



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Mantas Bajoras

**VARIO NUSTATYMAS MAISTO PRODUKTUOSE
ATOMINĖS ABSORBCINĖS SPEKTROMETRIJOS
METODU**

Baigiamasis darbas magistro laipsniui įgyti

Darbo vadovas: prof. S. Tautkus

Vilnius, 2021

TURINYS

SANTRUMPOS	4
ĮVADAS	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA	6
1.1 VARIO FIZINĖS IR CHEMINĖS SAVYBĖS	6
1.2 VARIO PAPLITIMAS IR JO GAMYBA.....	7
1.3 VARIO JUNGINIAI IR JŲ PANAUDOJIMAS.....	8
1.4. VARIO NUSTATYMAS MAISTO ĖMINIUOSE AAS METODU	9
1.5 VARIO NUSTATYMAS MAISTO ĖMINIUOSE ALTERNATYVIAIS METODAIS	10
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	12
2.1 DARBO METODIKA	12
2.1.1 Reagentai, tirpalai ir aparatūra.....	12
2.1.1.1 Reagentai ir tirpalai.....	12
2.1.1.2 Aparatūra.....	13
2.1.2 Duomenų apdorojimo ir įvertinimo būdai	13
2.1.2.1. Tyrimų rezultatų statistinis įvertinimas	13
2.1.2.2. Kalibracinės kreivės skaičiavimas	15
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	16
3.1. VARIO NUSTATYMAS LAAS METODU	16
3.1.1. Įvairių faktorių įtaka vario atominėi absorbcijai.....	16
3.1.1.1. Vario atominė absorbcijos priklausomybė nuo degiojo mišinio sudėties.....	16
3.1.1.2. Rūgšties prigimties ir koncentracijos įtaka vario atominėi absorbcijai	17
3.1.1.3. Vario tirpalų patvarumas laiko atžvilgiu.....	18
3.1.2. Kalibracinės kreivės gavimas	18
3.1.3. LAAS metodo variui nustatyti atrankumo tyrimas.....	20
3.1.4. Vario nustatymas meduje LAAS metodu	23
3.1.5. Vario nustatymas kavoje LAAS metodu	25
3.1.6. Vario nustatymas arbatžolėse LAAS metodu	26
IŠVADOS	28
LITERATŪROS SĄRAŠAS	30

SANTRUMPOS

AAS – atominė absorbcinė spektrometrija;

ICP-OES – indukuotos plazmos optinės emisinės spektrometrija;

GLAAS – grafitinė liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija;

LAAS – liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija;

ppb – (iš angl. parts per billion) milijardinės dalys – matavimo vienetas

ĮVADAS

Varis yra svarbus mikroelementas žmogaus organizme. Šis metalas, žmogaus organizme, dalyvauja įvairių baltymų ir fermentų apykaitoje. Vienas iš baltymų - kolagenas, kuris yra pagrindinis kremzlių, raiščių, sausgyslių, kaulų bei dantų komponentas. Jis taip pat dalyvauja hemoglobino sintezėje, įeina į kai kurių oksidacinių fermentų sudėtį, padeda pernešti geležį į kaulų čiulpus ir yra svarbus komponentas reguliuojant ląstelių aprūpinimo deguonimi procesus. Todėl svarbu palaikyti, atitinkamą vario koncentraciją organizme. Rekomenduojam, suaugusio žmogaus, vario dienos norma yra apie 2 mg. Esant per mažam vario suvartojimui, gali išsivystyti mažakraujystė, tai yra ypač pavojinga besilaikant dietos, kada šio elemento suvartojama mažiau. Tačiau, per didelė vario koncentracija, taip pat pavojinga žmogui. Esant ilgalaikiui sąlyčiui su dideliais vario kiekiais (gyvenant šalia gamyklų) gali pasireikšti šie simptomai: nosies, burnos ir akių dirginimas, galvos skausmai, vėmimas, viduriavimas [1]. Viena, žinomiausių ligų susijusių su variu, tai Vilsono liga, kai dėl genetinio sutrikimo, kepenyse, vėliau ir kituose organuose padidėja vario kaupimasis. Negydoma, ši lyga gali būti ir mirtina. Ja suserga maždaug 1 iš 30 000 žmonių [2].

Kaip kitus mikroelementus, varį žmogaus organizmas, įsisavina iš aplinkos ir maisto produktų. Šalia vario rudos kasyklų ar gamyklų, aplinkoje yra padidėjęs vario dalelių kiekis, kurį žmogus gali tiesiog įkvėpti, normali vario koncentracija ore varijuoja nuo 5 iki 200 ng/m³. Tačiau pagrindiniai, vario šaltiniai žmogui yra vanduo ir maistas. Į šiuos produktus varis patenka iš aplinkos. Augalai augdami varį įsisavina iš dirvožemio. Vandens telkiniuose vario koncentracija svyruoja nuo 1 iki 100 µg/l. Maiste - vario koncentracija (priklausomai nuo produkto) svyruoja nuo 0,2 mg/kg iki 44 mg/kg. Gana daug vario yra aptinkama šiuose maisto produktuose: grybuose, džiovintuose vaisiuose, ankštiniuose augaluose, riešutuose, kepenyse, vėžiagyviuose [2].

Darbo tikslai. Susipažinti su liepsnos atominės absorbcijos analizės metodu (LAAS). Ištirti ir nustatyti įvairias, vario koncentracijos nustatymo, charakteristikas naudojant LAAS, bei surasti optimalias sąlygas, nustatyti vario atominei absorbcijai. Gautas žinias pritaikyti, nustatant vario kiekį maisto ėminiuose ir įsitikinti jų patikimumu.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Vario fizinės ir cheminės savybės

Varis – tai, metalas, periodinėje elementų lentelėje esantis 11 grupėje, 4 periode. Šis metalas priskiriamas prie pereinamųjų metalų ir yra žymimas Cu trumpiniu. Varis pasižymi šiomis fizikinėmis savybėmis [3]:

- Atominis numeris – 28;
- Atominė masė – 63,546 g/mol;
- Tankis – 8,9 g/cm³ esant 20 °C;
- Lydymosi temperatūra – 1083 °C;
- Virimo temperatūra – 2562 °C;
- Elektronų konfigūracija – [Ar] 3d¹⁰4s¹;
- Elektroneigiamumas – 1,90.

