

Oznaczanie Ca i Mg w próbce wina metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z techniką atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w płomieniu na przykładzie oznaczania wapnia i magnezu w winie.

Wino jest przykładem materiału biologicznego o skomplikowanym składzie matrycy. Zawiera w swoim składzie oprócz związków organicznych (etanol, kwas winowy, kwas cytrynowy, garbniki, barwniki, etc.) również wiele składników mineralnych pochodzenia naturalnego (potas, magnez, sód, cynk wchodzące w skład winogron) oraz dodanych w trakcie procesu technologicznego (m.in. różnego rodzaju zanieczyszczenia pochodzące z instalacji do produkcji wina, a także zawierające metale środki konserwujące, grzybobójcze itp.). Analiza metali w winie jest zatem ze względu na tak bogaty skład matrycy, trudnym zadaniem analitycznym.

Orientacyjne zawartości niektórych substancji w winie:

Etanol: 10-16%	Wapń: 100-200 mg/L
Cukier: %	Sód: 5-400 mg/L
Potas: 100-200 mg/L	Miedź: 0,2-2,0 mg/L
Magnez: 50-200 mg/L	Ołów: 0,025-0,4 mg/L

Znajomość zawartości wapnia i magnezu ma istotne znaczenie w zapobieganiu strącania kwasu winowego oraz zmętnienia wina w trakcie jego przechowywania. Atomowa spektrometria absorpcyjna jako czuła, specyficzna i szybka metoda analityczna jest w tym przypadku odpowiednią techniką detekcji. Należy jednak zwrócić uwagę na możliwość występowania podczas oznaczania interferencji typu fizycznego i chemicznego.

W pierwszej części ćwiczenia należy zbadać wpływ parametrów pomiarowych (długość fali, strefa płomienia, charakter redukujący lub utleniający płomienia) oraz wpływ obecności wybranych składników matrycy (etanol, cukier, gliceryna, jony fosforanowe i potasowe) na wartość sygnału analitycznego wapnia i magnezu. Zbadać należy także wpływ obecności soli lantanu (jako buforu spektralnego) na obserwowane interferencje. Druga część ćwiczenia polega na oznaczeniu wapnia i magnezu w rozcieńczonych próbkach wina kilkoma technikami wzorcowania.

1. Eksperymentalny dobór parametrów pomiarowych

Przygotować roztwór wzorcowy zawierający 0,4 mg/mL jonów magnezu oraz 15 mg/mL jonów wapnia. W tym celu należy odmierzyć 0,75 mL roztworu wzorcowego wapnia ($C_{Ca} = 1 \text{ g/L}$) oraz 2 mL roztworu wzorcowego magnezu ($C_{Mg} = 10 \text{ mg/L}$) w kolbie miarowej na 50 mL i dopełnić wodą do kreski.

Zarejestrować absorbancję przygotowanego roztworu przy długości fali 422,7 nm odpowiadającej najczulszej linii atomowej wapnia. Następnie zbadać wpływ wysokości obserwacji nad palnikiem oraz zmiennego stosunku powietrza i acetyleny na wartość absorbancji wapnia. Na podstawie wykresów przedstawiających zależność wartości sygnału analitycznego od każdego z badanych parametrów, wybrać optymalne warunki oznaczania

wapnia (w których uzyskano maksymalny sygnał absorpcji wapnia). Warunki te należy zastosować w dalszej części ćwiczenia.

W celu wyboru optymalnych warunków oznaczania magnezu należy powtórzyć opisaną procedurę przy długości fali 285,2 nm.

2. Badanie wpływu obecności wybranych substancji towarzyszących na sygnały analityczne wapnia i magnezu.

Przygotować w kolbach na 50 mL serię roztworów zawierających 0,4 mg/mL magnezu i 15 mg/L wapnia oraz badane interferenty według następującego schematu. **Oddzielnie przygotować roztwory zawierające jedynie badane interferenty (bez wzorców Ca i Mg).** Odczyty absorbancji obu analitów zawsze wykonywać stosując jako odnośnik odpowiedni roztwór interferenta.

