

A kalcium és a kálium lángspektroszkópiás meghatározása növényi és állati eredetű minták hamujában

SARUDI IMRE és VARGA ETELKA

Megyei Élelmiszerellenőrző és Vegyvizsgáló Intézet, Kaposvár

Érkezett: 1981. november 28.

A tápláléklánc sugárszint-ellenőrzésével kapcsolatos kalcium- és káliummeghatározást az egyszerűsége és a gyorsaságra való tekintettel legcélszerűbb atomabszorpciós, ill. lángemissziós mérés technikával végezni. A kalcium atomabszorpciós (vagy lángfotometriás) meghatározásánál azonban figyelembe kell vennünk, hogy az élelmiszer-ellenőrző intézetek radiológiai laboratóriumaiban vizsgálatra kerülő minták többsége (tej, csont, egyéb állati és növényi eredetű anyagok hamuja) jelentős mennyiségű foszfort tartalmaz, ami a levegő-acetilén láng hőmérsékletén még meglehetősen stabil kalciumfoszfátokat képez, s így a jelre depresszív hatást gyakorol (1; 2). Megfontolandó továbbá, hogy egyes növényi eredetű mintákból készült hamuoldatok esetében a szilikát-ionok hasonló jellegű hatása sem tekinthető kizártnak, ha nem fordítunk gondot a kovasav dehidratálására, illetve elválasztására.

Ismeretes ugyan, hogy a mintegy 2950 °C hőmérsékletű dinitrogén-oxid – acetilén láng alkalmazásával az említett anionzavarások kiküszöbölhetőek lennének (1–3), de ennek technikai feltételei intézeteinkben jelenleg még nem adóttak.

Egy korábbi közleményben Sarudi (4) rámutatott arra, hogy a takarmányok analízise során célszerű összekapcsolni az atomabszorpciós kalciummeghatározást a foszfor-vanado-molibdátként történő, spektrofotometriás foszfátmeghatározással a foszfor-vanado-molibdát komplexet tartalmazó oldatot porlasztjuk be a levegő – acetilén lángba. (Az említett oldat tehát eredeti rendeltetésén túlmenően a kalcium meghatározásánál is hasznosítható.) Ez nem csupán a hígítási műveletek számának csökkenése miatt indokolt, mivel az alkalmazott foszfátreagens igen kedvező mátrix a kalciummeghatározás szempontjából. Bizonyítást nyert ugyanis, hogy

- függetleníti a jelet a jelenlevő foszfát koncentrációjától, s így feleslegessé teszi, hogy valamilyen spektroszkópiai mentesítő anyagot (pl. lantan-kloridot) külön alkalmazzunk;
- lecsökkenti az atomabszorpciós mérés érzékenységét, ami a meglehetősen magas kalciumtartalmú minták esetében kifejezetten hasznos.

A szóban forgó foszfátreagens két főkomponensének (ammónium-metavanadát és ammónium-molibdát) a kalcium abszorbanciájára gyakorolt hatását külön-külön tanulmányozva az is tisztázódott, hogy a foszfátzavarás elmaradása nem

a foszfor-vanado-molibdát komplex képződésén alapszik, hiszen önmagában az ammónium-metavanadát és az ammónium-molibdát is lényegében ugyanazt a hatást fejt ki ebből a szempontból, mint a kettő együttesen. (Eltekintve természetesen attól, hogy az utóbbinál, bizonyos koncentrációkon felül csapadék válik ki az oldatból.) Döntő jelentősége nyilvánvalóan annak van, hogy a metavanadát- és a molibdát-ionok maguk is meglehetősen nagy termostabilitású kalciumvegyületeket képeznek, s ennek következtében a kalciumfoszfátok képződése visszazorul. A primer zavarást (pl. a foszfátzavarást) tehát az adalék által előidézett, szekunder zavaró effektussal kompetitíve akadályozzuk meg, ami lényegében az ún. „végtelen zavarás” elvének különleges alkalmazását jelenti.

