

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

III. Определување на олово и бакар во кравјо млеко од индивидуалниот сектор на Скопското подрачје (региот III).

М. Георгиева, И. Пиљац и Б. Топузовски

Помеѓу модерните инструментални електроаналитички методи, особено кога станува збор за изучување на биолошки материјали, значајно место и припаѓа на анодната „stripping“ волтаметрија.

Во овој труд, анодната „stripping“ волтаметрија со „glassy carbon“ електрода е применета за определување на траги од тешки метали: олово и бакар во примсрочи на кравјо млеко.

Можностите на оваа инструментална техника се илустрирани преку резултатите од испитувањата со едноставната апаратура, на база на операциони засилувачи, за stripping анализа, со линсарен сигнал на побуда.

При определувањето на трагите од споменатите метали, во млекото не е утврдено зголемено количество на олово за разлика од бакарот кој покажува зголемена концентрација.

У В О Д

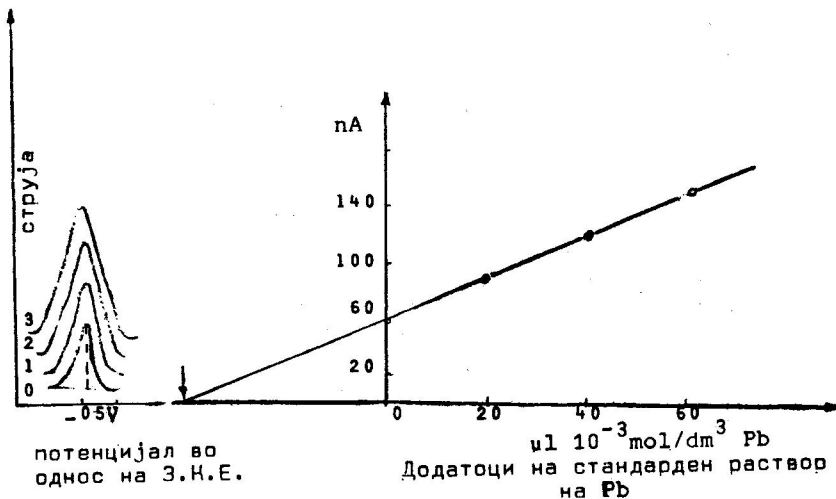
Во последно време во науката се покажува како неопходно, интензивно да се проучува улогата на металите во биолошките системи. Докажано е, дека активноста на ферментите, делувањето на хормоните, витамините, одвивањето на биохемиските процеси во живите организми се сврзани со учеството на Cu, Zn, Mn, Co, Fe, J и цел ред на други елементи. Нивниот суфицит или дефицит причинува негативно дејство врз организмот.

Ако Zn, Mn, Co, Cu и Fe — се вистински биоелементи, оловото се вбројува во таканаречените условно биогени елементи и неговото значење за организмот конечно не е разјаснето. Меѓутоа, изучувањето

на содржината на олово во млекото представува одреден интерес, затоа во процесите на технолошката обработка на млекото не е исклучена можноста за неговото учество во крајните продукти.

Елементите во траги секојдневно се внесуваат во организмот преку респираторните органи, иако нивните главни извори сепак се храната и водата. Затоа заедничкиот комитет WHO и FAO допушта за возрастните максимално и до 3 mg олово, применено преку храната во тек на една недела, а за децата секако помалку (1). Дневно на човекот му е потребно 2 mg бакар (2).

