

ОПРЕДЕЛУВАЊЕ ТРАГИ ОД ТЕШКИ МЕТАЛИ ВО БИОЛОШКИ МАТЕРИЈАЛИ СО МЕТОДОТ НА АНОДНА STRIPPING ВОЛТАМЕТРИЈА

I. Определување на олово и бакар во кравјо млеко од општествениот сектор на Скопското подрачје (регион I)

М. Георгиева, И. Пиљац и Б. Топузовски

Опишано е практичното изведување на анодната stripping волтаметрија при определувањето на траги на метали во биолошки материјали (кравјо млеко). Разгледана, помеѓу другото, е постапката за приготвување на образците од органски материјал за анализа, видот на употребената работна електрода итн. Прикажана е и едноставната апаратура, на база на операциони засилувачи, за stripping анализа, со линеарен сигнал на побуда. Резултатите од извршените определувања со предложениот метод покажаа дека анодната stripping волтаметрија, со линеарна промена на потенцијалот, е една од надежните електроаналитички техники за определувања траги на метали.

У В О Д

Досегашните испитувања за контаминираноста на хранливите продукти со тешки метали покажале, дека и млекото, како предмет на истражување, може да послужи како индикатор за нивото на загадувањето на храната од животинско потекло. Од посебна важност се: оловото, кадмиумот, талиумот, живата и арсенот.

Како што досега е познато, оловото не е есенцијален елемент во исхраната, како ова прашање сè уште не е подетално испитано. Оловото е протоплазматичен отров со широк спектар на дејствување кој предизвикува одредени пореметувања, пред сè, во крвта, реналниот систем иако и централниот нервен систем. Освен тоа, оловото причинува пореметување во активноста на некои ензими. Еден од најјасните примери за инхибиторскиот ефект на оловото врз актив-

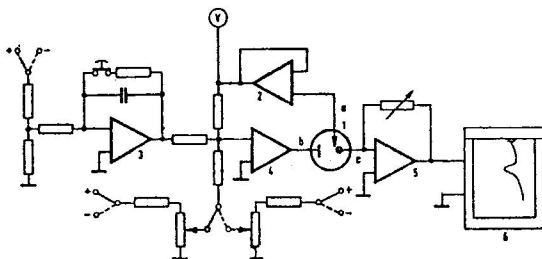
носта на ензимите се манифестира при биосинтезата на хемот. Понатаму, оловото го пореметува метаболизмот на различните витамини, ја снижува имунолошката реактивност на организмот итн. (1).

Бакарот спаѓа во есенцијалните елементи во траги и игра позитивна улога во организмот. Меѓутоа, во повисоки концентрации е отворен, а причинува и оштетување на нервниот систем. Повисоките концентрации предизвикуваат хемолиза (2).

Модерните инструментлни електроаналитички методи, особено диференцијалната пулс поларографија и анодната stripping волтаметрија, продираат готово во сите подрачја на науката каде се применува аналитичката хемија на елементите во траги. Во овој труд, се изнесени резултатите од определената содржина на олово и бакар во кравјо млеко од општествениот сектор на скопското подрачје, со методот на анодна stripping волтаметрија.

АПАРАТУРА

Употребената мерна апаратура е конструирана лабораториски врз база на операциони засилувачи. Шематски е прикажана на сл. 1. Апаратурата се состои од: потенциостат, напонско следило, интегратор и дел за претворба на електричната струја во напон. Сите составни делови на апаратурата се изведени со соодветно повзување на пасивните електрични елементи и операционите засилувачи (3). Сигналот на одзив, во процесот на анодното растворање, по претворбата во напонски сигнал, е регистриран на $X - t$, пишувач.