Daugelis metalų yra pilkos arba baltos spalvos, tačiau varis, kartu su kitais 11 grupės metalais, tokiais kaip auksas ir sidabras, yra spalvotas. Šie metalai dar yra vadinami, tauriaisiais metalais. Vario spalva yra matoma, dėl jo, kūbinės tūriškai centruotos, kristalinės gardelės ypatybių. Ši gardelė atspindi raudoną ir oranžinę šviesą, kas metalui suteikia blizgų, rusvos spalvos atspalvį [4].

Kaip ir kiti 11 grupės metalai, varis, virš pilnai užpildytos d orbitalės turi 1 elektrodą s orbitalėje. Pilnai užpildyti d sluoksniai, mažai sąveikauja tarp vario atomų. Didžioji dalis sąveikos pasireiškia per s sluoksnio elektronus. Palyginus varį su kitais metalais, kurie turi nepilnai užpildytas d sluoksnio orbitales, metalinis ryšys tarp vario atomų yra gana silpnas. Dėl šių priežasčių varis pasižymi plastiškumu ir kalumu.

Vario plastiškumas iš dalies paaiškina ir jo, ypač geras elektrinio, bei šiluminio laidumo savybes. Metaluose, elektros krūvį perneša, gardelėje esantys laisvi elektronai, kurie gali laisvai keliauti tarp metalo atomų. Tokiuose metaluose kaip varis, dėl silpnos atominės sąveikos, elektronai yra sulaikomi silpnai, kas pasireiškia dideliu šilumos ir elektros laidumu. Už varį geresniu laidžiu pasižymi tik, kitas taurusis metalas, sidabras [5].

Kaip ir kiti taurieji metalai, varis yra gana inertiškas. Paliktas sausame ore, jis lėtai reaguoja su jame esančiu deguonimi ir sudaro tamsiai rudą vario(I) oksido plėvelę. Ši, susidariusi plėvelė, apsaugo varį toliau nuo korozijos. Kaitinamas, esant deguoniui, iš pradžių susiformuoja vario(I) oksido plėvelė, o

paskui vario(II) oksido paviršius. Drėgname ore, esant CO₂ susiformuoja, žalsvos spalvos Cu(OH)₂·CuCO₃ plėvelė, dar kitaip žinoma, vario žaliasis pigmentas. Žinomiausias to pavyzdys yra varinė Laisvės statula, esanti Niujorke. Metalinis varis nereaguoja su vandeniu, bei netirpsta neoksiduojančiose rūgštyse. Jis taip netirpsta ir šarminių metalų hidroksidų tirpaluose. Tačiau varį galime ištirpinti naudojant azoto rūgštį, karštą, koncentruotą sieros rūgštį, chromo rūgštį arba į neoksiduojančią rūgštį įdėjus oksidatoriaus, tokio kaip deguonies ar vandenilio peroksido. Dar varį galime ištirpinti jį surišant į kompleksinius jonus. Tam, naudojamas vandeninis amoniako tirpalas, amonio druskų arba šarminių metalų cianidų tirpalai [6]:



1.2 Vario paplitimas ir jo gamyba

Natūraliai, gamtoje varis randamas dviejų stabilų izotopų pavidale: ⁶³Cu (apie 69,15 %) ir ⁶⁵Cu (30,85 %). Varis yra, vienas, iš nedaugelio metalų kuriuos galima rasti gryno metalo pavidalu. Ši savybė lėmė, kad varis buvo atrastas ir pradėtas naudoti ypač anksti, apie 6000 metų prieš Kristų. Nors vario rudų galime aptikti visuose žemynuose, bet didžiausios atsargos yra sukaupusios (apie 70%) septyniose valstybėse: Čilėje, Jungtinėse Amerikos valstijose, Rusijoje, Kongoje, Peru, Zambijoje ir Meksikoje [7].

Nors varis gali būti randamas grynas, tačiau daugiausiai šis metalas yra susimaišęs su kitomis uolienomis. Vario kiekis rūdoje gali svyruoti nuo 0,4 iki daugiau negu 12 procentų. Porfirinės vario sankaupos, kurios randamos daugiausiai vario išgaunamose vietovėse, yra tolygiai išsibarsčiusios po uolieną. Šių sankaupų viršutinėje dalyje, varis daugiausiai egzistuoja vario oksidų formoje, žemesnėse sankaupos dalyje – sulfidų forma. Svarbiausi ir dažniausiai aptinkami vario junginiai yra: chalkozinas Cu₂S, bornitas Cu₅FeS₄, chalkopiritas CuFeS₂, kupritas Cu₂S ir malachitas Cu(OH)₂·CuCO₃. Mišriose rūdose, šalia vario taip pat galima rasti ir cinko, švino bei nikelio. Šie metalai irgi išgaunami ir rafinuojami kaip šalutiniai produktai [8].

Vario gryninimo procedūra priklauso nuo to, iš kokios rūdos jį išgausime. Šiuo metu, apie 80 % pasaulinės vario gamybos yra atliekama iš sulfidinių vario mineralų. Pirmiausia, iškasta uoliena yra susmulkinama ir sumalama rutuliniame malūne. Į susmulkintą uolieną įdedama reagento, kuris su variu sudaro hidrofobinį junginį. Šis junginys yra plaunamas vandenyje, į kurį leidžiamas oras, kad susidarytų putos. Vario dalelės, kartu su putomis iškyla į paviršių. Putos, kuriose šiuo metu yra apie 30 % vario, 27

% geležies ir 33 % sieros, nugriebiamos, bei kaitinamos 500 – 700 °C temperatūroje. Didžioji dalis sieros išdeginama kaip sieros dioksidas. Į likusį mišinį, kurį sudaro vario oksidai, geležies oksidai ir kiti likę nešvarumai, įdedama silicio oksido arba klinties fluosio ir toliau kaitinama 1200 °C temperatūroje. Fluosus su nepageidaujamais junginiais, tokiais kaip geležies oksidas, sudaro šlaką, kuris iškyla į paviršių. Pašalinus šlaką ir išdeginus likusią sierą, turime 97 - 99% grynumo varį. Paskutinio žingsnio metu atliekamas atliekama elektrolizė. Jos metu iš gauto vario išliejami anodai, kurie pamerkami į talpas su vario sulfato ir sieros rūgšties tirpalais. Taip pat įmerkiamas gryno vario lakštas. Tarp išlieto vario anodo ir gryno vario lakšto, kuris tampa katodu paleidžiama elektros srovė. Vario jonai pradeda emigruoti nuo anodo link katodo sudarydami 99,9 – 99,99 % vario junginį [9].

