

BARBARA MIKUŁA, BOŻENA PUZIO

OZNACZANIE ŚLADOWYCH ILOŚCI Cu, Cd, Pb, Co i Ni W MATERIALE
ROŚLINNYM TECHNIKĄ ICP-AES

THE DETERMINATION OF Cu, Cd, Pb, Co AND Ni IN PLANT MATERIAL WITH
THE USE OF THE ICP-AES METHOD

Zakład Chemii Analitycznej Uniwersytetu Śląskiego
40–006 Katowice, ul. Szkolna 9
Kierownik: prof. dr hab. F. Buhl

W pracy przedstawiono możliwość zastosowania nośników nieorganicznych do wydzielenia śladowych zawartości metali ciężkich z roztworów wodnych. Określono optymalne warunki współstrącania jonów Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II) i Co(II) z Mg(OH)₂ i oznaczania metodą ICP-AES. W rezultacie opracowano prostą metodę grupowego zagęszczania i oznaczania powyższych metali w próbkach materiału roślinnego.

Szczególne ryzyko dla organizmów żywych stanowią metale ciężkie takie jak Cd, Pb, As, Sn. Tym wysokotoksycznym metalom towarzyszą Cu, Zn, Co, Ni czy Fe, których zawartość w środowisku naturalnym ma również wpływ na organizm ludzki. Dla celów badawczych oznacza się śladowe zawartości pierwiastków zarówno tych, które posiadają własności toksyczne jak i tych, które są niezbędne do prawidłowego działania organizmu.

Współczesne techniki analityczne pozwalają na wielopierwiastkową analizę badanej próbki środowiskowej gdy stężenie składnika oznaczanego (analitu) jest powyżej granicy oznaczalności danej techniki. W wielu zadaniach analitycznych ten warunek nie jest spełniony. Wówczas końcowe oznaczenie analitu musi być poprzedzone jego zagęszczaniem.

Jedną z wielu metod zagęszczania śladowych zawartości metali ciężkich są metody strąceniowe z nośnikami. Między innymi jako nośniki mogą być stosowane związki nierganiczne np. Fe(OH)₃ [14, 5], La(OH)₃ [6–10], Al(OH)₃ [2, 3, 9, 11, 12].

W wielopierwiastkowej analizie próbek środowiskowych coraz częściej stosowana jest atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej [1, 8, 9].

Praca obejmuje wyniki badań zastosowania Mg(OH)₂ do zagęszczania wybranych metali ciężkich, a następnie oznaczania metodą ICP-AES. Opracowane optymalne warunki grupowego wydzielenia i zagęszczania Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) z nośnikiem magnezowym zastosowano do oznaczania ww. metali w materiale roślinnym.

MATERIAŁ I METODYKA

Odczynniki

Roztwory wzorcowe Cd, Cu, Pb, Co i Ni zawierające 1 mg/cm^3 – Wzormat; roztwór magnezu zawierający 1 g/dm^3 otrzymany z $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cz.d.a. (POCh); roztwór wodorotlenku sodu o stężeniu 0.1 mol/dm^3 ; bufor boranowy o pH 11,0 otrzymany przez zmieszanie 0.1 mol/dm^3 NaOH i 0.05 mol/dm^3 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ w stosunku 50:50; kwas chlorowodorowy ($d=1.18 \text{ g/cm}^3$) cz.d.a.; kwas chlorowy (VII) ($d=1.65 \text{ g/cm}^3$) cz.d.a.; kwas azotowy (V) ($d=1.4 \text{ g/cm}^3$) cz.d.a.; woda utleniona 30%;

Aparatura

Spectroflame – ICP Model M (Spectro Analytical Instruments); mineralizator M-9 (WSL – Bytom); wysokoobrotowy młynek wirnikowy „pulverisette 14” (FRISCH).

Parametry pracy Spectroflame – ICP Model M

Moc 1,1 kW; częstotliwość 27,12 MHz; wysokość obserwacji 11 mm; zakres monochromatora 165 – 460 nm; siatka holograficzna 2400 rys m^{-1} ; dyspersja siatki 0.55 nm mm^{-1} ; nebulizer koncentryczny typu *Meinhard* – 2,4 bara; komora mgielna szklana wg *Scotta*; gaz zewnętrzny – 14.0 l min^{-1} ; gaz wewnętrzny – 0.5 l min^{-1} ; ilość dozowanej próbki $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; czas integracji 3 s.

Badania wstępne

Wyznaczono optymalne parametry procesu wydzielania i zagęszczania: pH, ilość nośnika, czas mieszania oraz sposób rozpuszczania uzyskanego osadu stosując wodne modelowe roztwory o zawartości metali $5 \mu\text{g}$.

