

Módosított mintaelőkészítési eljárás a higany atomabszorpciós meghatározásához*

VIDÁNÉ POROSZLAY BORBÁLA és SIMONFFY ZOLTÁN

Allategészségügyi és Élelmiszer Ellenőrző Központ

Érkezett: 1984. február 17.

A Központi Laboratóriumban rendszeresen vizsgáljuk az állati eredetű élelmiszerek higanytartalmát, lángnélküli atomabszorpciós módszerrel. Méréseinket Pye Unicam SP 1900 típusú atomabszorpciós spektrofotométeren, az ehhez tartozó higany-kit alkalmazásával (1. ábra) végezzük, 253,7 nm-en mérve az abszorbanciát.

A minták előkészítését a Pye Unicam cég által kiadott előírás szerint (1) végeztük. Ez az előkészítési módszer gyakorlatilag megegyezik a Dow Chemical Company (2) halakra kidolgozott módszerével, valamint Uthe, Armstrong, Stainton (3) és Price (4) leírásával. A módszer lényege: hogy 70 °C-on a mintákat kénsavval kezelik, káliumpermanganáttal oxidálják, majd hidroxilaminhidrokloriddal kezelik. Az így előkészített oldatból ön (II)-kloriddal szabadítják fel a higanyt az atomabszorpciós méréshez. Ezt a módszert évekig jó eredménnyel alkalmaztuk, de számtalan esetben jelentett problémát a káliumpermanganát, valamint a hidroxilaminhidroklorid nagy higanytartalma. Az alkalmazott vegyszerek higanyszennyezettége sok esetben meghaladta a meghatározni kívánt higany mennyiségét, sőt 0,2 µg feletti értékeket is tapasztaltunk. Irodalmi utalások szerint (1, 4) a megnevezhető legmagasabb vakérték 0,03 µg Hg lehet. Ezért egy-egy új vegyszerszállítmánynál először a vegyszereket elemeztük és ha ezek nem voltak megfelelően tiszták, újabb vegyszereket szereztünk be, vagy pedig tisztítással próbálkoztunk.

Ez késztetett minket olyan új módszer keresésére és kipróbálására, mely a káliumpermanganátot és a hidroxilamin-hidrokloridot kiküszöböli (az utóbbit a megfelelő tisztaságban szinte lehetetlen volt beszerezni).

Az AOAC (5), Munns (6), valamint Duve, N. N. és mtsai (7) munkáit alapul véve, de azokat több tekintetben módosítva dolgoztuk ki új mintaelőkészítési módszerünket.

Az új módszer lényege: salétromsav és kénsav keverékével, vanádium-pentoxid hozzáadásával roncsoljuk el 50 °C-on a mintákat, majd hidrogén-peroxid és víz hozzáadása után a lángnélküli atomabszorpciós higany meghatározást ön-klorid adagolásával el lehet végezni.

Anyag és módszer

Szükséges vegyszerek

Vanádium-pentoxid at.

Salétromsav (Carlo Erba) 65%-os és kénsav (Merck pa) 96%-os 1 : 1 arányú keveréke

Salétromsav (Carlo Erba) 65%-os és sósav (Reanal) alt. 37%-os 1 : 3 arányú keveréke (királyvíz)

Hidrogén-peroxid alt. 30%-os

* Elhangzott a hatósági élelmiszer minőségellenőrzés 1983. november 8-i debreceni V. Tudományos Konferenciáján.

Ón(II)-klorid-oldat: 10 g ón(II)-kloridot 20 cm³ tömény sósavban oldunk, majd 100 cm³-es mérőlombikban üvegről kétszer desztillált vízzel jelig töltjük.

Higany-nitrát (BDH laboratory reagens) 1 mg/cm³ Hg-tartalmú (kalibráló oldat, melyből a megfelelő hígításokat analízis előtt frissen kell készíteni).

Üvegről kétszer desztillált víz.

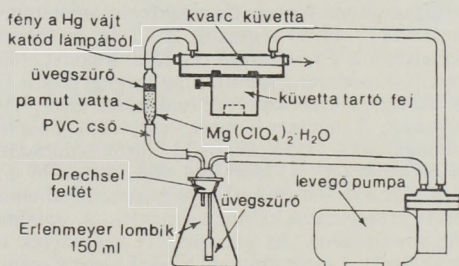
Szükséges eszközök

150 ml-es Erlenmeyer-lombik becsiszolt dugóval, dugórögzőtő füllel ellátva (a csiszolat egyezze meg a Drechsel-feltét csiszolatával),

Pipetták, 2 és 10 cm³-es,

Rázógépes vízfürdő

Atomabszorpciós készülék, higany-kittel.