A következőkben beszámolunk arról, hogy az anionzavarás kiküszöbölésének fentiében ismertetett módja a már említett radiológiai mintáknál is alkalmazható. Megjegyezzük, hogy foszfátmeghatározást jelen esetben nem végeztünk, a kalcium meghatározására előkészített, metavanadát- és molibdát-ionokat tartalmazó mintaoldatot azonban káliummeghatározásra is felhasználtunk. Ezeknek az anionoknak a jelenléte egyébként az utóbbi szempontjából is előnyös, mivel ilyen körülmények között a kalcium, ill. a kalcium-oxid gerjesztéséből adódó háttéremisszió jelentősen lecsökken (5).

Mivel a vizsgált hamuk alkálifémion-tartalma meglehetősen tág határok között változik, feltétlenül szükség volt valamilyen ionizációs puffer használatára a nem optikai eredetű „kationzavarás” kiküszöbölésére (6). Ezért a metavanadátot és a molibdátot nem a szokványosan használt ammónium-, hanem nátriumsó formában vittük be a rendszerbe, s így a beporlasztásra kerülő oldat Na^+ -ion tartalmát mintegy $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$ értékkel megnöveltük.

Vizsgálati módszer

Felhasznált anyagok

5M HNO_3

Reagens (A): 1 dm^3 vizes oldat készítéséhez $2,70 \text{ g NaVO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ -ot, $52 \text{ g Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ -ot és 352 cm^3 konc. HNO_3 -at használtunk fel.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ oldat (B): $0,4995 \text{ g}$ 105°C -on kiszáritott CaCO_3 -ot 5 mólos salétromsavban feloldottunk, a sav feleslegét vízfürdőn elűztük, majd a $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -ot vízzel megfelelő mérőlombikba átmosva 1 dm^3 térfogatú oldatot készítettünk. – 1 cm^3 oldat $200 \mu\text{g}$ Ca^{2+} -iont tartalmazott.

KNO_3 oldat (C): 1 dm^3 oldat készítéséhez $1,2929 \text{ g}$ 105°C hőmérsékleten kiszáritott KNO_3 -ot mértünk be. – 1 cm^3 oldat $500 \mu\text{g}$ K^+ -iont tartalmazott. – Standard oldatok: 100 cm^3 -es mérőlombikba az 1. táblázatban feltüntetett beméréseket eszközöltük, majd az egyes oldatok térfogatát vízzel kiegészítettük a jelig. (A standard oldatok nem fényérzékenyek, és szobahőmérsékleten néhány hétig eltarthatóak.)

Az oldatok készítéséhez a lt. minőségű vegyszereket és lángfotometriásan alkálimentes desztillált vizet használtunk.

Mérőműszer: Zeiss gyártmányú, „AAS 1” típusú, atomabszorpciós spektrofotométer

Munkamenet

Csonthamuból kb. $0,25$, egyéb hamufélelésekből kb. $0,5$ g-ot analitikai pontossággal 100 cm^3 -es főzőpohárba bemértünk, hozzáadtunk 5 cm^3 5 mólos MNO_3 oldatot és mintegy 30 cm^3 vizet, majd az oldódás elősegítése céljából néhány percig enyhe forralást végeztünk. A szobahőmérsékletre lehült folyadékot ezután

Standard oldatok

Sorszám	Ca ²⁺	K ⁺	A	B	C
	μg/cm ³		cm ³		
1.	0	40	10	0	8,00
2.	15	50	10	7,50	10,00
3.	30	60	10	15,00	12,00
4.	45	70	10	22,50	14,00
5.	60	80	10	30,00	16,00

Megjegyzés: a káliummeghatározásnál 40 μg/cm³ koncentrációjú oldat esetében állítottuk be a műszeren a nullaértéket, minthogy ennél alacsonyabb koncentrációjú mintaoldatra nem kellett számítanunk.

szűrést közbeiktatva 100 cm³-es mérőlombikba átvittük, és a térfogatát vízzel kiegészítettük a jelig. A készülék porlasztórendszerébe közvetlenül bejuttatott mintaoldat előállításánál 5,00 cm³ hamuoldatot és 10 cm³ reagensoldatot mértünk be, majd a folyadék végtérfogatát ez esetben is beállítottuk vízzel 100 cm³-re.