Šiais laikais vienas didžiausių vario šaltinių išlieka jo perdirbimas, kuris gali vykti begalybę kartų. Pagal kiekį, varis yra trečias pasaulyje gausiausiai perdirbamas metalas po aliuminio ir geležies. Skaičiuojama, kad apie du trečdalius viso iškasto vario yra vis dar naudojama iki šių dienų [10].

1.3 Vario junginiai ir jų panaudojimas

Dėl vario minkštumo, jo panaudojimas buvo limituotas ties papuošalų gamyba ir monetų kalimu. Viskas pasikeitė, kai varis buvo pradėtas lydyti kartu su kitais metalais į lydinius. Populiariausi iš jų žalvaris, kuris gaminamas lydant kartu varį su cinku. Dėl jo panašumo į auksą iš žalvario dažniausiai gaminami papuošalai, dekoracijos elementai. Bronza liejama iš vario ir alavo mišinio, daugiausiai naudota monetų kaldinime, iš bronzos galime pamatyti išlietų skulptūrų. Vario-nikelio lydiniai, dėl didelio atsparumo korozijai, naudojami jūros vamzdynuose, gaminat kaitinimo spirales [11].

Šiuo metu, dėl ypač gero elektrinio laidumo, bei lengvo apdirbimo, varis daugiausiai naudojamas elektros laidų gamyboje, bei elektrotechnikos pramonėje. Dėl savo antimikrobinių savybių, varis dažnai naudojamas durų rankenų ir turėklų gamyboje. Varis pasižymi ir geru šiluminiu laidumu, dėl ko jis yra naudojamas kaip šilumokaitis elektronikoje. Dėl antikorozinių savybių ir lengvo formavimo, kai kuriose šalyse iš vario gaminami vandentiekio vamzdžiai, stogai [12].

Toliau apžvelgiu pagrindinių vario junginių panaudojimą:

Vario (I) oksidas naudojamas kaip pigmentas gaminant stiklo dirbinius keramikoje, optinio stiklo poliravimo agentas, insekticidas, amoniako gamybos katalizatorius, pirotechnikoje, galvanizavimo procesuose.

Vario (II) chloridas naudojamas kaip katalizatorius organinėse ir neorganinėse reakcijose, spalvos pigmentas gaminant stiklo ir keramikos dirbinius, medienos konservantas, dezinfekantas, insekticidas, herbicidas, bei kaip katalizatorius gaminant chlorą iš vandenilio chloridų. Šis junginys dar taip pat naudojamas naftos pramonėje kaip valymo priemonė iš benzino ir alyvų pašalinti švino junginius.

Vario (I) cianidas dažniausiai naudojamas metalų galvanizavime ir kaip katalizatorius vykdant organines polimerizacijos reakcijas.

Vario (II) sulfatas daugiausiai naudojamas agrokultūroje naikinti grybelinėms lygoms, koreguoti vario trūkumą dirvožemyje, stimuliantas kaulių ir viščiukų broilerių auginime.

Vario (II) acetatas naudojamas kaip fungicidas, organinių reakcijų katalizatorius, keramikos pigmentas, celiuliozės medžiagų konservantas, poliuretano ir nailono stabilizatorius, korozijos inhibitorius ir kuro priedas. Jis naudojamas tekstilės dažymui, antikoroziniam dažams, elektrolizės ir galvanizavimo procesams

Vario (II) hidroksidas yra naudojamas akvariumų priežiūroje, dėl savo savybės sunaikinti išorinius parazitus nepakenkiant pačioms žuvis. Jis dar naudojamas gaminant schweizerio reagentą, kuris geba ištirpinti gliukozę [13].

1.4. Vario nustatymas maisto ėminiuose AAS metodu

Atliekant matavimus atominės absorbcijos spektrometrijos metodu tiriamieji mėginiai turi būti pervesti į tirpalą. Tai ypač svarbu atliekant ir mineralinių medžiagų tyrimą maisto ėminiuose.

Maisto ėminiai nėra pati geriausia analytė. Maisto mėginiai retai kada būna homogeniški, tai priklauso nuo to kokį produktą tiriam, pavyzdžiui jei nustatome mineralines medžiagas grybuose tikėtina, kad kepurėlėje ir koteliuose turėsime skirtingus kiekius tiriamųjų medžiagų. Todėl tokius produktus yra privaloma homogenizuoti, tai dažniausiai atliekama naudojant malūnus [14].

Maisto ėminiuose, paprastai būna labai didelis kiekis organinių medžiagų, kurios patekusios į tiriamąjį tirpalą gali trukdyti analizei, iškreipti rezultatus. Tam, yra svarbu, tinkamai paruošti mėginius prieš analizę, pašalinti visą organiką. Tokių mėginių paruošimui, dažniausiai, naudojami du metodai: sausasis deginimas ir šlapioji mineralizacija. Mėginių deginimas, palyginus su šlapiąja mineralizacija, gana ilgą laiką trunkantis procesas. Paprastai, tai gali užtrukti diena ar dvi, iki kol galėsime išmatuoti savo mėginius. Tačiau paruošimo procedūra yra paprasta ir nereikalauja priežiūros. Šios procedūros metu, ėminiai, iš pradžių yra džiovinami maždaug 100 °C temperatūroje ir tada deginami krosnyse. Paprastai, kad

pasišalintų organika, maisto ėminiai deginami nemažesnėje nei 400 °C temperatūroje, bent 4 -6 valandas. Priklausomai nuo mūšų nustatomo metalo, galime susidurti su to metalo „išgaravimu“. Dėl aukštos vario lydymosi temperatūros, nustatant varį, maisto ėminiuose, su šia problema nesusiduriame, todėl mėginiai gali būti kaitinami netgi didesnėje, nei 850 °C temperatūroje [15]. Taip pat dėl ilgos paruošimo procedūros ir sąlyčio su aplinka padidėja mėginio užteršimo rizika. Vienas didžiausių deginimo pliusų, kad gautus pelenus galime ištirpinti mažuose kiekiuose tirpiklio, kas padidina aptikimo ribą, ypač lyginat mėginių ruošimą su šlapiosios mineralizacijos metodu.