1. ábra
Higany-kit

A módszer leírása

Előkészítés és mérés előtt minden üvegedényzetet királyvízzel át kell mosni és kétszer desztillált vízzel alaposan öblíteni kell.

A jól homogenizált és aprított mintából 0,01 g pontossággal 2 g körüli mennyiséget mérünk be az Erlenmeyer lombikba, ügyelve, hogy a lombik nyakára ne kerüljön anyag. Ezt követően 10 mg vanádium-pentoxidot, majd 10 cm³ kénsav-salétromsav 1 : 1 arányú keverékét adjuk hozzá, a dugót visszahelyezzük és gumival vagy rugóval rögzítjük. A mintákat tartalmazó lombikokat, valamint egy csak vegyszereket tartalmazó lombikot behelyezzük a rázógépes vízfürdőbe. Először intenzívebb rázást alkalmazunk (100 f/p) 10 percig és a fűtést még nem kapcsoljuk be, majd 50 °C-ra állítjuk be a hőfokszabályozót és a rázás intenzitását 50 f/p-re csökkentjük. Ha elérte a vízfürdő az 50 °C-t, egy órán keresztül folytatjuk a fel-tárást. Ezt követően jeges vízfürdőben hűtjük a mintákat és a teljes lehűlés után 40 cm³ üvegről kétszer desztillált vizet és 2 csepp hidrogén-peroxidot adunk hozzá. Az előkészítés ezzel befejeződött, a mintákat átlátszó halványzöld színűeknek kell lenniük. (Zsírosabb minta esetében egy vékony felülszós réteget lehet megfigyelni.)

Méréskor összeállítjuk a higany-kitet, megindítjuk a levegőáramot és az ón(II)-klorid-oldatból fecskendővel 2 cm³-t adunk a mintához, majd a Drechsel-feltét gyorsan ráhelyezzük a lombikra. Így a higany atomos állapotban kerül a kvarc-küvetébe, melyet a higany vájtkatód lámpa fény útjába helyezünk. Az abszorban-
bancia maximumot 1–2 perc múlva olvassuk le. Az értékelést kalibrációs egyenes alapján végezzük, melyet a standard higanyoldat megfelelő hígítási sorozatának mérésével veszünk fel.

2 g 0,008 $\mu\text{g/g}$ Hg tartalmú őzizomhoz	Szervetlen Hg hozzáadás 3 mérés átlaga				
$\mu\text{g Hg}$	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30
Visszanyerési százalék	93,4	102,7	105,0	97,2	98,7
2 g 0,008 $\mu\text{g/g}$ Hg tartalmú őzizomhoz	Szerves Hg hozzáadás 3 mérés átlaga				
$\mu\text{g Hg}$	0,1	0,15	0,20	0,25	0,30
Visszanyerési százalék	99,1	92,0	102,0	84,2	89,5

A kétféle előkészítéssel kapott higanytartalom mg/kg-ban

2. táblázat

Megnevezés	Dow Chemical Company módszer	Általunk kidolgozott módszer
	3 mérés átlaga	
Sertés izom	0,015	0,009
Sertés máj	0,031	0,028
Sertés vese	0,015	0,009
1-es libamáj	0,036	0,036
2-es libamáj	0,048	0,067
3-as libamáj	0,029	0,033

A két higanyelőkészítési módszer vegyszer- és időigénye

3. táblázat

Dow Chemical Company által kidolgozott
módszer

Bemérés 1,00 g

5 cm^3 H_2SO_4 (cc)

70° C-os rázó vízfürdőben

15 cm^3 KMnO_4 (6%-os vizes oldat)

5' hűtés

30' szobahőmérsékleten rázás

30' 70° C-os rázó vízfürdőben

5' hűtés

10 cm^3 KMnO_4 (6%-os)

25' 70° C-os vízfürdőben

5' hűtés

5 cm^3 NH_4ClO (20%-os vizes oldat)

5' hűtés

15 cm^3 d-víz

3 óra

Általunk kidolgozott módszer

Bemérés 2,00 g

10 mg V_2O_5 10 cm H_2SO_4 – HNO_3 (1:1)

10' szobahőmérsékleten rázás

60', 50° C-on rázó vízfürdőben

5' hűtés

40 cm^3 d-víz2 csepp H_2O_2 (30%-os)

1 óra 15 perc

Eredmények

Az előkészítési módszer használhatóságát visszanyerési és összehasonlítási kísérletekkel igazoltuk.