A mérési paramétereket a 2. táblázatban foglaltuk össze, a hitelesítő görbéket pedig az 1. és 2. ábrán mutatjuk be.

2. táblázat

Az „AAS 1,, készüléknél alkalmazott mérési paraméterek

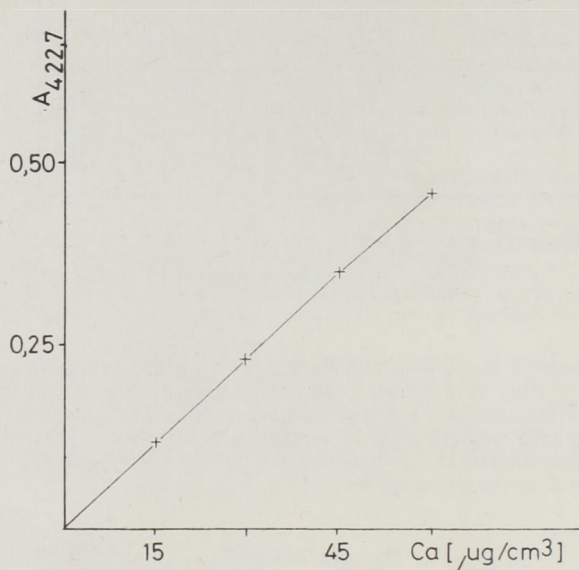
	Kalcium	Kálium
Üzem mód	abszorpciós	emissziós
Égőfej	pillangó	Meker
Megfigyelési magasság [mm] ..	8,1	8,1
Égőfej vízszintes helyzete	0°	—
Levegő [dm ³ /h] ..	480	480
Acetilén [dm ³ /h] ..	80	84
Hullámhossz [nm] ..	422,7	767
Átvilágítás	1-szeres	—
Rés [mm]	0,032	132
Lámpa fűtő-árama [mA]	7,5	—
SEV	2	3
Erősítés	7	5
Skálanyújtás	0–100	0–100

Az eredmények kiszámítása:

$$\text{Ca} (\%) = 2 \frac{a_1}{b} \quad \text{K} (\%) = 2 \frac{a_2}{b}$$

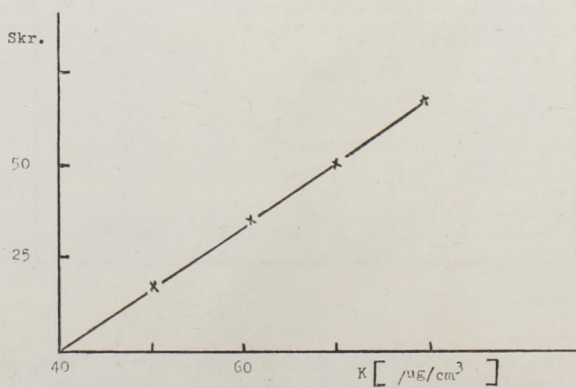
ahol a_1 a beporlasztott oldat koncentrációja Ca²⁺-ionokra, a_2 pedig K⁺-ionokra nézve [μg/cm³]; b a bemérést jelenti [g].

(Megjegyzés: Az „1” index a továbbiakban is a kalciumra, a „2” pedig a káliumra utal.)



