



Oznaczanie Cd we włosach techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GFAAS)

Kadm (Cd) jest metalem ciężkim, należącym do jednych z głównych zanieczyszczeń środowiska. Występuje w ziemi, wodzie i powietrzu, z których dostaje się do łańcucha troficznego człowieka. Jest szczególnie niebezpieczny ze względu na łatwe wchłanianie i akumulację w organizmie. Kadm wchłaniany jest w przewodzie pokarmowym, a w 5-25% w płucach (proporcjonalnie dużo Cd znajduje się w dymie tytoniowym). Pierwiastek ten zaburza metabolizm Fe, Zn i Cu oraz wywiera działanie mutagenne (nasienie), karcinogenne (płuca, nerki); hepatotoksyczne; powoduje choroby krążenia i osteomalację (zmniejszenie gęstości kości). Innymi miejscami akumulacji kadmu w organizmie człowieka są tkanka tłuszczowa oraz włosy.

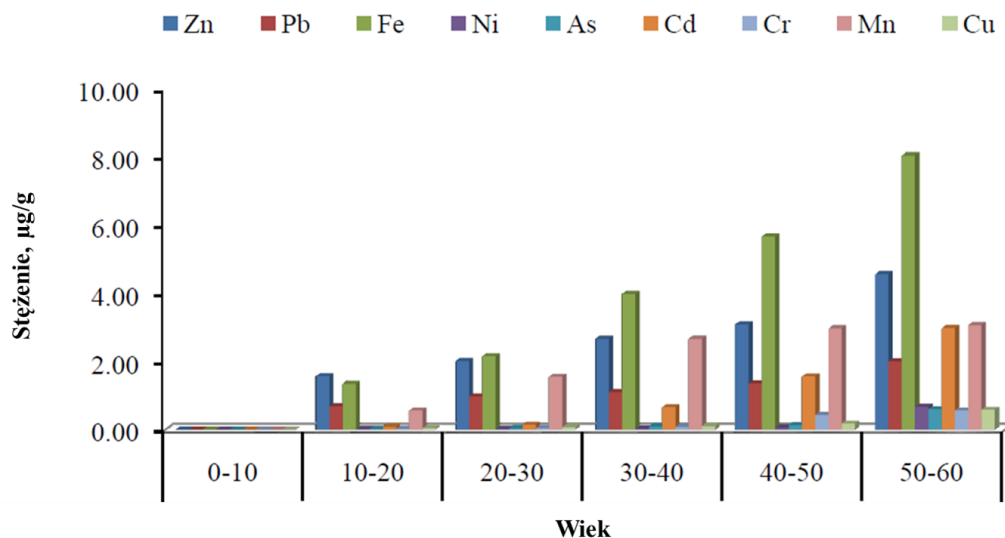
Analiza włosów na zawartość metali ciężkich ma zastosowanie do różnych celów, m.in. w toksykologii sądowej, patologii klinicznej, w określaniu stopnia odżywiania organizmu, jak również do biologicznego monitorowania ekspozycji zawodowej i środowiskowej na metale ciężkie.

Zawartość kadmu we włosach ludzkich wynosi około 0,6 µg/g. Poziom kadmu i innych metali ciężkich we włosach zależy od wielu czynników. Do najważniejszych zaliczamy wiek, płeć, dietę, zamieszkanie, środowisko pracy (zawartość Cd u osób pracujących w zakładach spawalniczych wynosiła 0,07 – 2,97 µg/g), kolor włosów, palenie tytoniu oraz przebyte choroby (Tabela 1) [1,2].

Czynnik	Płeć	Zawartość metali we włosach, µg/g	
		Pb	Cd
Miejsce zamieszkania	- miasto	Mężczyzna	38,3 ± 12
		Kobieta	17,4 ± 12
	- wieś	Mężczyzna	29,3 ± 13
		Kobieta	10 ± 8
Kolor włosów	- blond	Mężczyzna	14,4 ± 6,77
		Kobieta	7,36 ± 4,88
	- brązowe	Mężczyzna	15,3 ± 10,1
		Kobieta	8,01 ± 3,67
	- czarne	Mężczyzna	35,1 ± 11,0
		Kobieta	15,3 ± 7,98
Nawyk palenia	> 1 paczka dziennie	Mężczyzna	39,3 ± 14
		Kobieta	14,7 ± 7,49
	- brak nałogu	Mężczyzna	16,6 ± 8,34
		Kobieta	8,88 ± 3,65

Dowodzono, że włosy dzieci w wieku 2-6 lat zawierają więcej kadmu (około 0,39 µg/g) w porównaniu z włosami dzieci starszych w wieku 7 – 12 lat (0,20 µg/g). Wyższa zawartość kadmu u małych dzieci jest spowodowana wkładaniem brudnych przedmiotów oraz rąk do buzi. U osób dorosłych zawartość metali ciężkich we włosach wzrasta wraz z wiekiem (Rys 1).