Kolba	Objętość wzorca Ca (1 g/L)	Objętość wzorca Mg (10 mg/L)	Dodatek interferenta
1	0,75 mL	2,0 mL	0,75 mL H ₃ PO ₄ (C=15 mol/L)
2	0,75 mL	2,0 mL	10 g etanolu (d = 0,81 g/cm ³)
3	0,75 mL	2,0 mL	1 g gliceryny (d = 1,239 g/cm ³)
4	0,75 mL	2,0 mL	2 g cukru
5	0,75 mL	2,0 mL	0,1 g KCl
6	0,75 mL	2,0 mL	wszystkie dodatki

Zarejestrować absorbancję wapnia i magnezu w obecności substancji towarzyszących oraz w czystym wodnym roztworze wzorców. Na podstawie porównania sygnałów analitycznych określić oddziaływanie dodanych substancji na atomizację wzorców. Zwrócić uwagę na wypadkowy wpływ obecności wszystkich badanych składników matrycy.

3. Badanie możliwości eliminacji interferencji za pomocą soli lantanu

Sprawdzić efektywność roztworu 0,2% La w 0,4% HCl, jako buforu spektralnego do eliminacji wpływu H₂SO₄ na sygnał analityczny wapnia i magnezu. W tym celu przygotować w kolbkach na 50 mL roztwory zawierające:

I kolbka: 0,75 mL wzorca Ca (C =1 g/L), 2,0 mL wzorca Mg (C =10 mg/L)

II kolbka: 0,75 mL wzorca Ca (C =1 g/L), 2,0 mL wzorca Mg (C =10 mg/L), 0,233 g stężonego H₂SO₄ (d = 1,83 g/cm³)

III kolbka: 0,75 mL wzorca Ca (C =1 g/L), 2,0 mL wzorca Mg (C =10 mg/L), 0,233 g stężonego H₂SO₄ (d = 1,83 g/cm³) oraz 0,89 g roztworu lantanu (d = 1,38 g/cm³). Zarejestrować absorbancję wapnia i magnezu w otrzymanych roztworach. Porównać uzyskane w kolbkach I-III wartości sygnałów analitycznych magnezu i wapnia.

4. Oznaczanie wapnia i magnezu w winie. Porównanie różnych technik wzorcowania: wykresu wzorcowego, dodatku wzorca i kolejnych rozcieńczeń (DWKR)

Zawartość obu pierwiastków w winie należy oznaczyć następującymi technikami wzorcowania: wykresu wzorcowego, dodatku wzorca. W kolbach na 50 mL przygotować serię wzorców zawierających oba pierwiastki wg schematu:

Kolba	Objętość wzorca Ca (1 g/L)	Objętość wzorca Mg (10 mg/L)
1a	0,25 mL	0,5 mL
2a	0,50 mL	1,0 mL
3a	0,75 mL	2,0 mL
4a	1,00 mL	3,0 mL
5a	1,50 mL	4,0 mL

Zarejestrować absorbancję wapnia i magnezu w sporządzonych roztworach stosując jako odnośnik wodę destylowaną. Wykreślić wykresy wzorcowe obu pierwiastków jako wartość absorbancji w funkcji analitu. Do oznaczenia wapnia w winie **próbkę przesączonego wina** należy rozcieńczyć 10 razy. W kolbach na 50 mL sporządzić roztwory do metody dodatku wzorca w następujący sposób (dopełniając do kreski wodą destylowaną).

Kolba	Objętość wina	Objętość wzorca Ca (1 g/L)
1b	5 mL	0 mL
2b	5 mL	0,25 mL
3b	5 mL	0,50 mL
4b	5 mL	0,75 mL

Zarejestrować sygnały absorpcji wapnia w przygotowanych roztworach. Wykonać wykres zależności absorbancji od stężenia dodanego wapnia stosując regresję liniową. Odczytać zawartość wapnia w rozcieńczonej próbce oraz obliczyć zawartość wapnia w próbce wina (uwzględnić rozcieńczenie). Odczytać także zawartość wapnia z wykresu wzorcowego wapnia. Porównać nachylenia wykresu wzorcowego oraz prostej wzorcowej w metodzie dodatku wzorca.