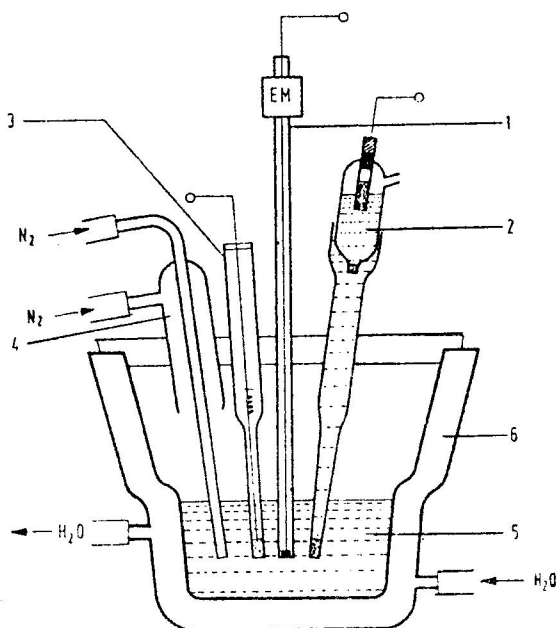


Сл. 1. Електрохемијска апаратура на база на операциони засилувачи

- 1) триелектродна ќелија со: работна, референтна и помошна електрода
- 2 и 4) засилувачи што го чинат потенциостатот
- 3) интегратор на напон
- 5) дел за претворба на струјата во напон
- 6) $X - t$, пишувач

Мерењата се изведени на температура од 298 К, одржувана со циркулација на термостатирана вода, а употребената триелектродна ќелија е прикажана на слика 2. Стаклената мерна ќелија со двојни

сидови за термостатирање, содржи отвори за довод и одвод на азот, електроди и додавање на стандарден раствор. За работна електрода е користена живата филм-електрода. Живиниот филм е нанесен на инертен носач („стаклест јаглен“) со истовремено излучување на жива и метални состојки во текот на процесот на електродепозиција. Како референтна електрода служи заситена каломелова електрода (З.К.Е) (4). Платинска жица нурната во раствор на основниот електро-



Сл. 2. Мерна ќелија

- 1) работна електрода
- 2) референтна електрода
- 3) помошна електрода
- 4) цевка за азот
- 5) анализиран раствор
- 6) ќелија за електролиза

лит во електролитскиот мост, кој од растворот во ќелијата е одделен со синтер плочка, сосема добро ја задоволува потребата на помошна електрода (5). Од азотот што служи за деаерација на растворот во ќелијата, се елиминирани последните траги на кислород со негово воведување преку колона со активен бакар (Katalysator R 3—11, BASF) и низ неколку испиралници со чиста вода.

ХЕМИКАЛИИ

Водата како најчесто употребуван растворувач во stripping анализата е добиена со двократна десталација на претходно дејонизираната вода, во апаратура од кварцно стакло.

Концентрираната (р. а) азотна киселина е прочистена со трикратна вакуум дестилација во струја на чист азот.

Како основен електролит, при овие испитувања служи ацетатен пуфер (концентрација $0,4 \text{ mol dm}^{-3}$). Хемикалиите употребени за приготвување на пуферот не содржеа олово и бакар и не се прочистувани.

Употребениот раствор на жива (II) перхлорат (концентрација $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$) е добиен со растворање на одвагано количество чиста предестилирана жива во вишок на азотна киселина (10).

Како стандардни раствори на металите, се користени слабо кисели раствори на оловен и бакарни перхлорат. Концентрацијата на оловото и бакарот во стандардните раствори е определена со комплексон III и живина индикаторска електрода (6).

Стандардните раствори (концентрација околу $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) се разредувани непосредно пред употребата.

ПРИГОТВУВАЊЕ НА ПРИМЕРОЦИТЕ ЗА МЕРЕЊЕ

За разградување на органските материи во испитуваните примероци од кравјо млеко, е применета постапката на мокро спалување, со смеса од концентрирана перхлорна и концентрирана азотна киселина. Начинот на изведувањето на постапката на спалување и количеството на потребните киселини се утврдени експериментално, посебно за секој вид примерок.

Со оваа постапка минерализацијата на разградуваниот примерок трае 45—90 минути. Белиот минерален остаток е растворен во редестилирана вода и квантитативно пренесен во одмерувачка колба од 25 cm^3 . Вишокот на перхлорната киселина е неутрализиран со раствор од натриум-хидроксид (концентрација 3 mol dm^{-3}). Потребната концентрација на водородните јоди ($1,6 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$) е постигната со додавање на ацетатен пуфер а со растворот на жива (II) перхлорат, е добиена оптималната дебелина на живиниот филм во испитуваниот раствор. Така приготвениот раствор е дополнет со вода до 25 cm^3 и пренесен во ќелијата за електролиза.

