

22. Mineralizacja próbek organicznych i oznaczanie Zn i Fe metodą ICP-AES

Oznaczanie zawartości składników nieorganicznych w próbkach spożywczych, roślinach czy glebie jest bardzo ważne ze względu na możliwość: poznania walorów odżywczych produktów, monitorowania zawartości substancji toksycznych, dopasowania efektywności działań rolników (nawożenie i nawadnianie) do potrzeb roślin w różnych okresach ich wzrostu.

Pobieranie próbek (próbkowanie) jest to proces pozyskiwania reprezentatywnej części materiału i jest to pierwszy etap procesu analitycznego. Często pobieranie próbek jest najtrudniejszym etapem w całym procesie analitycznym i jednocześnie etapem, który ogranicza dokładność całej procedury. Przy pobieraniu próbek do analizy wykorzystuje się metody statystyczne, ponieważ na podstawie wyników analizy małej próbki laboratoryjnej wyciąga się wnioski dotyczące dużo większej ilości materiału. Etapy otrzymywania próbki laboratoryjnej znajdują się na schemacie 1.



Schemat 1. Etapy otrzymywania próbki laboratoryjnej.

Zbiór próbek jednostkowych, pobranych tak, żeby odzwierciedlały skład całej partii materiału nazywa się **próbką ogólną**. Na potrzeby analizy w laboratorium próbka ogólna jest zwykle zmniejszana i homogenizowana – w ten sposób staje się **próbką laboratoryjną**.

Z pobieraniem i przygotowywaniem próbek wiąże się możliwość popełnienia szeregu błędów począwszy od wyboru miejsca pobrania próbki, rodzaju stosowanych do pobierania narzędzi, typu naczyń użytych do przechowywania, warunków panujących w trakcie transportu i przechowywania, jak również możliwości kontaminacji (zanieczyszczenia zwykle materiałem biologicznym) próbki i utraty analitów na etapie jej obróbki bezpośrednio przed zastosowaniem odpowiedniej techniki pomiarowej.

Źródła błędów podczas rozkładania i rozpuszczania próbek:

- Niecałkowite rozpuszczenie analitu.
- Strata analitu przez ulatnianie np. lotne fluorki czy chlorki (np. żelaza(III)), niektóre lotne tlenki (tetratlenek osmu i rutenu oraz heptatlenek renu), chlor, brom, jod.
- Wprowadzenie analitu jako zanieczyszczenia rozpuszczalnika.
- Wprowadzenie zanieczyszczenia wskutek reakcji rozpuszczalnika ze ścianami naczynia.

Wstępna obróbka próbek środowiskowych, w zależności od typu próbki:

- filtracja (roztwory, np. wody, ścieki),

- utrwalanie: zakwaszanie, chłodzenie, zamrażanie, dodawanie związków organicznych (roztwory, np. wody, ścieki),
- oddzielanie materiałów obcych (gleby, rośliny, itp.),
- suszenie (materiały stałe: gleby, rośliny, itp.),
- rozdrabnianie (materiały stałe: gleby, rośliny, itp.).

Przeprowadzanie próbek organicznych do roztworu odbywa się w procesie mineralizacji.

Mineralizacja to proces utleniania próbek organicznych z pozostawieniem do analizy składników nieorganicznych. Substancja organiczna ulatnia się w postaci pary wodnej, tlenków węgla, azotu i siarki. Jeśli składniki nieorganiczne stanowią zawartości śladowe, to usunięcie części organicznych próbki spełnia jednocześnie funkcję zagęszczania, czyli wzbogacania oznaczanych śladów.

Rodzaje mineralizacji:

- Mineralizacja na sucho (spopielenie) polega na ogrzewaniu i wyprażaniu substancji w powietrzu (w parownicach lub tyglach kwarcowych, platynowych, porcelanowych) lub w tlenie (w łódeczce umieszczonej w rurze przez którą przepuszcza się tlen). Temperatura prażenia podczas mineralizacji nie powinna przekroczyć 500 °C, aby uniknąć strat spowodowanych lotnością niektórych składników mineralnych.
- Mineralizacja na mokro. Substancję organiczną utlenia się na gorąco za pomocą kwasów utleniających: stęż. H₂SO₄, stęż. HClO₄ + HNO₃, itp..

Jedną z metod rozkładu próbki i jej przeprowadzania do roztworu jest zastosowanie mineralizacji ciśnieniowej wspomaganą energią mikrofalową. Technika ta powstała przez połączenie dwóch innych: układu zamkniętego-ciśnieniowego w tzw. „bombach teflonowych” oraz mineralizacji przy użyciu energii mikrofal.