Zawartość analitu w otrzymanych próbkach po zagęszczaniu oznaczono techniką ICP-AES, korzystając z programu równoczesnego oznaczania Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II). Wpływ matrycy uwzględniono stosując odpowiednio przygotowane wzorce korekcyjne zawierające określone składniki matrycy (HCl, Mg(II)). Na podstawie otrzymanych wyników obliczono efektywność zagęszczania jako procentowy odzysk.

Dobre warunki równoczesnego współstrącania Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) z nośnikiem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ zastosowano do oznaczania tych metali w materiale roślinnym po mineralizacji.

Przepis analityczny

Przygotowanie próbek. Z próbki materiału roślinnego wysuszonego do powietrznie suchej masy (p.s.m.) o średnicy ziarna 1 mm, rozdrobnionego w wysokoobrotowym młynku wirnikowym „pulverisette 14”, odważono 1 g i mineralizowano 10 cm^3 mieszany $\text{HNO}_3 : \text{HClO}_4$ (3:1) w temp. 200°C w mineralizatorze typu M-9. Po odparowaniu próbki do małej objętości dodawano po 1 cm^3 perhydrolu aż do całkowitego rozkładu matrycy organicznej. Następnie po ostudzeniu mineralizat rozcieńczano do objętości 50 cm^3 .

Wydzielanie i oznaczanie Cd, Cu, Pb, Co i Ni. Otrzymane próbki po mineralizacji zobojętniano, dodawano 2 cm^3 roztworu chlorku magnezu o stężeniu 1 mg Mg/cm^3 i doprowadzano pH roztworu do wartości 11,0 za pomocą roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm^3 . W celu utrzymania stałego pH roztworu dodawano 10 cm^3 buforu boranowego o pH 11,0. Następnie próbki ogrzewano w łaźni wodnej przez 20 minut w temperaturze 70°C . Po ostudzeniu wytrącone osady sączono na sączku bibułowym twardym i rozpuszczano w 10 cm^3 HCl o stężeniu 2 mol/dm^3 .

W otrzymanym roztworze oznaczano zawartość Cd, Cu, Pb, Co i Ni techniką ICP-AES korzystając z programu równoczesnego oznaczania tych metali stosując wzorce korekcyjne zawierające matrycę (Mg(II), HCl).

OMÓWIENIE WYNIKÓW

Na drodze eksperymentu ustalono że jony magnezu i kwas solny w nieznacznym stopniu wpływają na równoczesne oznaczanie Cd(II), Cu(II), Pb(II), Co(II) i Ni(II) techniką ICP-AES. Modelowe krzywe wzorcowe zawierające matrycę mają przebieg prostoliniowy w stosowanym zakresie stężeń 0,1–2,0 ppm dla Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) oraz 0,2–2 ppm dla Pb(II) przy długościach fal świetlnych dla Cu – 324,75nm, Cd – 228,80nm, Co – 238,39nm, Ni – 352,45nm i Pb – 283,31nm.

Ustalając optymalne warunki grupowego współstrącania badanych metali stwierdzono, że grupowe ilościowe zagęszczanie Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) uzyskuje się przy pH 11,0. Opracowana metoda współstrącania wymaga ogrzewania roztworu. Stwierdzono, że 20 minutowe ogrzewanie roztworu sprzyja ilościowemu grupowemu wydzielaniu metali z nośnikami. Efektywność zagęszczania w tych warunkach wynosi około 96%.

Osady Mg(OH)₂ z współstrąconymi jonami badanych metali są rozpuszczalne w kwasach mineralnych. Stwierdzono, że w celu oznaczania zawartości Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) po zagęszczeniu techniką ICP-AES osady należy rozpuszczać 10 cm³ roztworu kwasu chlorowodorowego o stężeniu 2 mol/dm³.

W dobranych optymalnych warunkach grupowego zagęszczania można oznaczyć techniką ICP-AES Pb(II), Cd(II), Cu(II), Co(II) i Ni(II) w zakresie stężeń 0,012 – 0,2 ppm przy użyciu stosowanego nośnika.

Opracowana metoda zagęszczania metali ciężkich z nośnikiem magnezowym w postaci wodorotlenków pozwala obniżyć o rząd granicę oznaczalności badanych metali techniką ICP-AES.