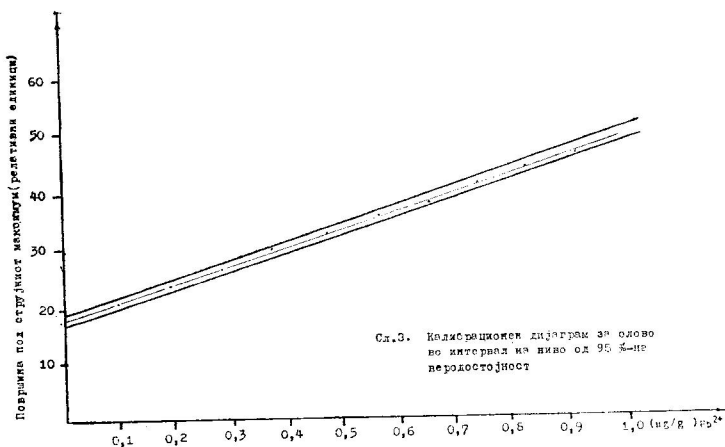
ПОСТАПКА НА МЕРЕЊЕ

Во ќелијата за електролиза се пренесени 25 cm^3 приготвен раствор. Пред почетокот на процисот на депозиција се елиминирани и последните траги на растворениот кислород, со воведување на сосема чист азот низ испитуваниот раствор во електролитската ќелија.

Процесот на депозиција на определуваните метали е изведен при константна брзина на ротација на работната електрода (1200°/min.) и потенцијал $-0,5\text{ V}$ во однос на заситената каломелова електрода (З.К.Е.)

Со време на мирување на работната електрода од 15 секунди и линеарна промена на потенцијалот во спротивна насока, со брзина 3.12 V/min. е извршено анодното растворање. Струјните одсиви на оловото и бакарот во процесот на анодното растворање се добиени при $-0,48$ односно $+0,02\text{ V}$ во однос на (З.К.Е.). Со истиот раствор во електролитската ќелија се вршени најмалку три поџторени мерења. Од секој испитуван примерок се извршени три независни мерења. При истите експериментални услови е снимана и слепа проба.

Концентрацијата на бакарот во испитуваните примероци е определена со методот на дисконтинуирани стандардни додатоци по Hohn (7), а кај оловото со употреба на калибрационен дијаграм. На сл. 3 е прикажан калибрациониот дијаграм за олово, добиен при истите експериментални услови, со методот на дисконтинуирани додатоци на стандарден раствор на металот. Како големина за изнаоѓање на односот помеѓу сигналот на одсив и концентрацијата, е користена површина под струјниот максимум во регистрираниот одсив.



За дефинирање на калибрациониот дијаграм употребен е методот на најмали квадрати. Линеарната зависност помеѓу величините нансени на координатните оски ја потврдува релацијата:

$$Y = MX + I$$

Резултатите помалку или повеќе отстапуваат од идеалната права, па коефициентите M и I се проценувани според познатите равенки за линеарна регресија (8). Пресметуван е и интервалот на веродостојност за секоја точка на ниво од 95-% на веродостојност (8).

Табела 1

Содржина на олово во примерори на млеко од општествениот сектор—стопанства

Примерок	Број на независни мерења	Број на повторени мерења	Содржина на олово $\mu\text{g/g}$			Средна вредност на олово	грешка на 95% — на веродостојност
			I	II	III		
1	3	9	—*	0,05	0,05	0,05	33,9
			—	—	—		
			—	—	—		
2	3	9	0,08	—	—	0,07	39,41
			0,06	0,061	—		
			—	—	—		
3	3	9	0,03	—	—	—	—
			0,05	—	—		
			0,06	—	—		
4	3	9	—*	—	—	—	—
			—	—	—		
			—	—	—		

* — ознака — покажува дека количеството на металот е под долната граница на осетливост на методата на определување.