1. ábra

Az atomabszorpciós kalciummeghatározásnál használt hitelesítő görbe



2. ábra

A lángfotometriás káliummeghatározásnál használt hitelesítő görbe

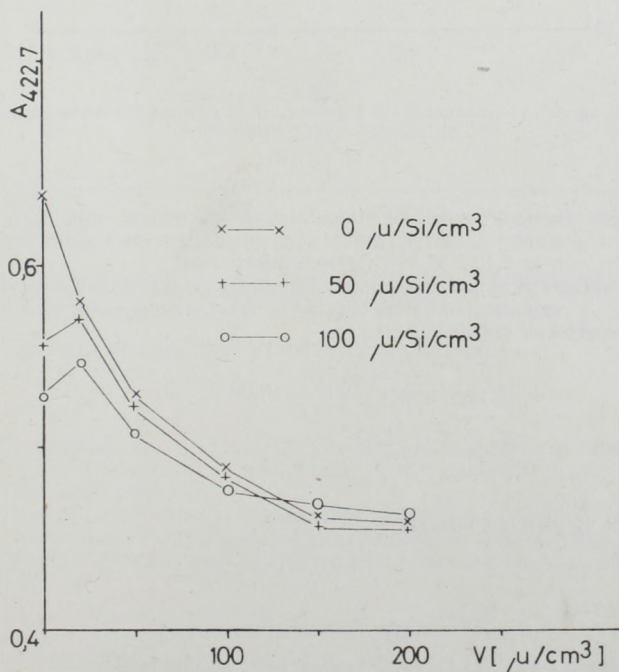
Eredmények és következtetések

Az oldott kovasav zavaró hatásának kiküszöbölése

Megállapítottuk, hogy az alkalmazott reagens nemcsak a foszfát, hanem a szilikát zavaró hatását is kiküszöböli a kalcium atomabszorpció (ill. lángemissziós) meghatározásánál. Megjegyezzük, hogy az erre vonatkozó modellkísérletek eredményeit szemléltető görbék (3–5. ábra) lényegében nem különböznek azoktól, mint amelyeket Sarudi (4) a foszfátzavarás megszüntetésével kapcsolatosan korábban bemutatott. Ez természetesen arra utal, hogy a szóban forgó két zavaró komponens esetében ugyanaz a mentesítő hatásmechanizmus érvényesül.

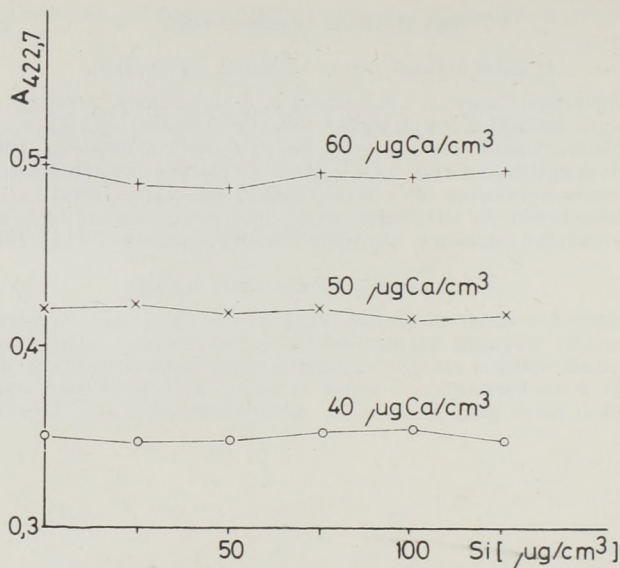
A kalciummeghatározás megbízhatósága

A kidolgozott módszer ellenőrzése céljából oxalátos lecsapást végeztünk, majd a kalcium-oxalát csapadék híg kénsavban történő feloldása után a kalciummal ekvivalens oxalát-ionokat permanganometriásan meghatároztuk (7). 29 db vizsgált hamu közül 9 marhaesontból, 6 tejből és 14 db különböző kerti növényekből (saláta, sóska, paraj stb.) származott. Az atomabszorpció és a permanganó-