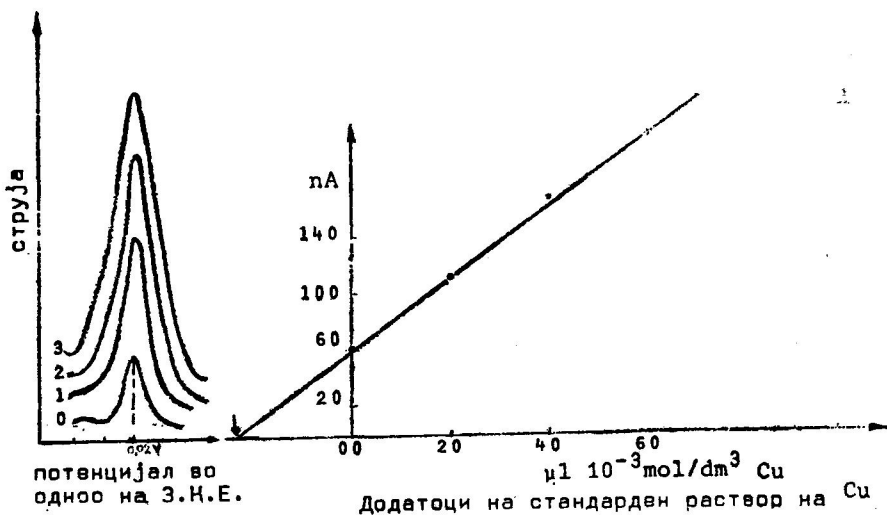
Објавен е цел низ на аналитички уостапки за определување на траги од тешки метали. За жал, иако многу од денес популарните методи се извонредни во поглед на точноста и прецизноста, не се оптимални во поглед на едноставноста, разноврсноста и економичноста. Електроаналитичките техники се мошне погодни за определување траги на метали, а електроаналитичкиот метод со кој се зголемува осетливоста за 2—3 реда на големини во однос на класичната поларографија е методот на анодна „stripping“ волтаметрија.



Сл. 1. Волтамограм на олово и соодветен калибрационен дијаграм на млеко (без стандарден додаток)

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

Во овој труд е применета анодната „stripping“ волтаметрија за определување на олово и бакар во примероци на кравјо млеко од индивидуалниот сектор на скопското подрачје (Регион III).



Сл. 2. Волтамограм на олово и соодветен калибрационен
диаграм на млеко (со стандарден додаток)

За аналитичките постапки користени се овие хемикалии: HNO_3 — азотна киселина, р.а., четири пати дестилирана, HClO_4 + перхлорна киселина, р.а., концентрирана, CH_3COONa — натриев ацетат, Merck surpa rig, чиста предестилирана жива.

Сите раствори се приготвени со вода, добиена со двостепена дестилација на предходно дејонизираната вода во апаратура од кварцно стакло. За волтаметриските мерења е употребена електрохемиска апаратура на база на оперативни засилувачи поврзана со X-t пишувач. Максималната брзина на движење на харгијата на пишувачот изнесува 500 mm/min , а максималната осетливост $0,5 \text{ mV/скала}$. За сите мерења се користени исти услови на регистрирање на волтамограмите: брзина на линеарна промена на потенцијалот кои попозитивни вредности $3,12 \text{ V/min}$, почетен потенцијал $-0,55 \text{ V}$, а потенцијалите на врвовите — E_p се $-0,48 \text{ V}$ за олово односно $+0,02 \text{ V}$ за бакар.

За мерењата се применува „Metrohm“ ќелија од пирексово стакло со двојни ѕидови за термостатирање. Затворечот на ќелијата служи како држач на системот на електроди и цевката за воведување на азот. Во ќелијата за електролиза се пишетирали 25 cm^3 приготвен раствор. Низ растворот е воведуван азот ($10-20$ минути) за да се отклони растворениот кислород. Анализите се вршени со методот на стандардни додатоци. Познатите концентрации на металите се додавани два до три пати, а помеѓу секое додавање и снимање е воведуван сосема чист азот (5 минути), што предходно поминува преку колона со активен бакар (Katalysator R 3-11, BASF) и низ неколку испиралици со чиста вода.