Rys. 1. Wpływ wieku na zawartość metali ciężkich we włosach [3]

Kadm ze względu na toksyczne działanie na organizmy roślinne i zwierzęce stanowi duże zagrożenie dla zdrowia człowieka, co jest przyczyną ogromnego zainteresowania analityków metodyką oznaczania śladowych i ultraśladowych stężeń kadmu w różnego rodzaju próbkach środowiskowych, biologicznych i żywności. Absorpcyjna spektrometria atomowa z atomizacją elektrotermiczną (GFAAS), jest jedną z najczęściej stosowanych technik oznaczania kadmu. Ze względu na niskie temperatury topnienia (321°C) i wrzenia (767°C) kadmu, podczas jego oznaczania techniką GFAAS, konieczne jest stosowanie modyfikatorów chemicznych, których zadaniem jest termiczna stabilizacja analitu [4,5].

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej na przykładzie oznaczania kadmu we włosach. Włosy pobrano od chłopców w wieku 5 lat (włosy koloru blond) i 15 lat (włosy koloru ciemny brąz) oraz mężczyzn w wieku 40 lat (włosy koloru brązowego), 50 lat (włosy koloru brązowego z domieszką siwych) i 60 lat (włosy siwe).

2. Mineralizacja włosów

Mineralizację włosów należy prowadzić w dygestorium w fartuchu, rękawicach i okularach ochronnych zachowując szczególną ostrożność. **Wykonanie:**

- odważyć do tygla kwarcowych po ok 0,1g oczyszczonych uprzednio, suchych włosów,
- dodać do każdego tygla 4 mL stężonego gorącego kwasu HNO_3 i pozostawić w dygestorium na ok 10-15 minut.
- ogrzewać tygle na płycie grzejnej ostrożnie mieszając (nie dopuścić do wrzenia) aż do odparowania 2/3 objętości roztworu (ok 60 min), następnie odstawić do ochłodzenia.
- chłodny roztwór próbki przenieść ilościowo pipetą pastera do kolby miarowej o objętości 10 mL, tygiel opłukać dwukrotnie 3 mL 0,5 mol/L HNO_3 , kwas po płukaniu dołączyć do roztworu próbki w kolbce, po czym uzupełnić kolbkę wodą dejonizowaną do kreski.





- zawartość kadmu w roztworach próbek oznaczyć techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej (GFAAS) stosując: długość fali 228,9 nm, szerokość szczeliny spektralnej 0,5 nm, prąd lampy 8 mA, objętość próbki 10 μ L, objętość modyfikatora 5 μ L oraz program wzrostu temperatury w kuwecie grafitowej z platformą L'vova przedstawiony w poniżej tabeli 2.

Etap programu	Temperatura [°C]	Czas utrzymania temperatury [s]	Szybkość wzrostu temperatury [°C/s]
Suszenie	110	15	10
Rozkład termiczny	1100	5	150
Atomizacja	1800	3	
Czyszczenie pieca	2500	2	

3. Optymalizacja programu temperaturowego oznaczania kadmu techniką GFAAS

W celu optymalizacji programu temperaturowego należy przygotować:

- z roztworu podstawowego o stężeniu 1000 μ g/mL sporządzić 2 mL roztworu o stężeniu 10 μ g/mL,
- z roztworu o stężeniu 10 μ g/mL przygotować 2 mL roztworu roboczego o stężeniu 500 ng/mL,
- z roztworu o stężeniu 500 μ g/mL przygotować 4 mL roztworu roboczego o stężeniu 20 ng/mL,
- z roztworu roboczego kadmu, przygotować po 2 mL roztworów wzorcowych zawierających: 0,5, 1, 2, 3, 5 ng/mL jonów kadmu,
- z roztworu podstawowego modyfikatora zawierającego 10 mg/mL Pd przygotować 1 mL roztworu roboczego modyfikatora o stężeniu palladu 1 mg/mL.