Šlapiosios mineralizacijos metodu ruošiami maisto ėminiai tirpinami oksiduojančiose rūgštyse ar rūgštyse į kurias yra įdėta oksidacinių reagentų (dažniausiai H₂O₂). Maisto ėminius ruošiant šiuo metodu, visa analizė gali būti atlikta per porą valandų. Mėginiai gali būti ruošiami tiek stiklinėse, kaitinat ant plytelės, tiek uždaruose induose, juos kaitinant mikrobangų reaktoriuose. Taip paruošti mėginiai turi daug mažesnę užteršimo riziką, ypač ruošiant uždaruose induose. Šio metodo trūkumas yra, kad tik maža mėginio dalis gali būti paruošiama analizei, bei pats mėginys, paprastai, turi būti skiedžiamas. Tai lemia gana mažą analizės nustatymo ribą [16].

1.5 Vario nustatymas maisto ėminiuose alternatyviais metodais

Varis gali būti nustatytas įvairiais analitiniais metodais. Tarp visų metodų Liepsnos atominė absorbcinė analizė išlieka populiariausia ir lengviausiai prieinama daugelyje laboratorijų. LAAS metodas turi, daug privalumų lyginant su kitais metodais, tokius kaip didesnė trukdžių tolerancija, bei gana paprastas instrumentas. Tačiau ne visada LAAS yra idealus variantas.

Jei norima mėginį pamatuoti didesniu jautrumu, galime matavimus atlikti su grafitinės liepsnos atominiu spektrometru. Šis prietaisas veikia panašiu principu, kaip LAAS, tačiau mėginys atomizuojamas ne liepsna, bet grafitiniuose mėgintuvėliuose juos kaitinat elektros srove (variui, šiuo atveju iki 2450 °C temperatūros). GLAAS metodas yra patrauklus matuojant mineralinius mėginius, dėl savo analizės greičio paprastumo, gero jautrumo, kuris gali siekti ir ppb dalis [17].

Taip pat dažnai naudojamas metodas nustatyti įvairiems metalų jonams maisto ėminiuose yra induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija. Šis metodas, lyginant su liepsnos atominės absorbcijos metodu, yra tikslesnis, galime nustatyti nuo 0,1 ng/g koncentracijas, ir turi ilgesnį tiesinį intervalą (iki 10⁵ eilės). Šiam metodui svarbu, kad analizė būtų tirpale, o tokia maisto ėminių grupė visada reikalauja papildomų paruošimo procedūrų, nes jie nėra skysti ir negali būti lengvai ištirpinti vandenyje.

Dėl to dažnai reikia ir papildamos įrangos paruošti mėginius, tokios kaip mikrobangų mineralizatoriai, o tai padidina analizės kainą [18].

Tarp šių, dideliu jautrumu pasižyminčių metodų, vis dar populiarius išlieka spektrofotometrinis vario nustatymo metodas UV-regimojoje bangų spektro dalyje. Vienas didžiausių šio metodų plusų, tai analizės kainos mažumas, bei dažnu atveju, paprastas mėginio paruošimas. Spektrofotometrinis vario jonų nustatymas yra paremtas spalvotų, chelatinių junginių susidarymu su metalo jonu. Varis į spalvotą chelatinį kompleksą gali būti surištas naudojant natrio dietilditiokarbamatą ($C_5H_{10}NS_2Na$) (matuojama prie 437 nm) [19] ar Sudanas II (matuojama prie 537 nm) [20] reagentus. Tačiau, spektrofotometrinis vario nustatymo metodas gali būti kartais problematiškas, dėl gana mažo jautrumo. Dėl šios priežasties dažnai yra naudojami analytės koncentravimo metodai, tokie kaip debesies taško ekstrakcija [21], kietafazė ekstrakcija [22], membraninis filtravimas [23] ar jonų mainų reakcijos [24].

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Darbo metodika

2.1.1 Reagentai, tirpalai ir aparatūra

2.1.1.1 Reagentai ir tirpalai

Šio eksperimento metu buvo naudojami tik analitiškai grynai reagentai:

- Azoto rūgštis (HNO_3): koncentruota, praskiesta santykiu 1:1 ir 2 mol/l koncentracijos.
- Druskos rūgštis (HCl): koncentruota, praskiesta santykiu 1:1 ir 2 mol/l koncentracijos.
- Sieros rūgštis (H_2SO_4): koncentruota ir 2 mol/l koncentracijos.
- Karališkas vanduo: paruoštas sumaišius koncentruotas druskos ir azoto rūgštis santykiu 1:3.
- Bidistiliuotas vanduo.

Etaloninio vario tirpalo ruošimas (vario jonų koncentracija 1 mg/ml):

Etaloninis vario tirpalas yra ruošiamas iš metalinio vario. Tam su analizinėmis svarstyklėmis pasveriamas 0,5000 g vario ir jį suberiame į termoatsparią stiklinėlę. Varį užpilame 5 ml azoto rūgšties (1:1) mišiniu ir stiklinėlę pastatome ant kaitinimo plytelės. Kaitinama kol ištirpsta visas varis, bei lieka pusė tirpalo tūrio. Likęs tirpalas yra pervedamas į 500 ml matavimo kolbą ir bidistiliuotu vandeniu skiedžiamas iki žymės. Paruoštas etaloninis tirpalas yra supilamas į tamsų butelį ir laikomas kambario temperatūroje iki eksperimento pabaigos.

Darbinis vario jonų tirpalas (vario jonų koncentracija 0,1 mg/ml):

Prieš ruošiant, įvairius vario jonų, tirpalus eksperimentams, prieš tai yra pasiruošiamas darbinis 0,1 mg/ml vario jonų tirpalas. Tam į 100 ml kolbutę pripilame 10 ml etaloninio vario tirpalo ir praskiedžiame bidistiliuotu vandeniu iki žymės.

Priemaišinių metalų (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Pb) tirpalų ruošimas (priemaišinių metalų koncentracija $2,0 \cdot 10^4$ µg/ml).