Пред аналитичкиот третман на определување на тешките метали во биолошките материјали (млеко) потребна е минерализација. Користена е постапката на мокро спалување (3), зошто на овој начин на обработка на биолошкиот материјал често му се дава предност пред другите аналитички постапки. Меѓутоа, и со оваа постапка на разградување на органскиот материјал проблемот на контаминација со употребените хемикалии, садови и загаден воздух представува голем проблем. Тоа особено е изразено кај примероци што содржат помалку од 0,1 $\mu\text{g/g}$ определуван метал. Заради тоа, потребно е, изведување и на слепа проба, со која се отклонуваат овие влијанија со методот на компарација.

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Определувани се траги на олово и бакар во примероци на кравјо млеко. Примероците на млеко што представуваат просечни дневни содржини на утринското и в.ч рното млеко, се земани од збирното млеко на собирните станици оддалечени дури и повеќе од 15 km од Скопската млекарница.

Од секој испитуван примерок се извршени три независни мерења. Со истиот раствор на електролитската ќелија се вршени најмалку три повторени мерења.

Во Табелата 1 се прикажани резултатите од концентрациите на олово и бакар во анализираните примероци. Вредностите за содржината на олово и бакар се пресметани од припадните висини на струјните врвови со модифицираниот метод на најмали квадрати при еднакви разлики на аргументите. Врз основа на добените податоци за испитуваното млеко се изведени средните вредности во опфатениот период на испитување, како би се добл увид за просечната содржина на споменатите метали во примероците на млеко од овој регион. Сликите 1 и 2 ги покажуваат волтамограмите на испитуваните примероци на млеко, без стандардни додатоци и со нив.

Табела 1

Резултати од испитувањата на олово и бакар во обрасците од млеко

Примероци на обично млеко	Средна вредност + стандардна девијација $\mu\text{g g}^{-1} \text{Pb}$	Средна вредност + стандардна девијација $\mu\text{g g}^{-1} \text{Cu}$	Коефициент на варијација %
СОБИРНА СТАНИЦА I			
(6 примероци)	0,02 ± 0,02	0,98 ± 0,036	3,6 %
СОБИРНА СТАНИЦА II			
(7 примероци)	0,01 ± 0,02	0,26 ± 0,03	11,5 %

За мошне ниските концентрации на тешките метали во млекото е неопходен и сигурен аналитички метод, а пред сè сигурна постапка за приготвување на примероците од органски материјал за испитување.

Со компарација на овие резултати со резултатите од литературата (4, 5) не е забележана зголемена вредност на концентрацијата на олово, дод ка количеството на бакар е повишено.

Испитувањата покажаа дека со методот на анодна „stripping“ волтаметрија и мокро спалување на примероците се постигнуваат сигурни резултати. Според тоа, презентираната електроаналитичка постапка, мошне успешно, обезбедува сигурна ориентација при определување на траги од тешки метали во биолошки материјали.

DETERMINATION OF HEAVY METALS IN BIOLOGICAL MATERIAL BY THE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

III. Determination of lead and copper in cow milk in the area of Skopje of individual sector (region III)

M. Georgieva, I. Piljac and B. Topuzovski

S U M M A R Y

Among modern instrumental electroanalytical methods, especially when biological material are to be treated, application of anodic stripping voltammetry plays an important role.

In the work anodic stripping voltammetry at a „glassy carbon“ electrode is applied for determination of traces of metals; lead and copper in the samples of cow milk.

Potentialities of this instrumental method are illustrated by the simple instrument based on operational amplifiers, with a linear excitation signal for linear sweep stripping voltammetry.

Results indeed show higher concentration of copper in milk samples.

ЛИТЕРАТУРА

1. Technical Report Series 505, World Health Organisation, Geneva, 1972.
2. R. Topalović-Avramov, Biohemija za studente farmacije, Naučna knjiga, Beograd, 1960.
3. I. Piljac, M. Tkalčec i M. Saftić, Preh. Tehnol. Rev. /Zagreb/ 15 (1977) 3.
4. G. K. Murthy, U. S. Rhea i J. T. Peeler, J. Dairy Sci., 55, 1966—1974 (1972).
5. А. И. Овчинников, К. К. Горбатова, Биохимия молока и молочных продуктов, Ленинград, 1974.