Табела 2*

Содржина на бакар во примероци на млеко од општествениот сектор — стопанства

Примерок	Број на независни мерења	Број на повторени мерења	Содржина на бакар $\mu\text{g/g}$			Средна вредност на бакар	% грешка на 95% — на веродостојност
			I	II	III		
1	3	9	0,14	0,15	0,15	0,14	5,15
			0,13	0,15	0,13		
			0,14	0,13	0,15		
2	3	9	0,18	0,18	0,16	0,18	3,03
			0,17	0,18	0,17		
			0,17	0,17	0,17		
3	3	9	0,13	0,16	0,14	0,15	5,45
			0,15	0,16	0,15		
			0,14	0,14	0,15		
4	3	9	0,20	0,19	0,11	0,20	3,02
			0,21	0,21	0,20		
			0,11	0,20	0,29		

* — Во табелите 1 и 2, редниот број на стопанствата е: 1 — стопанство Р'жанчино, 2 — стопанство Сингелиќ, 3 — стопанство Бутел, 4 — стопанство Гоце Делчев.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Од резултатите за определеното количество на олово и бакар (табела 1 и 2) во испитуваните примероци на кравјо млеко, се гледа, дека тоа не ги надминува границите што ги детерминирале нашите прописи.

Нашите прописи за допуштените количества на метали во детската храна (9), дозволуваат максимално количество од 0,08 mg dm⁻³ олово и максимално 1,5 mg dm⁻³ бакар. Сите испитани примероци содржат олово и бакар — пониски количества од допуштените.

Содржината на олово и бакар во намирниците знатно влијае на нивната стабилност. Двата се снажни катализатори при оксидација и автооксидацијата. Бакарот во млекото е интересен особено од технолошки аспект, зошто го стимулира процесот на оксидација на млечната маст. Каталитичката активност на бакарот е околу десетпати поголема од активноста на железото.

Елементите во траги во млекото се определувале сè до средината на шестата деценија на овој век со колориметриските методи, а оттогаш се воведува и сè повеќе се користи методот на атомска апсорпциона спектрофотометрија. Методот на анодна stripping волтаметрија, применет во овој труд поседува неколку предности пред методот на атомската апсорпциона спектрофотометрија: а) додека за спектрофотоматриско определување треба да се спали и од 50 g, примерок, за волтаметриска анализа доволно е и 1 g, б) потрошувачката на хемикалии е многу помала за анодната stripping волтаметрија, в) едноставната апаратура изработена врз база на оперативни засилувачи е релативно евтина, за разлика од скапата и сложена апаратура потребна за атомската апсорпциона спектрофотометрија.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Н. Грачинско и Л. Е. Ковшило, Спровочник проф. патолога, Медицина, Ленинград 1977.
2. J. J. Dulka, T. H. Risby, Anal. Chem. 48 (1976) 640 A.
3. I. Piljac, M. Tkalčec, Kem. Ind. (Zagreb) 11 (1971) 557, 1 (1972) 29.
4. P. Delahy, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Wiley Interscience, New York, 1954.
5. I. Piljac, M. Tkalčec, Kem. Ind. (Zagreb) 1 (1972) 25.
6. L. Meites, Handbook of analytical chemistry, New York, 1963.
7. I. Filipović, P. Sabiončelo, Laboratoriski priručnik, I dio, knjiga II. Tehnička knjiga, Zagreb, 1978.
8. I. L. Larsen, J. J. Chem. Ed. 52 (1975) 215.
9. Правилник за диететски производи „Дечја храна“ Сл. лист на СФРЈ бр. 1/1980.
10. I. Filipović, P. Sabiončelo, Laboratoriski priručnik, I dio knjiga I, Tehnička knjiga, Zagreb, 1962.

**DETERMINATION OF LEAD AND COPPER IN BIOLOGICAL
MATERIJAL-COW MILK IN THE AREA OF SKOPJE
BAY THE ANODIC STRIPPING VOLTAMETRY**

M. Georgieva, I. Piljac and B. Topuzovski]

S U M M A R Y

The application of the anodic stripping voltammetry in the determination of traces of metals in biological material (cow milk) is described. The work deals also with the procedure for the preparation of samples of organic material for analysis, the type of the employed working electrode etc. The simple apparatus for stripping analysis based on operational amplifiers, with a linear excitation signal is also described.

Results of analyses, obtained by the method proposed, indicate that the method studied is one of the most promising electrochemical techniques for trace determinations.