

Практическая работа №3

Определение свинца в
продовольственном сырье и
продуктах питания атомно-
абсорбционным методом анализа.

Токсические действия свинца (Pb)?

Главным источником, из которого свинец попадает в организм человека, служит пища (около 0,22 мг), вода (0,1 мг), наряду с этим важную роль играет вдыхаемый воздух, а у детей также заглатываемая ими свинецсодержащая пыль (0,08 мг). Вдыхаемая пыль примерно на 30-50% задерживается в легких, значительная доля её всасывается током крови. Всасывание в желудочно-кишечном тракте составляет в целом 5-10%, у детей - 50%. Дефицит кальция и витамина D усиливает всасывание свинца в желудочно-кишечном тракте. В среднем за сутки организм человека поглощает 26-42 мкг свинца. Это соотношение может варьировать. Около 90 % общего количества свинца в человеческом теле находится в костях, у детей - 60-70%. Биологический период полураспада в костях - около 10 лет. Количество свинца, накопленного в костях, с возрастом увеличивается, и в 30-40 лет (фаза насыщения) у лиц, по роду занятий не связанных с загрязнением свинца, составляет 80-200 мг. Острые свинцовые отравления встречаются редко.

Воздействие свинца нарушает женскую и мужскую репродуктивную систему. Для женщин беременных и детородного возраста повышенные уровни свинца в крови представляет особую опасность, так как под действием свинца нарушается менструальная функция, чаще бывают преждевременные роды, выкидыши и смерть плода вследствие проникновения свинца через плацентарный барьер. У новорожденных детей высока смертность. Отравление свинцом чрезвычайно опасно для маленьких детей, так как он отрицательно действует на развитие мозга и нервной системы.

Свинец наносит существенный ущерб нервной системе человека, что негативно влияет на интеллектуальное развитие подрастающего поколения. Ионы свинца, поступившие в организм, соединяются с сульфгидрильными и другими функциональными группами ферментов и некоторых других жизненно важных белковых соединений. Соединения свинца тормозят синтез порфирина, вызывают нарушение функций центральной и периферической нервной системы. Около 90% ионов свинца, поступивших в кровь, связываются эритроцитами.

Методы определения Pb

- Атомно-абсорбционный анализ является самым распространённым селективным методом определения металлов, используемым в современной аналитической практике для выполнения массовых анализов.
- Метод полярографирования основан на сухой минерализации (озолении) пробы с использованием в качестве вспомогательного средства азотной кислоты и количественном определении свинца полярографированием в режиме переменного тока.
- Инверсионно-вольтамперометрический метод основан на способности элементов электрохимически осаждаться на индикаторном электроде из анализируемого раствора при задаваемом потенциале предельного диффузионного тока, а затем растворяться в процессе анодной поляризации при определенном потенциале, характерном для каждого элемента. Процесс электроосаждения элементов на индикаторном электроде проходит при заданном потенциале электролиза в течение заданного времени электролиза. Электрорастворение элементов с поверхности электрода проводят в режиме меняющегося потенциала (линейном или другом) при заданной чувствительности приборе.

На чём основан атомно-абсорбционный метод определения Pb ?

В основе метода лежит эффект резонансного поглощения излучения определенной длины волны (так называемой резонансной линии) свободными атомами определяемого элемента при прохождении этого излучения через атомный пар исследуемого образца.

Сущность метода: Метод основан на минерализации продукта смесью азотной кислоты и перекиси водорода, и определении концентрации элемента методом пламенной атомной абсорбции.

Аппаратура и реактивы для атомно-абсорбционного анализа

- Атомно-абсорбционный спектрометр с рабочей областью спектра, включающей длину волны 283,3 нм, укомплектованный атомизатором, источником резонансного излучения свинца, корректором неселективного фонового поглощения;
- Образец состава раствора ионов свинца, массовой концентрации 0,1 мг/см³ или 1,0 мг/см³;
- Колбы мерные 50см³;
- Дозаторы пипеточные одноканальные объемом дозирования 5,0 см³ и 10,0 см³ и погрешностью дозирования не более 2%;
- Фильтр обеззоленный.
- Вода дистиллированная;
- Кислота азотная, раствор в дистиллированной воде (1:1) по объему, раствор молярной концентрации с (HNO₃) = 2 моль/дм³;
- Фоновый раствор для разбавления стандартных растворов;
- Градуировочные растворы 0,001; 0,002; 0,005; 0,010 и 0,020 мкг/см³;
- Допускается применять импортные оборудование, лабораторное химическое стекло и реактивы по качеству не ниже отечественных аналогов.

