników.

2. Ze względu na ilość oraz zakres stężeń oznaczanych pierwiastków przedstawiony sposób mineralizacji i analiza próbek metodą ICP-AES mogą być również zastosowane do oznaczania śladowych ilości pierwiastków w produktach sypkich pochodzenia roślinnego, takich jak: cynamon, imbir, gałka muszkatołowa.

W. Galas, A. Kita

APPLICATION OF THE ICP-AES METHOD TO THE MULTIELEMENT ANALYSIS IN THE REFERENCE SAMPLES OF TOBACCO LEAVES

Summary

The method of the atomic emission spectrometry with an excitation in the inductively coupled plasma ICP-AES has been applied to the simultaneous analysis of the elements: Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr and V in the tobacco leaves samples CTA-OTL-1. The spectrometric analyses have been carried out on the emission spectrometer Spectroflame ICP M. About 300 mg of the sample and 1 cm³ of the concentrated HNO₃ acid have been sealed in the quartz tube and mineralized by the pressure method. Since the ICP-AES technique is the most suitable to the direct analysis of the solutions, the main problem to solve was a mineralization of the sample. An application of the HNO₃ acid alone did not give satisfactory results – unsolved residue remained. As a consequence the results for Mg, Ni, Pb were too low, whereas for the Al – nearly twice lower than the respective values given in the sample reference data. It has been observed that an addition of the conc. HF acid helps to dissolve the residue and, consequently, the optimization of the mineralization process in the presence of the HNO₃-HF mixture has been carried out. The results show that the appropriate amount of the HF acid to be added is 0.25 cm³. The other methods of mineralization using various mixtures of acids did not give good results. Only HNO₃-HF mixture used in appropriate proportions give results in agreement with provided sample characteristics. The samples after mineralization have been diluted with redistilled water mineralization have been diluted with redistilled water up to 5 cm³. Since the level of concentration of the investigated elements has been very different – the direct determination has been carried out only with respect to Cd, Cr, Ni, Pb and V elements. In order to determine the concentration of the Al, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, P, S and Sr the original solution has been diluted ten times i.e. from 1 cm³ to 10 cm³. This method is the most suitable to the analysis of the various powdered materials of plant origin.

PIŚMIENNICTWO

1. De Benzo Z.A., Fernandez M.R., Carrion N., Eljuri E.: Determination of copper, zinc, iron and manganese in slurries of ashed plant tissue by atomic absorption spectrometry., *At. Spectrosc.*, 1988, 9, 87. – 2. Dobrowolski R., Mierzwa J.: Direct solid vs. slurry analysis of tobacco leaves for some trace

metals by graphite furnace AAS. A comparative study., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, 344, 340. – 3. *Dybczyński R., Polkowska-Motrenko H., Samczyński Z., Szopa Z.*: New Polish certified reference materials for multielement inorganic trace analysis., *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, 345, 99. – 4. *Marczenko Z.*: Spektrofotometryczne oznaczanie pierwiastków., PWN, Warszawa 1979, wyd. 3, str. 292 i 550. – 5. *Martin J.M.*: Analysis of selected elements in tobacco by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry., *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1988, 71, 1038. – 6. *Peral - Fernandez J.L., Quejido - Cabezas A.J., Reyes-Andres J.*: Comparison of mineralization methods for tobacco samples by use of cluster analysis., *An. Qium., Ser. B*, 1987, 83, 329. – 7. *Peral - Fernandez J.L., Reyes - Andres J.*: Comparative study of sample preparation methods for atomic absorption analysis of mineral elements in plant materials. I. Analysis for elements in tobacco., *An. Bromatol.*, 1987, 39, 103. – 8. *Peral - Fernandez J.L., Reyes - Andres J.*: Comparative study of sample preparation methods for atomic absorption analysis of mineral elements in plant materials. II. Optimization of sample preparation methods., *An. Bromatol.*, 1987, 39, 111. – 9. *Zhou L.*: Graphite furnace AAS determination of micro amounts of lithium in tobacco., *Lihua Jianyan, Huaxue Fence*, 1991, 27, 45.

Dn. 1994.07.19

40-006 Katowice, ul. Szkolna 9