W tabeli I przedstawiono wyniki wielopierwiastkowej analizy metodą ICP-AES po zagęszczeniu z badanym nośnikiem nieorganicznym dla roztworów modelowych. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono możliwość stosowania Mg(OH)₂ jako noś-

Tabela I. Wyniki oznaczania metali w roztworach modelowych metodą ICP-AES po zagęszczeniu z Mg(OH)₂. Wprowadzono 5 µg metali.
Results of metal determination in model solution, using ICP-AES method, after precipitation on the Mg(OH)₂. 5 µg of all metals

Metal	Oznaczono µg	Odzysk %	Błąd względny %
Cd	4,64	94,4	1,68
Pb	4,85	97,0	1,05
Co	4,83	96,6	1,97
Ni	4,84	96,8	1,52
Cu	4,77	95,4	3,22

Tabela II. Wyniki oznaczania metali w materiale certyfikowanym – Oriental Tobacco Leaves (CTA-OTL-1) metodą ICP-AES po zagęszczeniu z wodorotlenkiem magnezu.

Results of metal determination in certified material – Oriental Tobacco Leaves (CTA-OTL-1) with the use of the ICP-AES, after pre-concentration on magnesium hydroxide.

Metal	Zawartość $\mu\text{g/g}$		Błąd względny %	$\mu_{95} = x + t_s$ N = 5
	Deklarowana	Oznaczona		
Cd	1,12 \pm 0,12	1,14	5,09	1,14 \pm 0,073
Pb	4,91 \pm 0,80	4,18	3,92	4,18 \pm 0,072
Co	0,879 \pm 0,039	0,867	2,15	0,867 \pm 0,008
Ni	6,32 \pm 0,65	5,41	5,62	5,41 \pm 0,145
Cu	14,1 \pm 0,5	13,75	1,12	13,75 \pm 0,089

Tabela III. Wyniki analizy próbek roślin, po zagęszczeniu z $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Results of analysis of plant samples, after precipitation on the $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Próbka	Metal	Oznaczono $\mu\text{g/g}$	Błąd względny %	$\mu_{95} = x + t_s$ n = 5
Burak	Cd	0,67	5,2	0,067 \pm 0,012
	Pb	1,95	5,7	1,95 \pm 0,117
	Ni	1,59	7,6	1,59 \pm 0,127
	Cu	3,24	9,3	3,24 \pm 0,316
Marchew	Cd	1,00	3,1	1,00 \pm 0,032
	Pb	4,82	5,9	4,82 \pm 0,298
	Ni	2,59	8,9	2,59 \pm 0,450
	Cu	3,60	4,7	3,60 \pm 0,177
Ziemniak	Cd	0,52	3,4	0,51 \pm 0,022
	Pb	1,67	5,8	1,67 \pm 0,121
	Ni	1,09	7,6	1,06 \pm 0,099
	Cu	8,13	7,1	8,13 \pm 0,071
Nasiona grochu	Cd	0,79	4,6	0,79 \pm 0,038
	Pb	4,68	4,2	4,49 \pm 0,206
	Ni	0,79	3,6	0,79 \pm 0,029
	Cu	4,55	6,2	4,55 \pm 0,296
Nasiona fasoli	Cd	0,36	7,1	0,36 \pm 0,022
	Pb	3,60	5,7	3,60 \pm 0,215
	Ni	2,50	9,4	2,50 \pm 0,246
	Cu	5,60	8,9	5,60 \pm 0,523

nika do zagęszczania wybranych metali ciężkich w postaci wodorotlenków. Wyniki są porównywalne i charakteryzują się dobrą precyzją.

Do sprawdzenia wiarygodności otrzymanych oznaczeń tychże metali w materiałach środowiskowych po zagęszczeniu z nośnikiem magnezowym zastosowano certyfikowany materiał odniesienia – Liście Tytoniu typu Oriental (CTA-OTL-1) – tabela II. Otrzymane wyniki są zgodne z deklarowaną zawartością. Wyniki w pełni potwierdzają użyteczność metody w oznaczaniu zawartości metali ciężkich w materiale roślinnym.

Metodę zagęszczania z nośnikiem $Mg(OH)_2$ zastosowano do równoczesnego zagęszczania i oznaczania techniką ICP-AES miedzi, ołowiu, kadmu, kobaltu i niklu w materiale roślinnym. Tabela III przedstawia wyniki oznaczania $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$ i $Ni(II)$ w warzywach, bulwach ziemniaka, nasionach grochu i fasoli.

W próbkach środowiskowych nie oznaczono kobaltu, gdyż jego zawartość była na granicy wykrywalności lecz poniżej granicy oznaczalności proponowaną techniką analityczną.