A visszanyerési kísérletek eredményeit az 1. táblázatban foglaltuk össze. A hozzáadást 2 g 0,008 μg Hg-tartalmú ózizom mintához adagoltuk és szervesen (higany-nitrát), valamint szerves (metil-higany) higanyoldat különböző mennyiségével végeztük el és három párhuzamos mérés átlagát tüntettük fel.

Összehasonlítási kísérleteket annak érdekében végeztünk, hogy az alkalmazott előkészítési módszerrel teljes mértékben feltártuk-e a mintát ahhoz, hogy a higany maradék nélkül meghatározható legyen. Összehasonlítási alapnak az általunk évekig használt (1, 2, 3, 4) módszert vettük. A kétféle módszerrel előkészített mintákat úgy választottuk meg, hogy azok az általunk leggyakrabban vizsgált sertés-izom, -máj, és -vese, valamint a zsírossága miatt előkészítés szempontjából problematikusabb libamáj legyen. Az azonos minták mg/kg-ban megadott higanyértékei 3 mérés átlagát tartalmazzák. A mérési adatok a 2. táblázatban szerepelnek.

A két higanyelőkészítési módszer vegyszer- és időigényét a 3. táblázatban hasonlítjuk össze.

Értékelés

A visszanyerési százalékok szervesen higany hozzáadás esetében jónak mondhatók, 93,4 és 105,0% között ingadoztak. A szerves higany-addíciónál az ingadozás nagyobb mértékű volt, 84,2% és 102,0% közötti értékeket mutatott. Ennek magyarázatát abban látjuk, hogy a metil-higanyt benzolban oldottuk és így hozzáadásnál illékonyabb volt, mint a vizes fázisban hozzáadott szervesen higany.

A kétféle előkészítési módszerrel kapott higanytartalom gyakorlatilag minden esetben megegyezett. Kivételt tulajdonképpen csak a 2-es libamáj képezett, mely lényegesen zsírosabb állományú volt a másik kettőnél. A 2-es libamájnál az általunk kidolgozott előkészítési módszerrel kaptunk nagyobb higanytartalmat. Ez arra enged következtetni, hogy zsírosabb mintánál ez a módszer eredményez jobb fel-tárást.

A két módszer vegyszerigényét összehasonlítva megjegyezzük, hogy a feltüntetett minőségben az általunk kidolgozott módszernél a vakérték minden esetben nulla volt, míg a Dow Chemical Company módszernél a káliumpermanganát néha, a hidroxilamin-hidroklorid pedig kivétel nélkül minden esetben tartalmazott kisebb-nagyobb mennyiségben higanyt.

Az előkészítés idejét figyelembe véve a régebben alkalmazott módszerhez 3 óra, míg az általunk kidolgozott módszerhez 1 óra 15 perc szükséges.

A kísérletek kivitelezésében Békyné Koller Erzsébet nyújtott értékes segítséget.

I R O D A L O M

- (1) Unicam Atomic Absorption Method (1974).
- (2) Method CAS-AM-70. 10. june 11. (1970). Dow Chemical Company.
- (3) Uthe, J. F., Armstrong, F. A. J., Statton, M. P.; Fisch Res. Board Can. 1970.
- (4) Price W. J.; Atomabszorpciós spektrometria. Műszaki Könyvkiadó Budapest (1977).
- (5) Official Methods of Analysis (1980). 13th E., AOAC, Arlington, VA Sec. 25. 113-25. 114.
- (6) Munns, R. R., Holland, D. C.; JAOAC 60, 833. (1977).
- (7) Duve, R. N., Chandra, J. P., Singh, S. B.; JAOAC 64, 1027. (1981).

МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ ПРОБ ДЛЯ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ РТУТИ

Б. Виданэ Порослаи и З. Шимонфи

Авторы, на основе литературных данных, разработали такой новый метод подготовки проб для определения содержания ртути, который является более благоприятным по сравнению с, так называемым, классическим методом (серноокислотный, калий перманганатный).

Сущность метода заключается в том, что навеску испытуемой пробы обрабатывают при 50 °С смесью азотной и серной кислот в отношении 1 : 1 и также пентоксидом ванадия, затем после добавления перекиси водорода и дистиллированной воды, проба является пригодной для анализа ртути методом беспламенной атомной абсорбции.

Пригодность метода была подтверждена проведением испытаний на воспроизводимость и сравнимость.

MODIFIED SAMPLE PREPARATION PROCEDURE FOR THE AAS DETERMINATION OF MERCURY

B. Vida – Poroszlai and Z. Simonffy

On the basis of references in special literature the authors elaborated a new method for sample preparation in the determination of mercury. In case of this method, the need for chemicals and the time consumption are more favourable, than in the classic procedure using sulphuric acid and potassium permanganate. The essence of the method is, that the measured sample is treated with a 1 : 1 mixture of nitric acid and sulphuric acid and with vanadium pentoxide at 50 °C, then after the addition of hydrogen-peroxide and distilled water the sample is suitable for mercury analysis by flameless atomic absorption.