W wykonywanym ćwiczeniu przeprowadzona zostanie mineralizacja na mokro z użyciem mineralizatora M-9. Mineralizator M-9 jest pomocny przy wykonywaniu analiz: wody, żywności, gleby, odpadów i ścieków, azotu ogólnego metodą Kjeldahla, fosforu organicznego, oraz przy określaniu stężeń metali. Umożliwia on jednoczesną mineralizację dziewięciu prób. Zakres regulacji temperatury od 100 °C do 450 °C.

Do najbardziej pożądaných i zalecanych przez żywieniowców składników diety człowieka zaliczane są warzywa. Rośliny warzywne oprócz wielu walorów odżywczych takich, jak witaminy, pektyny, błonnik, makro- i mikroskładniki są również źródłem metali ciężkich w większym lub mniejszym stopniu toksycznych dla ludzi. Przenikanie metali ciężkich do części jadalnych warzyw oraz ich akumulacja uzależnione jest od wielu czynników uprawowych i środowiskowych. Zawartość uzależniona jest od gatunku rośliny, a także odmiany.

Cel ćwiczenia

- Ilościowe oznaczenie zawartości cynku i żelaza w próbce organicznej przy użyciu metody ICP-AES (atomowej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną).
- Jakościowe oznaczenie żelaza i cynku metodą klasyczną.

Atomowa spektrometria emisyjna jest szeroko stosowaną techniką w analizie elementarnej. Metoda polega na rejestrowaniu promieniowania elektromagnetycznego emitowanego przez wolne atomy pierwiastków wchodzących w skład analizowanej próbki. Roztwór analitu po wprowadzeniu do spektrometru emisyjnego ulega odparowaniu i atomizacji w płomieniu plazmy argonowej, której temperatura może dochodzić do 10000 K. Tak wysoka temperatura powoduje również wzbudzenie atomów do wyższych stanów elektronowych. Atomy powracając do podstawowego stanu elektronowego emitują promieniowanie elektromagnetyczne.

Plazma jest to gorący (powyżej 1000 K), częściowo zjonizowany gaz zawierający wolne atomy i jony w różnych stanach wzbudzenia, elektrony, wolne rodniki. Plazmy takie otrzymuje się w płomieniach różnych palników.

Analiza ilościowa pierwiastków metodą atomowej spektrometrii emisyjnej jest **metodą porównawczą**. Przed wykonaniem właściwego oznaczenia przygotowuje się serię roztworów tzw.

wzorcowych. **Roztwory wzorcowe** zawierają wszystkie odczynniki stosowane w danym oznaczeniu i w tych samych ilościach, a także oznaczany pierwiastek w różnych, ale dokładnie znanych stężeniach. Dla serii roztworów wzorcowych mierzy się intensywność emisji atomów oznaczanego pierwiastka przy danej charakterystycznej dla niego długości fali. Wykreśla się zależność $I = f(c)$, gdzie I – to intensywność emisji, a c – stężenie oznaczanego pierwiastka. Po dokonaniu pomiaru intensywności emisji dla próbki o nieznannej zawartości oznaczanego pierwiastka odczytane zostaje jego stężenie w badanej próbce z krzywej wzorcowej.

Odczynniki:

- Wysuszone, rozdrobnione rośliny, mleko w proszku, płatki śniadaniowe itp.
- Kwas azotowy(V) czysty, stężony
- Roztwór KSCN
- Roztwór kationu Zn
- Roztwór $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$ do reakcji mikrokrystalicznej

Aparatura:

- Mineralizator M-9
- Spektrometr emisyjny
- mikroskop

Procedura

1. Mineralizacja próbek.

- Odważyć w naczynkach wagowych, z dokładnością do ± 1 mg, ok. 1 g różnych próbek wskazanych przez prowadzącego.
- Przenieść ilościowo naważki do probówek mineralizatora (przepłukać naczynka wagowe niewielką ilością stężonego kwasu azotowego – **pod wyciągiem**) oraz dodać ok. 15 cm³ stężonego HNO₃.
- Włożyć do każdej próbówki mineralizatora pręcik wrzenny.
- Przeprowadzić mineralizację. Nastawić temperaturę 100 °C na sterowniku i włączyć ogrzewanie (pkt. IV Instrukcji Obsługi Mineralizatora). Założyć na próbówkę zespół odciągu spalin i odkręcić dopływ wody do pompki wodnej. Gdy temperatura układu osiągnie 100 °C, nastawić pożądaną temperaturę mineralizacji (150 °C). Po osiągnięciu temperatury ogrzewać 30 minut. Po zakończeniu mineralizacji wyłączyć ogrzewanie układu. W celu szybszego ochłodzenia próbki można wyjąć stojak z probówkami wraz z zespołem odciągu spalin z bloku grzejnego. Po ochłodzeniu probówek, zakręcić dopływ wody do pompki.
- Przed przeniesieniem ilościowo mineralizatu do kolby o pojemności 50 cm³ wyjąć pręcik wrzenny specjalnie przygotowanymi do tego celu szczypcami i przemyć go **delikatnie** niewielką ilością wody destylowanej.
- Przenieść ilościowo roztwory po mineralizacji do kolbek o pojemności 50 cm³ zawierających około 10 ml wody destylowanej. Uzupełnić wodą destylowaną do kreski, wymieszać.
- Sprawdzić czy roztwory są klarowne.