WNIOSKI

1. Zastosowanie nośnika $Mg(OH)_2$ pozwala na opracowanie prostej metody grupowego wydzielania i zagęszczania jonów $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$ i $Ni(II)$ z materiału roślinnego, a następnie ich oznaczania techniką ICP-AES.

2. Otrzymane wyniki oznaczeń w atestowanym materiale odniesienia potwierdzają wiarygodność oznaczeń Cd , Cu , Ni , Pb i Co techniką ICP-AES po zagęszczeniu z $Mg(OH)_2$.

3. Opracowana prosta i ekonomiczna metoda zagęszczania może być zaproponowana do rutynowej analizy materiału roślinnego, w których zawartość wymienionych metali wynosi około $5 \times 10^{-5} \%$.

B. Mikuła, B. Puzio

THE DETERMINATION OF Cu , Cd , Pb , Co i Ni IN PLANT MATERIAL WITH THE USE OF THE ICP-AES METHOD

Summary

The purpose of the study was utilization of emission atomic absorption spectrometry with excitation in induction-coupled plasma for determination of $Cu(II)$, $Pb(II)$, $Cd(II)$, $Co(II)$ i $Ni(II)$ in plant material. The possibility of using inorganic carrier for separation of trace amounts of heavy metals from aqueous solution is presented. Optimal conditions for coprecipitation of metal ions with $Mg(OH)_2$ as well as for their determination by means of the ICP-AES method are described. The conditions of heavy metals separation and concentration make possible determination of the metals in the concentration from 0.01 to 0.20 $\mu g/ml$ by the ICP-AES. As a result simple method was elaborated for group concentration and determination of the above mentioned metals in samples of plant material. The studied food products were mineralized with concentrated HNO_3 , $HClO_4$ and perhydrol. The method of preconcentration and determination was used for metals determination in dairy products in concentrations about $5 \times 10^{-5} \%$. As a result simple and economical method was elaborated for group preconcentration and determination of the above mentioned metals in samples of plant material.

PIŚMIENNICTWO

1. Galas W., Kita A., Buhl F.: Jednoczesne oznaczanie metali w mleku techniką ICP-AES. Roczn. PZH 1994, 45, 285–291.
2. Iwanow W. M., Busew A. I., Smirnowa L. Z.: Koncentrowanie kobał'ta na gidrookisi aljuminija v pricutstvii perekisi vodoroda. Zh. Anal. Khim. 1970, 25, 1149–1153.
3. Tipcowa-Jakableva W. G., Dworcan A. G., Cemoniowa I. B.: Koncentrowanie primesej metedom soosażdenija pri spektral'nom analize kadmija vysokoj gistoty. Zh. Anal. Khim., 1970, 25, 686–690.

4. *Kolesow G. M.*: Neutronno – aktivacionnoe opredelenie redkozemel'nych elementov v obrazcach zemnogo i kocmiceskogo veščestva. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1975, 20, 497–510.
5. *Lewiedinskaya M. P., Czujko W.T.*: Koncentrirovanie nekatorych mikroelementov coosazdieniem so cmes'ju gidrookisej magnija i železa dlja spektral'nogo analiza. *Zh. Anal. Khim.* 1973, 28, 863–866.
6. *Marczenko Z., Kasiura K.*: Kolorymetryczna analiza śladowa srebra wysokiej czystości. Wstępne wydzielenie Au, Pb, Bi, Fe, i Al na nośniku lantanowym. *Chem. Anal., (Warsaw)* 1964, 9, 87–94.
7. *Marczenko Z., Mojski M.*: The scheme of separation and colorimetric determination of trace amounts of 18 metals. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1967, 12, 1155–1169.
8. *Mikula B., Puzio B.*: Oznaczanie ołowiu (II) w żywności metodą ICP-AES po zagęszczeniu na nośniku lantanowym. *Roczn. PZH* 1995, 46, 31–37.
9. *Mikula B., Puzio B.*: Inorganic Carriers for Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometric Determination of Trace Amounts of Cu, Cd, Pb, Co and Ni. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1999, 44, 103–106.
10. *Mullen I. D.*: The determination of selenium and other impurities in high – purity copper by flameless atomic – absorption spectrophotometry. *Talanta* 1976, 23, 846–848.
11. *Pitwell L. R.*: Determination of Samarium and other Rare Earth. *Analyst* 1961, 86, 137–140.
12. *Skorbo-Trybułowa Z., Chwastowa J.*: Oznaczanie domieszek w stopach srebra. Oznaczanie żelaza, bizmutu, ołowiu, arsenu i cynku. *Chem. Anal. (Warsaw)* 1961, 9, 859–864.

Otrzymano: 2000.10.27