3. ábra

A kalcium abszorpciójának vizsgálata a szilikátkoncentráció függvényében 2500 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ Mo és 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ V jelenlétében (beadagolás: nátrium-molibdát, ill. nátrium-metavanadát alakban)



4. ábra

A kalcium ($50 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) abszorpciájának függése az oldat metavanadát-tartalmától különböző mennyiségű szilikát jelenlétében

metriás meghatározások azonos hamuoldatokból történtek; mindegyikből 1–1 vizsgálatot végeztünk. A kétféle módszerrel meghatározott kalciumtartalom az $5,00–36,77\%$, ill. az $5,19–36,38\%$ intervallumba esett.

Az atomabszorpciós módszerrel kapott eredmények számtani középértéke $\bar{y}_1 = 17,7166\%$, a permanganometriás titrálással nyert eredményeké $\bar{x}_1 = 17,7334\%$ volt. A középértékek százalékos eltérése:

$$\frac{\bar{y}_1 - \bar{x}_1}{\bar{x}_1} 100 = -0,09 \%$$

Nullhipotézis:

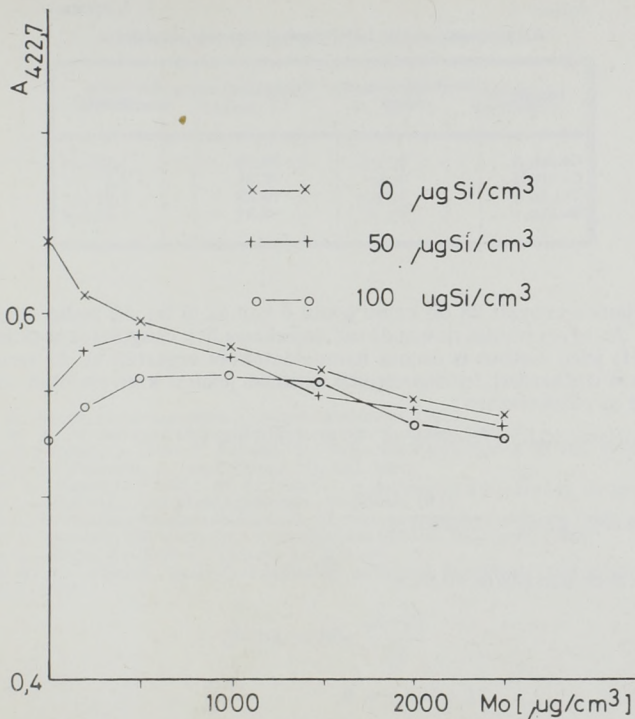
ahol

Az $y_{li} - x_{li} = z_{li}$ eltérések átlagai

$$\bar{z}_1 = 0,9168$$

A szórásnégyzet:

$$s_1^2 = \frac{\sum_{i=1}^{29} (z_{li} - \bar{z}_1)^2}{28} = 0,18278$$



5. ábra

A kalcium ($58 \mu\text{g}/\text{cm}^3$) abszorpciójának függése az oldat molibdát-tartalmától különböző mennyiségű szilikát jelenlétében

A H_0 vizsgálatára az egymintás t-próbát alkalmazva (8).

$$t = \frac{\bar{z}_1}{s_1} \sqrt{n} = \frac{0,0168}{0,42753} \sqrt{29} = 0,212$$

A t paramétere $n-1 = 28$ amihez a 80%-os valószínűségi szinten a 0,256 táblázati érték (9) tartozik. A nullhipotézis tehát rendkívül szigorú statisztikai próba esetén sem utasítható el.

Az atomabszorpciós módszer precizitásának vizsgálata céljából néhány minta esetében párhuzamos meghatározásokat végeztünk. A 3. táblázatban összefoglalt adatokból megállapítható, hogy az eredmények reprodukálhatósága megfelel a követelményeknek.