2. Ilościowe oznaczenie cynku i żelaza metodą ICP-AES.

Jeżeli roztwór mineralizatu nie jest klarowny, przesączyć go przez bibułę do kolbki na 25 cm³. Dokonać pomiaru metodą ICP-AES, korzystając z krzywej kalibracyjnej wykonanej przez obsługę spektrometru emisyjnego.

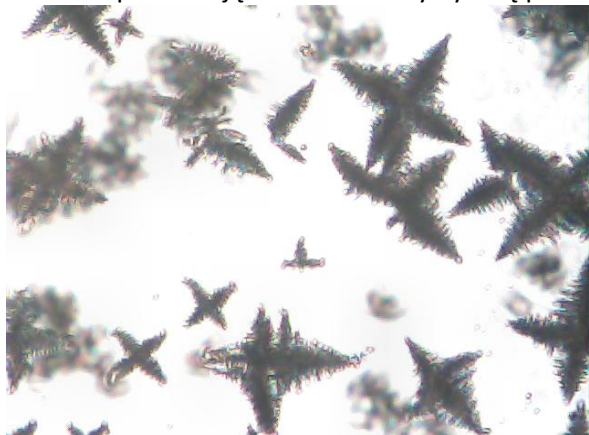
3. Jakościowe oznaczenie żelaza metodą klasyczną.

Do kilku kropli analizowanego roztworu dodać 1 kroplę roztworu KSCN. Krwistoczerwone zabarwienie roztworu wskazuje na obecność Fe(III)

4. Jakościowe oznaczenie cynku reakcją mikrokrystaliczną

a) „ślepa próba” – Do szklanej próbówki wlać kilka kropli roztworu kationu Zn²⁺, zakwasić kwasem octowym i nanieść 1 kroplę tego roztworu na szkiełko przedmiotowe do reakcji mikrokrystalicznych.

Następnie wprowadzić do tej kropli na szkiełku przedmiotowym 1 kroplę roztworu $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Po kilku sekundach powinny utworzyć się kryształy $\text{Zn}[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Utworzone kryształy obejrzeć pod mikroskopem. Mają one charakterystyczną postać krzyżyków i dendrytów.



b) powtórzyć reakcję mikrokrystaliczną dla jonów Zn^{2+} w badanym (po mineralizacji) roztworze.

Nanieść 1 kroplę tego roztworu na szkiełko przedmiotowe do reakcji mikrokrystalicznych, roztwór powinien być kwaśny, więc nie należy go już zakwaszać, ale odparować na szkiełku. Podczas odparowywania próbki do sucha, to szkiełko przedmiotowe z kroplą roztworu należy umieścić na samym brzegu płytki porcelanowej, albo też trzymać wysoko nad płomieniem palnika. Po ostygnięciu szkiełka suchą pozostałość zwilżyć kroplą odczynnika $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$. Ewentualnie utworzone kryształy obejrzeć pod mikroskopem.

Obliczenia i sprawozdanie

1. Na podstawie danych ICP-AES obliczyć zawartość cynku lub żelaza (w mg) w 1 g badanych próbek.
2. Napisać reakcje charakterystyczne dla kationów żelaza i cynku.

Sprawozdanie powinno zawierać bardzo krótki opis stosowanej metody oznaczenia, rodzaj analizowanej próbki, opis przygotowania próbki do pomiaru, obliczenia zawartości oznaczanego pierwiastka (mg) w 1 g próbki.

Źródła:

1. D.A. Skoog, D.M. West, F.J. Holler, S.R. Crouch „Podstawy chemii analitycznej”, tom 1 i 2, PWN, Warszawa 2007.
2. J. Namieśnik, *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*, PWN, Warszawa 1995,
3. W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, PWN, 1999.
4. Strona internetowa
http://www.chemia.uj.edu.pl/chemanal/dydaktyka/analizachemiczna_pliki/2011/i_1.pdf

Sprawozdanie

Imię i nazwisko:		Data:	
Temat:	Mineralizacja próbek organicznych i oznaczanie Zn i Fe metodą ICP-AES		
Rodzaj badanej próbki			
Masa naczynka wagowego [g]			
Masa naczynka wagowego z próbką [g]			
Masa próbki [g]			
Objętość kolby miarowej do której przeniesiono zmineralizowaną próbkę [cm ³]			
Stężenie Fe w mineralizacie oznaczone metodą ICP-AES			
Stężenie Zn w mineralizacie oznaczone metodą ICP-AES			
Zawartość Fe w próbce wydanej do analizy[%]			
Zawartość Zn w próbce wydanej do analizy[%]			
Uwagi:			