Do oznaczania magnezu **próbkę przesączonego wina** należy rozcieńczyć 200 razy. W kolbach na 50 mL należy przygotować roztwory wg następującego schematu:

Kolba	Objętość wina	Objętość wzorca Mg (10 mg/L)
1c	0,2 mL	0 mL
2c	0,2 mL	1,0 mL
3c	0,2 mL	2,0 mL
4c	0,2 mL	3,0 mL

Oznaczenie magnezu wykonać tak jak w przypadku wapnia, uwzględniając rozcieńczenie próbek.

Wyznaczyć stężenie wapnia i magnezu w winie wszystkimi technikami wzorcowania. Podać przyczynę obserwowanych różnic. Porównać wyniki uzyskane we wszystkich przypadkach oraz ocenić, która metoda wzorcowania prowadzi do uzyskania bardziej wiarygodnych wyników podczas oznaczania metali w winie.

Wymagania dotyczące sprawozdania

W opisie należy umieścić wszystkie wyniki dotyczące wpływu różnych czynników na sygnał analityczny wapnia i magnezu (obserwacje, wykresy, wnioski) zgodnie ze wskazówkami zawartymi w opisie ćwiczenia. Należy także podać wyniki oznaczeń obu pierwiastków dwiema technikami wzorcowania. W przypadku otrzymania różnych zawartości krytycznie ocenić, który wynik jest bardziej wiarygodny.

Zagadnienia

1. Podstawy techniki atomowej spektrometrii absorpcyjnej i jej zastosowanie (m. in. budowa spektrometru oraz układu do wprowadzania próbek, źródła promieniowania, rodzaje atomizerów w AAS, zasada pomiaru w technice AAS).
2. Wpływ parametrów instrumentalnych na czułość oznaczania Ca i Mg techniką FAAS.
3. Walidacja metody analitycznej (m. in. parametry charakteryzujące metody analityczne, sposoby kalibracji stosowane w metodach porównawczych).
4. Rodzaje interferencji występujących w technice AAS i sposoby ich eliminacji.
5. Mechanizm interferencji badanych substancji. Dlaczego obserwuje się inne efekty w przypadku oznaczania wapnia i magnezu. Na czym polega buforujące działanie lantanu.
6. W jakim przypadku wyniki uzyskane metodą wykresu wzorcowego i metodą dodatku wzorca są zgodne? W jakich przypadkach konieczne jest stosowanie metody dodatku wzorca?

Literatura

1. Metody analitycznej spektrometrii atomowej – teoria i praktyka, pod redakcją W. Żyrnickego, J. Borkowskiej-Burneckiej, E. Szmyd i E. Bulskiej, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2010
2. Spektrometria atomowa – możliwości analityczne, pod redakcją E. Bulskiej i K. Pyrzyńskiej, Wydawnictwo Malamut, Warszawa 2007
3. Analiza śladowa – zastosowania, pod redakcją I. Barańkiewicz, rozdziały: Ocena jakości wyników pomiarów analitycznych, Problemy kalibracji w analizie śladowej; Malamut, Warszawa 2014
4. Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych, rozdział: Walidacja procedur analitycznych, pod redakcją J. Namieśnika, P. Konieczki Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2015
5. J. Surgiewicz, Selektyność absorpcyjnej spektrometrii atomowej w analizie powietrza na stanowiskach pracy, Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy 03/2013
6. Lidia Kozak, Przemysław Niedzielski, Interferencje w absorpcyjnej spektrometrii atomowej, Lab rok 17, nr 1 (dostępny online)
7. <http://www.chemia.pk.edu.pl/wydzial/info/c1/plp/ASA/interferencje.html>