Priemaišinių metalų tirpalai yra ruošiami į 50 ml matavimo kolbutes, todėl reikia pasverti tokius metalų svėrinius, kad juose būtų 1 g metalo.

- Mn, Fe, Co, Cd, Pb tirpalai yra ruošiami iš jų metalų. Šie metalai yra tirpinami 10 ml praskiestoje azoto rūgštyje (1:1) kaitinant.
- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, CaO, ZnO ir metalinio Mg svėriniai kaitinant yra tirpinami 10 ml praskiestoje druskos rūgštyje (1:1). Tirpinant magnį rūgštis lašinami lėtai, dėl labai audringos egzoterminės reakcijos.
- Metalinis Cr kaitinat tirpinamas 10 ml sieros rūgšties mišinyje (1:4).
- Ni_2O_3 svėrinys kaitinant ištirpinamas karališkame vandenyje.
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaCl, KCl, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ svėriniai tirpinami nedideliame kiekyje bidistiliuoto vandens.

Priemaišinių metalų tirpalai, kuriuos gaminant jų metalus, oksidus ar druskas reikia tirpinti rūgščių mišinyje iš pradžių yra nugarinami iki minimalaus tūrio (tirpinant karališkajame vandenyje papildomai įpilame 5 ml konc. druskos rūgšties ir vėl nugariname iki minimalaus tūrio) ir tik tada pervedami į 50 ml kolbutes, bei praskiedžiami bidistiliuotu vandeniu iki žymės.

2.1.1.2 Aparatūra

- Liepsnos atominis absorbcinis spektrofotometras HITACHI 170 – 50 (Japonija). Naudojama tuščiaavidurė katodinė lempa. Vario analizinė linija – 324,8 nm. Naudojamos srovės stipris 10 mA;
- Analizinės svarstyklės (Šveicarija);
- Elektrinė plytelė (Vokietija);
- Deginimo krosnis SNOL – 8.2/1100 (Lietuva);
- Džiovinimo krosnis SNOL – 3.5 (Lietuva).

2.1.2 Duomenų apdorojimo ir įvertinimo būdai

2.1.2.1. Tyrimų rezultatų statistinis įvertinimas

Atliekant įvairius eksperimentus yra atliekami įvairūs matavimai, renkami rezultatai ir jie paskui apibendrinami. Kaip žinome, ne visada tais rezultatais galime pasikliauti, juk gali įsivelti kokios nors grubios klaidos, sisteminės klaidos ir atsitiktinės paklaidos. Todėl norint sužinoti ar eksperimentas pavyko, ar rezultatai yra patikimi, juos būtina įsivertinti. Tam yra naudojamas statistikos mokslas.

Kad galėtume įvertinti rezultatų pasiskirstymą, būtina atlikti kelis ir daugiau to pačio mėginio matavimus, kuriuos ir statistiškai tirsime. To paties matavimų rezultatai yra vadinami imtimi. Pirmiausia reikia paskaičiuoti imties vidurkį. Jį gauname sudėję visus to paties matavimo rezultatus ir padaliję iš matavimų skaičiaus.

$$\bar{x} = \frac{x_1+x_2+x_3+x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (1)$$

kur \bar{x} – matavimų rezultatų aritmetinis vidurkis;

x_i – išmatuota vertė;

n – reikšmių skaičius.

Toliau būtina įvertinti kaip matavimo rezultatai yra nukrypę nuo jų aritmetinio vidurkio tam mums reikia paskaičiuoti turimos imties dispersiją S^2 .

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2)$$

Tačiau imties dispersiją matavimo rezultatus charakterizuoja kvadratiniais vienetais. Todėl norint, kad rezultatai būtų atvaizduoti tokiais pat vienetais kaip ir matuojamas dydis, tam reikia iš imties dispersijos ištraukti šaknį ir tada gausime naują charakteristiką – imties standartinį nuokrypį S .

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (3)$$

Ir belieka paskaičiuoti standartinį vidurkio nuokrypį S_r . Standartinis vidurkio nuokrypis parodo kaip matavimo rezultatai yra išsibarstę aplink vidurkį. S_r skaičiuojamas imties standartinį nuokrypį padalinus iš aritmetinio vidurkio matavimų rezultatų ir padauginame iš šimto procentų (gauname procentinę išraišką)[25].

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (4)$$

2.1.2.2. Kalibracinės kreivės skaičiavimas

Kalibracinė kreivė tai grafikas, kuris parodo, kaip vienas parametras kinta kito parametro atžvilgiu. Kalibracinė kreivė gali atitikti įvairias priklausomybes (tiesinę, kvadratinę, kubinę, laipsninę ir t.t.), bet dažniausiai pasitaikanti yra tiesinė priklausomybė, kurią ir aptarsimė.

Kalibracinė kreivė susidaro iš dviejų duomenų porų sekų, šiuo atveju LAAS išmatuotu vario atominės absorbcijos signalų ($y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$) ir vario jonų tirpalų koncentracijų ($x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$), kurios atitinka tuos signalus. Paprastai $n \geq 6$. Vienas plačiausiai taikomų metodų apskaičiuoti kalibracinės kreivės lygčiai yra taikoma mažiausių kvadratų metodas. Skaičiavimams naudojamos n porų atominės absorbcijos y ir koncentracijos x atitinkančios reikšmės $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\}$. Lygtimi $y = a \cdot x + b$, išsireiškiame tiesinę priklausomybę.

$$y_1 = a \cdot x_1 + b$$

$$y_2 = a \cdot x_2 + b$$

.....

$$y_n = a \cdot x_n + b$$

Dydžiai x_i ir y_i yra žinomi, jie ateina iš matavimų rezultatų, o a ir b yra pastovūs parametrai, kurios ir reikia paskaičiuoti. Iš lygčių sistemos koeficientai a ir b paskaičiuojami pagal šias lygtis:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (5)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (6)$$

Turint kalibracinę lygtį, pagal nežinomos koncentracijos tirpalo signalą (y_0) grafiškai arba matematiškai surandama jį atitinkanti koncentracija (x_0). Dėl mažiausių paklaidų apie kalibracinės vidurį, stengiamasi nežinomus mėginius matuoti tame intervale [25].