A káliummeghatározás megbízhatósága

Referencia módszerként az Erdey, Buzás és Vigh (10) által javasolt, indirekt eljárást alkalmaztuk. (Ennek lényege, hogy a K^+ -ionokat kalinosztal lecsapjuk, majd a reagens feleslegét variáminkek indikátor jelenlétében argentometriásan megíttráljuk.)

Az atomabszorpciós kalciummeghatározás precizitása

Hamu	Meghatározások száma	Középérték Ca %	Variációs koefficiens
Csont I.	5	36,81	1,15
Csont II.	5	36,91	2,57
Tej	5	15,29	1,61
Saláta . . .	5	5,97	1,47

A káliumra vizsgált 28 db hamu közül 6 halhús, 6 tej, 12 pedig növényi eredetű volt. Az egyes mintákra vonatkozó összehasonlító vizsgálatokat (mintánként egyet-egyet) jelen esetben is azonos hamuolatokból végeztük el. Az eredmények matematikai-statisztikai feldolgozásánál hasonló jelölési konvenciókat alkalmaztunk, mint az előző részben.

Terjedelem: 16,65 – 36,93%, ill. 16,80 – 36,75% K⁺.

Az eredmények számtani középértéke:

$$\bar{y}_2 = 27,2402\%, \text{ ill. } \bar{x}_2 = 27,2257\%.$$

A középértékek százalékos eltérése:

$$\frac{\bar{y}_2 - \bar{x}_2}{\bar{x}_2} 100 = 0,05 \%$$

Nullhipotézis: $H_0 : M(z_2) = 0$

ahol $z_2 = y_2 - x_2$

Az $y_{2i} - x_{2i} = z_{2i}$ eltérések átlaga:

$$\bar{z}_2 = 0,0145$$

A szórásnégyzet:

$$s_2^2 = \frac{\sum_1^{28} (z_{2i} - \bar{z}_2)^2}{27} = 0,105625$$

$$t = \frac{\bar{z}_2}{s_2} \sqrt{n} = \frac{0,0145}{0,3250} \sqrt{28} = 0,236 < t_{0,5} = 0,256$$

A középértékek eltérése igen szigorú statisztikai próba alapján sem szignifikáns. A reprodukálhatóságra vonatkozóan a 4. táblázatban összefoglalt adatok adnak tájékoztatást.

Végkövetkeztetés: a kidolgozott eljárás megbízhatósága mind a kalcium-, mind a káliummeghatározás esetében megfelel a sugárszint-ellenőrző laboratóriumokban támasztott követelményeknek.

A lángfotometriás káliummeghatározás precizitása

Hamu	Meghatározások száma	Középérték K %	Variációs koefficiens
Halhús ...	6	32,23	0,85
Tej I. ...	5	19,70	2,07
Tej II. ...	5	18,21	2,99
Saláta ...	7	34,21	1,01

IRODALOM

- (1) *Welz B.*: Atom-Absorptions-Spektroskopie. Weinheim, 1975.
- (2) *Price W. J.*: Atomabszorpciós spektrofotometria. Budapest, 1977.
- (3) *Fodor P.* – *Pólos L.* – *Bezur L.* – *Pungor E.*: Periodica Polytechnica 18, 125, 1974.
- (4) *Sarudi I. jr.*: Fresenius Z. Anal. Chem. 303, 197, 1980.
- (5) *Sarudi I.* – *Pőcz Gy.*: ÉVIKE 26, 87, 1980.
- (6) *Erdey L.* – *Máczor L.*: Analitikai kézikönyv. Budapest, 1974.
- (7) *Erdey L.*: Bevezetés a kémiai analízisbe II. Tércfogatos analízis. Budapest, 1966.
- (8) *Vincze I.*: Matematikai statisztika ipari alkalmazásokkal. Budapest, 1968.
- (9) *Erdey L.* – *Búzás J.* – *Vigh K.*: Talanta 1, 377, 1958.
- (10) *Fisher R. A.* – *Yates F.*: Statistical tables for biological, agricultural and medical research. London, 1963.

ПЛАМЕННОСПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ И КАЛИЯ В ЗОЛЕ ОБРАЗЦОВ РАСТИТЕЛЬНОГО И ЖИВОТНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

И. Шаруду и Е. Варга

К азотную кислоту содержащему раствору золы авторы добавили соответствующее количество метаванадата натрия и молибдата натрия, потом раствор выпаривая на пламени воздушного ацетилена измеряли атомно-абсорпцию кальция при длине волны 422,7 нм, а при длине волны 767 нм измеряли относительную эмиссию пропорциональную концентрации калия. Предыдущие осознания дали импульс применению упомянутого добавочного вещества, а именно, что ионы метаванадата и молибдата освобождают знак кальция от присутствующего количества фосфата, дальше положительно уменьшает чувствительность измерения. Было доказано, что в случае фосфата оправдавшийся избавляющий метод подходящий и для исключения депрессии, причиняющей кремниевой кислотой. Разработанный метод проверили при испытаниях говяжьих костей, молока и разных образцов растительного происхождения. Самые высокие вариации коэффициентов отметили в случае определения кальция, а именно 2,6%, а в случае определения калия 3,0%.

FLAMMENSPEKTROSKOPISCHE BESTIMMUNG VON CALCIUM UND KALIUM IN DER ASCHE VON MUSTERN PFLÄNZLICHEN UND TIERISCHEN URSPRUNGS

I. Sarudi and E. Varga

Nach Zugab entsprechender Mengen von Natriummetavanadat und Natriummolybdat zu einer salpetersäurigen Aschenlösung wurde die Lösung in eine Luft-Acetylenflamme zerstäubt, sodann die Atomabsorption von Calcium bei der Wellenlänge 422,7 nm, und die mit der Kaliumkonzentration proportionale relative Emission bei 767 nm gemessen. Die Anwendung der genannten Zugaben beruht auf die frühere Erkenntnis, dass das Calciumsignal in Anwesenheit der Metavanadat- und Molybdat von der Menge des anwesenden Phosphats unabhängig wird, und ferner die Empfindlichkeit der Messung in einer günstiger.

Richtung herabgesetzt wird. Es wurde gleichfalls bewiesen, dass die sich im Fall des Phosphats bewährte freisetzende Methode auch zur Beseitigung der durch die gelöste Kieselsäure hervorgerufenen depressiven Wirkung geeignet ist. Das entwickelte Verfahren wurde bei der Untersuchung von Mustern von Rinderknochen, Milch und verschiedenen Pflanzen ausprobiert. Der höchste Variationskoeffizient war 2,6% bei der Calciumbestimmung und 3,0% bei der Kaliumbestimmung.

DETERMINATION OF CALCIUM AND POTASSIUM BY FLAME PHOTOMETRY IN THE ASH OF SAMPLES OF PLANT AND ANIMAL ORIGIN

I. Sarudi and E. Varga

After the addition of adequate amounts of sodium metavanadate and sodium molybdate to the ash solution containing nitric acid, the solution was sprayed into an air-acetylene flame, and the atomic absorption of calcium was measured at a wavelength of 422.7 nm whereas the relative emission proportional to the potassium concentration was measured at 767 nm. The use of the mentioned additives is based mainly on the earlier recognition that in the presence of metavanadate and molybdate ions the signal of calcium is independent of the amount of phosphate present, and also the sensitivity of the measurement is decreased favourably. It was proved that also the liberating method which was found to be suitable in case of phosphate can be similarly used for the elimination of the depressive effect due to dissolved silica. The developed method was tested at the investigation of cattle bones, milk and various vegetable samples. The highest variation coefficient was 2.6% in case of Ca determinations and 3.0% in case of K determinations.