The applicability of the method was proved by experiments for recovery and comparison.

EIN MODIFIZIERTES VERFAHREN ZUR VORBEREITUNG DER MUSTER ZUR BESTIMMUNG DES QUECKSILBERS DURCH ATOMABSORPTION

B. Vida – Poroszlai und Z. Simonffy

Auf Grund von Hinweisen der Literatur wurde von den Verfassern eine neue Methode zur Vorbereitung des Quecksilbers entwickelt, deren Ansprüche an Chemikalien und Zeit viel günstiger sind, als der schon als klassisch betrachteten Mustervorbereitungsmethoden (mittels Schwefelsäure, Kaliumpermanganat).

Das Verfahren besteht im wesentlichen daraus, dass man das eingewogene Muster zuerst mit einem 1 : 1 Gemisch von Schwefelsäure und mit Vanadium-pentoxid bei 50 °C behandelt, sodann nach Zugabe von Wasserstoffperoxyds und destilliertem Wasser die Analyse des Quecksilbers mittels flammenloser Atomabsorption durchgeführt.

Die Anwendbarkeit der Methode wurde durch Zurückgewinnungs- und Vergleichsversuche bestätigt.

UN MODE OPÉRATOIRE MODIFIÉ DE PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON POUR LE DOSAGE DE LA TENEUR EN MERCURE PAR LA SPECTROPHOTOMÉTRIE À ABSORPTION ATOMIQUE

B. Vida – Poroszlay et Simonffy

Un mode opératoire nouveau de préparation d'échantillon est élaboré par les auteurs à la base des références littéraires; l'exigence de temps et d'agent chimique de cette méthode est plus favorable que celle du mode opératoire classique (d'acide sulfurique et du permanganate de potassium). L'échantillon mesuré vient mélangé avec l'acide nitrique) acide sulfurique de proportion 1 : 1 et traité le pentoxyde de vanadium à 50 °C puis après une addition de l'eau oxigénée et l'eau distillée il vient analysé par la spectrophotométrie à absorption atomique sans flammes.

L'utilité de cette méthode est prouvée par des expériences de récupération et comparaison.

HAZAI LAPSZEMLE

Összeállította: Kacs Kovics Miklós

Tóth A.-né.: Konzervipari termékek mikrobiológiai vizsgálatának tapasztalatai. Konzerv- és Paprikaipar. 32, 94, 1984.

Deli L.: Ultrahangos vizsgálati lehetőségek a konzerviparban. III. rész. Konzerv- és Paprikaipar. 32, 110, 1984.

Baneth P., Gábor M.-né.: Vérfeldolgozási kutatások az Élelmiszeripari Főiskolán. Húsipar. 33, 164, 1984.

Csaba G.-né.: Az üzemi sörélesztőkultúra mikroflórájának változásai az egymást követő felhasználások során. Söripar. 31, 136, 1984.

Elmarakby M. S., Komak I. Z., Singh K.: Néhány analitikai vizsgálat nigériai sörökről. Söripar. 31, 141, 1984.

Kiss Gy., Kiss J.-né.: A tehéntej sűrűsége és a zsírintes szárazanyag-tartalom összefüggésének vizsgálata a Tiszántúlon. Tejipar. 33, 73, 1984.

Jáky M.: Zsíradékok gliceridszerkezetének vizsgálata különös tekintettel a béta helyzetre. Olaj, Szappan, Kozmetika. 33, 97, 1984.

Lukács P., Kardos F., Pataki I.: Az 1983-as aszályos év hatása a köztermesztes napraforgófajtáinak olajtartalmára. Olaj, Szappan, Kozmetika. 33, 104, 1984.

Tóth M., Perédi J., Halmágyiné Valter T., Ludas T.-né.: Csökkentett erukasav-tartalmú peccedara (CSER) használhatósága húscsirke és tojóhibrid takarmányában. Olaj, Szappan, Kozmetika. 33, 109, 1984.

Nikodemusz I., Sujbert L., Fodor F., S. Jäger K., Bánkúti F.: Anioaktív detergens csiragátló hatása. Olaj, Szappan, Kozmetika. 33, 112, 1984.

Szarvas T.: Hiba-elemzés új módszerekkel. Korszerűbb vizsgálatok a cigaretta minősítésére. Szabványosítás. 36, 373, 1984.