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

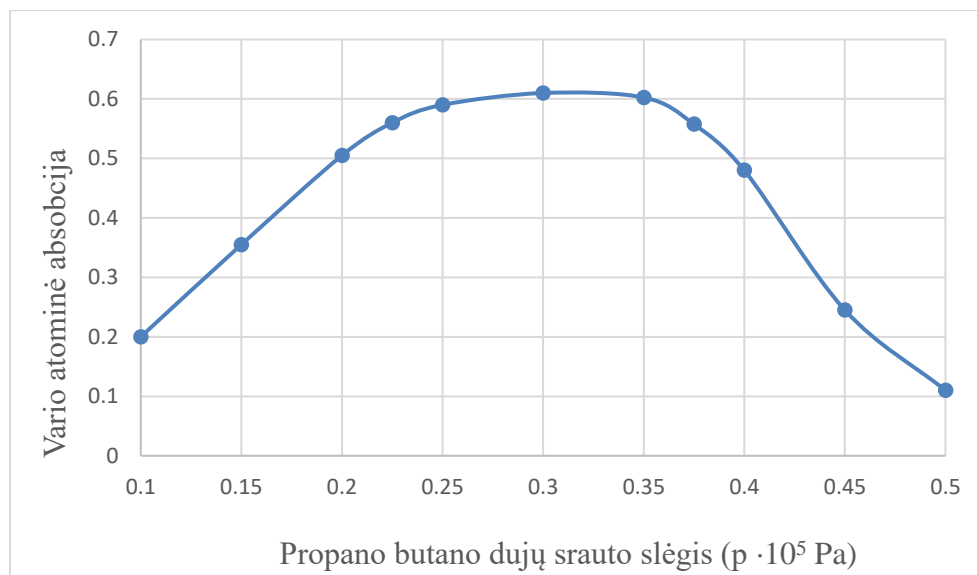
3.1. Vario nustatymas LAAS metodu

3.1.1. Įvairių faktorių įtaka vario atominėi absorbcijai

3.1.1.1. Vario atominė absorbcijos priklausomybė nuo degiojo mišinio sudėties

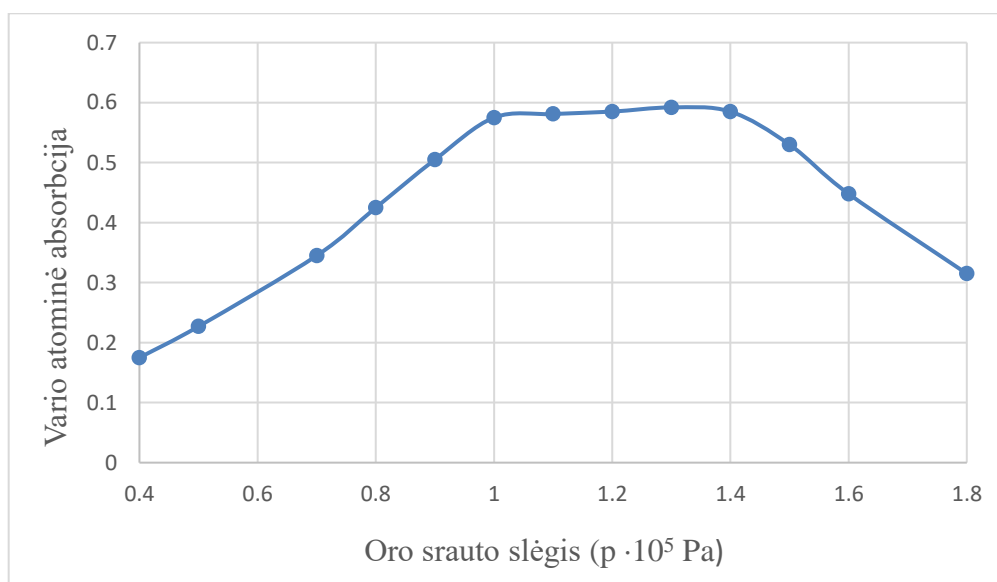
Atliekant šį eksperimentą, kaip degusis mišinys buvo naudojamas propanas-butanas. Siekiant išsiaiškinti optimalų degių dujų srauto slėgį, mes turime išmatuoti kaip pasikeis vario atominė absorbcija palaipsniui keičiant propano-butano srauto slėgį, esant pastoviam oro srautui.

Šiam eksperimentui, yra paruošiamas 0,5 µg/ml vario jonų tirpalas. Jis ruošiamas į 100 mL kolbutę įpilant 0,5 ml darbinio vario tirpalo ir 4 ml 2 mol/l azoto rūgšties mišinio. Iki žymės praskiedžiame bidistiliuotu vandeniu. Toliau pasiruoštas tirpalas yra matuojamas su liepsnos atominiu absorbciniu spektrometru. Atliekant matavimus oro srauto slėgis yra išlaikomas pastoviu – $1,3 \cdot 10^5$ Pa, o propano butano palaipsniui keičiamas. Po atliktų matavimų yra nubraižomas grafikas (1 pav.). Grafike yra atvaizduojama vario atominė absorbcija nuo propano-butano mišinio srauto slėgio. Pasižiūrėję į grafiką matome, kad vario atominės absorbcijos vertė yra gana pastovi intervale nuo $0,25 \cdot 10^5$ iki $0,35 \cdot 10^5$ Pa. Dėl šių priežasčių buvo pasirinktas optimalus propano-butano dujų srauto slėgis – $0,3 \cdot 10^5$ Pa.



1 pav. Vario atominės absorbcijos priklausomybė nuo propano – butano dujų srauto slėgio ($p_{\text{oro}} = 1,3 \cdot 10^5$ Pa, $c_{\text{Cu}} = 0,5$ µg/ml, $c_{\text{HNO}_3} = 80$ mmol/l).

Kitu tyrimu yra nustatoma oro srauto slėgio įtaka vario atominei absorbcijai. Tyrimas yra atliekamas identišškai kaip ir degiųjų dujų srauto slėgio įtakos eksperimentas, tik šiuo atveju yra palaipsniui keičiamas oro srauto slėgis, o propano-butano srauto slėgis palaikomas pastoviu ($p_{C_3H_8 + C_4H_{10}} = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$). Kaip ir prieš tai buvusiam eksperimentui, paruošiamas analogiškas $0,5 \mu\text{g/ml}$ vario jonų tirpalas. Atlikus matavimus yra nubraižomas grafikas (2 pav.), kuriama pavaizduota vario atominės absorbcijos priklausomybė nuo oro srauto slėgio. Įvertinus grafiką matome, kad vario atominė absorbcija išlieka pastovi oro srauto slėgiui nuo $1,0 \cdot 10^5$ iki $1,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Todėl, toliau eksperimentas pasirenkamas optimalus oro srauto slėgis – $1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.