Подготовка к испытанию

Лабораторную посуду моют растворами азотной и серной кислот, смывая каждую дистиллированной водой по 2-3 раза. После промывки посуду сушат.

Стандартные растворы приготавливают из образца состава качества концентрацией 0,1 мг/см³, разбавляя в необходимых пропорциях. Из основного стандарта готовят промежуточные, разбавляя в 10 и 100 раз раствором 1% азотной кислоты.

Стандартные растворы сравнения готовят из промежуточных растворов, путём разбавления их раствором 1% азотной кислоты. Содержание элементов в испытуемых и стандартных растворах не должно выходить за пределы рабочего диапазона 0,1-2,0 мкг/см³.

В качестве нулевого стандарта применяется 1% раствор азотной кислоты.

Отбор и подготовку лабораторной пробы к испытанию проводят в соответствии с требованиями нормативного документа на конкретный вид продукта. Минерализация пробы проводится в соответствии с МУК 4.1.985-00 по методике работы №2. Контрольный раствор готовят вместе с пробой.

Ход анализа

После минерализации раствор переносят в мерную колбу и доводят до объема 100 см³. После чего проводят анализ с предварительным построением градуировочного графика.

Построение градуировочного графика: распыляя в пламя нулевой стандарт, устанавливаю прибор на ноль. Затем в порядке возрастания замеряют абсорбцию стандартных растворов сравнения. В конце градуировки отмечают положение нулевой линии при распылении нулевого стандарта.

Анализ образца: для построения градуировочного графика начинают измерять пробы. После каждого измерения систему распылителя и горелки промывают водой до возвращения сигнала на ноль.

Измерение абсорбции каждого раствора проводится не менее 2 раз.

Обработка и оформление результатов измерений

Массовую долю свинца в пробе m , мг/кг, рассчитывают по формуле:

$$m = \frac{(c_x - c_k) \cdot Y \cdot K}{\rho}$$

где c_x – среднеарифметическое значение содержания свинца параллельных испытуемых растворов, мкг/см³;

c_k – среднеарифметическое значение содержания свинца параллельных контрольных растворов, мкг/см³;

Y – исходный объём испытуемого раствора, см³;

ρ – навеска пробы, г;

K – коэффициент разбавления испытуемого раствора.

Если разность $(c_x - c_k)$ оказывается меньше предела обнаружения $3S_n$, то даётся односторонняя оценка макимально возможной концентрации в продукте в млн-1

$$m_{\max} < \frac{3S_n \cdot Y \cdot K}{\rho \cdot n} \text{ мг/кг,}$$

Где n -число параллельных измерений испытуемого раствора.

Оформление результатов измерений:

Результат измерения в протоколе представляют в виде:

$$m_x + \Delta \text{ при } P=0,95$$

где m_x окончательный результат измерения массовой доли свинца в пробе, млн-1 (мг/кг)

Δ - граница абсолютной погрешности, млн-1 (мг/кг),

$\Delta = 0.01 m_x \cdot \delta$, $\delta = 35\%$ - граница относительной погрешности при $P=0,95$ и $n=2$.

Систематическая погрешность оставляет не более $\pm 0,1$.

Положительные и отрицательные стороны атомно-абсорбционного метода.

Положительные стороны

- простота;
- высокая селективность;
- малое влияние состава пробы на результаты анализа.

Отрицательные стороны

- затруднительность одновременного определения нескольких элементов;
- сильное уменьшение абсорбционного сигнала в присутствии в растворе некоторых элементов, например кальция и магния, что снижает чувствительность метода;
- необходимость переведения проб в раствор.

Спектральные характеристики свинца (Pb)

Электронная структура атома свинца Pb I содержит 82 электрона, расположенных на 15 оболочках. Основной терм - триплет $^3P_{0-2}$ конфигурации $6s^26p^2$. При возбуждении p-электрона возникают синглетные и триплетные термы конфигураций $6s^26pnl$, переходы между которыми формируют спектр атома. Впервые оптический спектр Pb I исследовали Gieseler H. и Grotrian W. (1926). Спектр атома сложен в изучении из-за конкуренции p- и s-электронов, много неклассифицированных уровней и переходов. К настоящему времени спектр изучен в широкой области от УФ до ИК (1733 - 39039) А.