Dokonać optymalizacji temperatury rozkładu termicznego i atomizacji kadmu w obecności modyfikatora. W tym celu zarejestrować absorbancję integralną (A_{int}) i maksymalną (A_{max}) wzorca kadmu o stężeniu 2 ng/mL w zakresie temperatur rozkładu termicznego 700 – 1200°C (przy $T_{atom.} = 1800^\circ\text{C}$) oraz w zakresie temperatur atomizacji 1500 – 2000°C (przy $T_{r.term.} = 1100^\circ\text{C}$). Na podstawie otrzymanych wartości absorbancji wykreślić zależność $A=f(T)$ i dokonać wyboru optymalnej temperatury rozkładu termicznego i atomizacji wzorca kadmu w obecności modyfikatora.

4. Oznaczanie kadmu we włosach techniką GFAAS

W optymalnych warunkach temperaturowych zmierzyć absorbancję (A_{int} i A_{max}) roztworów wzorcowych kadmu oraz roztworów próbek włosów po mineralizacji. Wykonać wykres zależności absorbancji od stężenia analitu stosując regresję liniową. Korzystając z równania wykresu wzorcowego obliczyć zawartość kadmu we włosach. Wyniki podać w μ g/g.

5. Wymagania dotyczące sprawozdania

W opisie należy umieścić wszystkie wyniki dotyczące wpływu temperatury rozkładu termicznego i atomizacji na czułość oznaczania kadmu techniką GFAAS (obserwacje, wykresy, wnioski) zgodnie ze





UNIWERSYTET W BIAŁYMSTOKU

15-097 Białystok, ul. M. Skłodowskiej-Curie 14
tel. +48 85 745 70 00, fax +48 85 745 70 73, e-mail: uniwersytet@uwb.edu.pl

wskazówkami zawartymi w opisie ćwiczenia. Należy także podać wyniki oznaczeń kadmu we włosach. Porównać otrzymane zawartości kadmu w badanych próbkach z danymi literaturowymi.

Przykładowe zagadnienia

1. Wpływ metali ciężkich na organizm człowieka.
2. Źródła metali ciężkich we włosach.
3. Zawartość metali ciężkich we włosach
4. Czynniki mające wpływ na zawartość Cd we włosach.
3. Podstawy techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w kuwecie grafitowej i jej zastosowanie (m. in. budowa spektrometru oraz układu do wprowadzania próbek, źródła promieniowania, rodzaje kuwet grafitowych, etapy programu temperaturowego i ich rola, zasada pomiaru w technice AAS, rodzaje korekcji tła w technice GFAAS, czułość metody, kształt sygnału, absorbancja integralna, absorbancja maksymalna).
4. Wpływ parametrów temperaturowych na czułość oznaczania techniką GFAAS.

Literatura

- [1] K. Srogi, Hair analysis for monitoring environmental pollution and the resulting human exposure to trace metals: An overview, *Environnement, Risques & Santé* 5, septembr -octobre 2006
- [2] Określanie zawartości cynku i miedzi we włosach jako próba oceny zanieczyszczenia środowiska przyrodniczego miasta Gliwic, *Roczniki PZH* 56 (2005) 189 - 198
- [3] F. I. Abdulrahman, J.C. Akan, Z. M. Chellube, M. Waziri; Levels of heavy metals in human hair and nail samples from Maiduguri metropolis, Borno State, Nigeria; *World Environment* 2 (2012) 81-89.
- [4] Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka, pod redakcją W. Żyrnickego, J. Borkowskiej-Burneckiej, E. Szmyd i E. Bulskiej, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010
- [5] Spektrometria atomowa – możliwości analityczne, pod redakcją E. Bulskiej i K. Pyrzyńskiej, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2007
- [6] Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka, pod redakcją W. Żyrnickego, J. Borkowskiej-Burneckiej, E. Szmyd i E. Bulskiej, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010
- [7] Instrumentalne metody spektralne stosowane w analizie próbek środowiskowych, Ewa Bulska, Agnieszka Krata, (dostępny online) http://paek.ukw.edu.pl/wydaw/monogr/funkcjono/6_eb_inn.pdf