2 pav. Vario atominės absorbcijos priklausomybė nuo oro srauto slėgio ($p_{C_3H_8 + C_4H_{10}} = 0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $c_{Cu} = 0,5 \mu\text{g/ml}$, $c_{HNO_3} = 80 \text{ mmol/l}$).

3.1.1.2. Rūgšties prigimties ir koncentracijos įtaka vario atominei absorbcijai

Atliekant šį tyrimą buvo ruošiami įvairių metalų tirpalai. Metalų tirpalai yra ruošiami tirpinant pačius metalus, jų oksidus ar druskas. Tačiau ne visi šie elementai tirpsta vandenyje, todėl buvo naudojama įvairių rūgščių mišiniai jiems ištirpinti. Po tirpinimo, rūgščių pėdsakų lieka analizuojamuose

tirpaluose, o tai gali turėti įtakos nustatant vario atominę absorbciją. Tam įvertinti yra atliekamas rūgšties prigimties ir koncentracijos tyrimas.

Siekiant įvertinti įvairių rūgščių įtaką nustatant vario atominę absorbciją, paruošiami tirpalai parūgštinti įvairiomis rūgštimis ir vienas praskiestas tik su bidistiliuotu vandeniu. Tirpalai ruošiami 100 ml kolbutėse, į visas įpilant po 0,5 ml vario darbinio tirpalo. Pirmoji kolbutė yra praskiedžiama iki žymės su bidistiliuotu vandeniu, šis tirpalas bus kontrolinis. Į antrą, trečią bei ketvirtą kolbutes atitinkamai įpilame po 5 ml (šiek tiek didesnę kiekį, nei įprastai) 2 mol/l azoto, sieros ir druskos rūgšties tirpalų ir tada praskiedžiame iki žymės. Pagamintuose tirpaluose vario jonų koncentracija yra 0,5 µg/ml. Išmatavus šių tirpalų atominę absorbcijas, nustatyta, kad nė viena iš šių rūgščių vario atominės absorbcijos nepakeitė daugiau kaip ±10 %. Tyrime naudotos rūgštys nedaro įtakos vario atominei absorbcijai.

3.1.1.3. Vario tirpalų patvarumas laiko atžvilgiu

Atliekant tyrimus, paruoštiems tirpalams gali tekti pastovėti prieš matavimus. Kaip žinome ne visi junginiai yra pastovūs laiko atžvilgiu, todėl būtina įsivertinti, analizuojamo vario jonų tirpalų patvarumą bėgant laikui.

Tyrimo pradžioje pasirošiami du tirpalai 100 ml kolbutėse. Į abi kolbutes įpilame 0,5 ml vario darbinio tirpalo. Pirmąją kolbutę bidistiliuotu vandeniu praskiedžiame iki žymės, o į antrą įpilame 4 ml 2 mol/l HNO₃ rūgšties ir tik tada praskiedžiame bidistiliuotu vandeniu. Paruošti tirpalai kambario temperatūroje paliekami dvejoms savaitėms. Praėjus šiam laikui, paruošiami nauji, analogiški tirpalai ir išmatuojamo visų tirpalų vario atominės absorbcijos. Įvertinama matavimų rezultatai, žiūrima ar vertės nesiskiria daugiau kaip ±10 %. Pirmieji tirpalai paliekami dar dvejoms savaitėms, o po to vėl lyginami su naujais tirpalais. Šis tyrimas yra atliekamas 3 mėnesius.

Iki pat tyrimo pabaigos pirmųjų tirpalų vario absorbcijos vertės mažai tesiskyrė nuo naujai paruoštų tirpalų, todėl galime teigti, kad vario jonų tirpalai yra patvarūs laiko atžvilgiu.

3.1.2. Kalibracinės kreivės gavimas

Vario atominė absorbcija, kalibracinės kreivės parametrams nustatyti, buvo matuojama atominiu absorbciniu spektrofotometru pagal šias optimalias matavimo sąlygas:

Vario analizinė linija: $\lambda = 324,8 \text{ nm}$

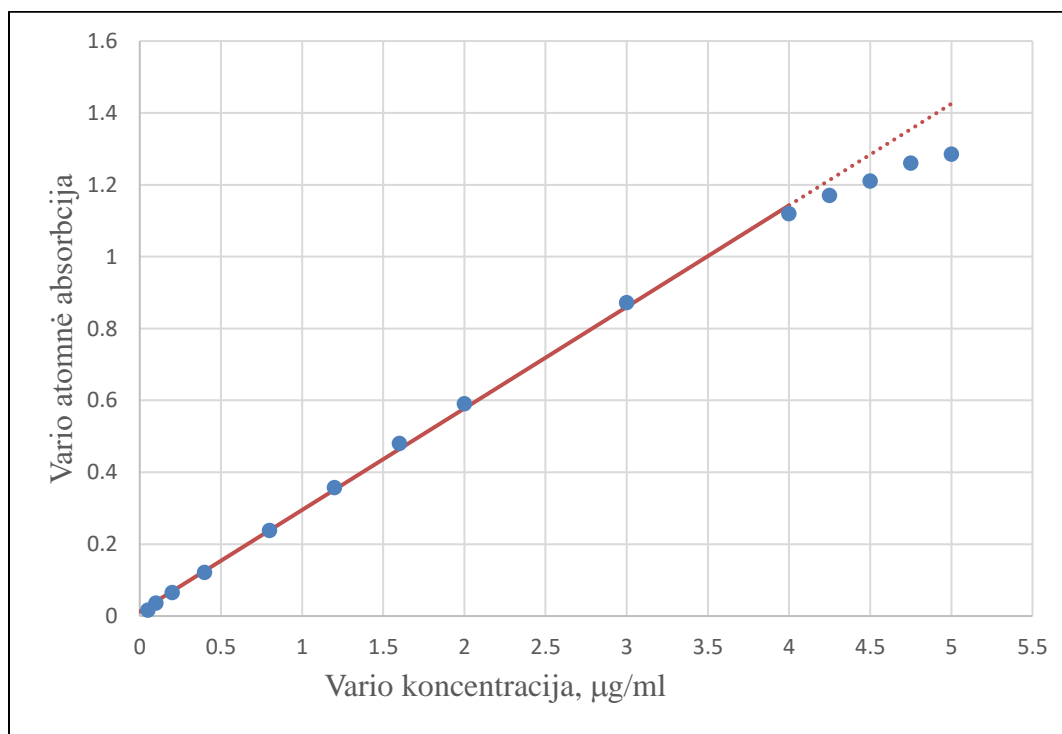
Srovės stipris: 10 mA

Dujos: propanas-butanai

Oro srauto optimalus slėgis: $1,3 \cdot 10^5$ Pa

Propano-butano dujų srauto optimalus slėgis: $0,3 \cdot 10^5$ Pa

Sudaryti kalibracinei kreivei, pirmiausia buvo pasiruošti vario jonų kalibracinių tirpalų serija, kurių koncentracija kito nuo 0,05 iki 5 $\mu\text{g/ml}$. Tirpalai ruošiami 100 ml matavimo kolbutėse į jas įpilant po 0,05; 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2,0; 3,0; 4,0; 4,25; 4,5; 4,75; 5,0 ml darbinio vario jonų tirpalo ir 4 ml 2 mol/l HNO_3 tirpalo. Tirpalai iki žymės skiedžiami bidistiliuotu vandeniu. Pasiruošta serija yra išmatuojama su AAS prietaisu. Visą tą atlikus, ruošama nauja serija ir vėl matuojama, kol turėsime penkias serijas ($n=5$). Iš gautų vario atominės absorbcijos rezultatų paskaičiuojamas vidurkis ir brėžiama kalibracinė kreivė (3 pav.).



3 pav. Vario atominės absorbcijos priklausomybė nuo vario jonų koncentracijos tirpale ($p_{\text{C}_3\text{H}_8} + p_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = 0,3 \cdot 10^5$ Pa, $p_{\text{oro}} = 1,3 \cdot 10^5$ Pa, $c_{\text{HNO}_3} = 80$ mmol/l).

1 lentelė. Kalibracinės kreivės parametrai.

c_{Cu} , $\mu\text{g/ml}$	$y = a + bx$		Vario aptikimo riba, $\mu\text{g/ml}$	Koreliacijos koeficientas
	a	b		
0,05 – 4,0	0,012	0,283	0,02	0,9994

Po atliktų skaičiavimų nustatytas tiesinė vario atominės absorbcijos priklausomybė nuo vario koncentracijos intervale nuo 0,05 iki 4,0 $\mu\text{g/ml}$. Koreliacijos koeficientas šiam intervalui nustatytas – 0,9994. Vario jonų aptikimo riba šiomis sąlygomis yra 0,02 $\mu\text{g/ml}$.

3.1.3. LAAS metodo variui nustatyti atrankumo tyrimas

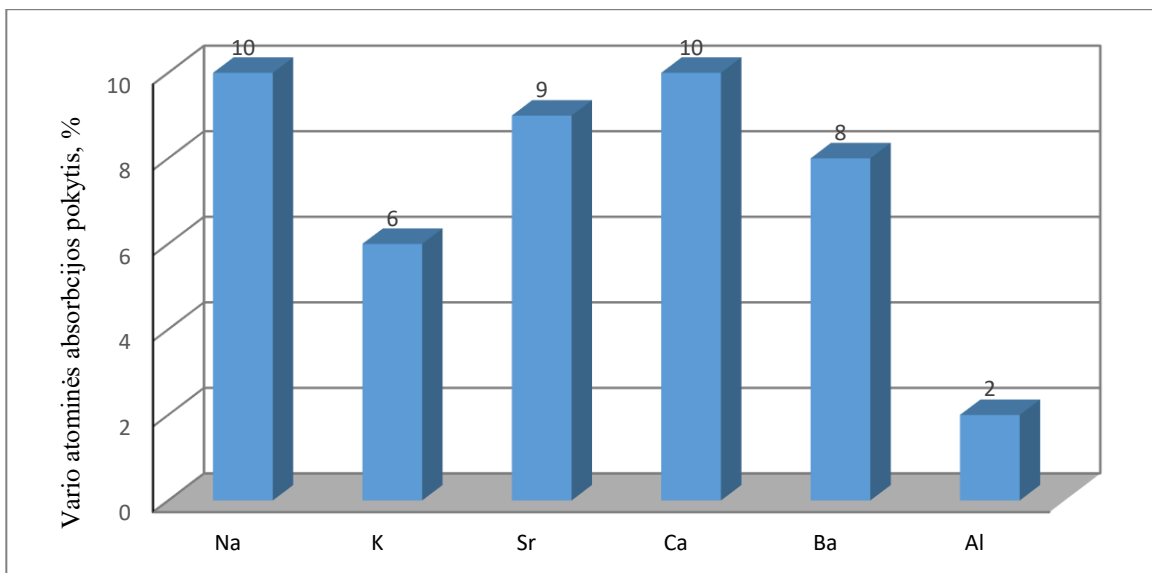
Atliekant elementų analizę, LAAS metodu, nežinomuose mėginiuose, gauti rezultatai gali būti iškreipti kitų elementų įtakos. Todėl yra būtina įsivertinti, kokie elementai ir kaip stipriai, gali pakeisti rezultatus nustatant vario jonus. Tam yra atliekamas įvairių metalų jonų įtakos tyrimas vario atominei absorbcijai.

Tyrimui, paruošiami įvairių priemaišinių metalų tirpalai. Tam į 50 ml matavimo kolbutes yra įpilama po 5 ml priemaišinio metalo tirpalo (žr. 2.1.1.1 skyrius Priemaišinių metalų (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Pb) tirpalų ruošimas), 0,5 ml vario jonų darbinio tirpalo (darbinio $c_{Cu} = 10 \mu\text{g/ml}$) ir po 2 ml 2 mol/l HNO_3 rūgšties. Iki žymės skiedžiame bidistiliuotu vandeniu. Pasiruoštų tirpalų, vario jonų ir priemaišinių metalų jonų santykis yra 1:20 000 (Cu:Me).

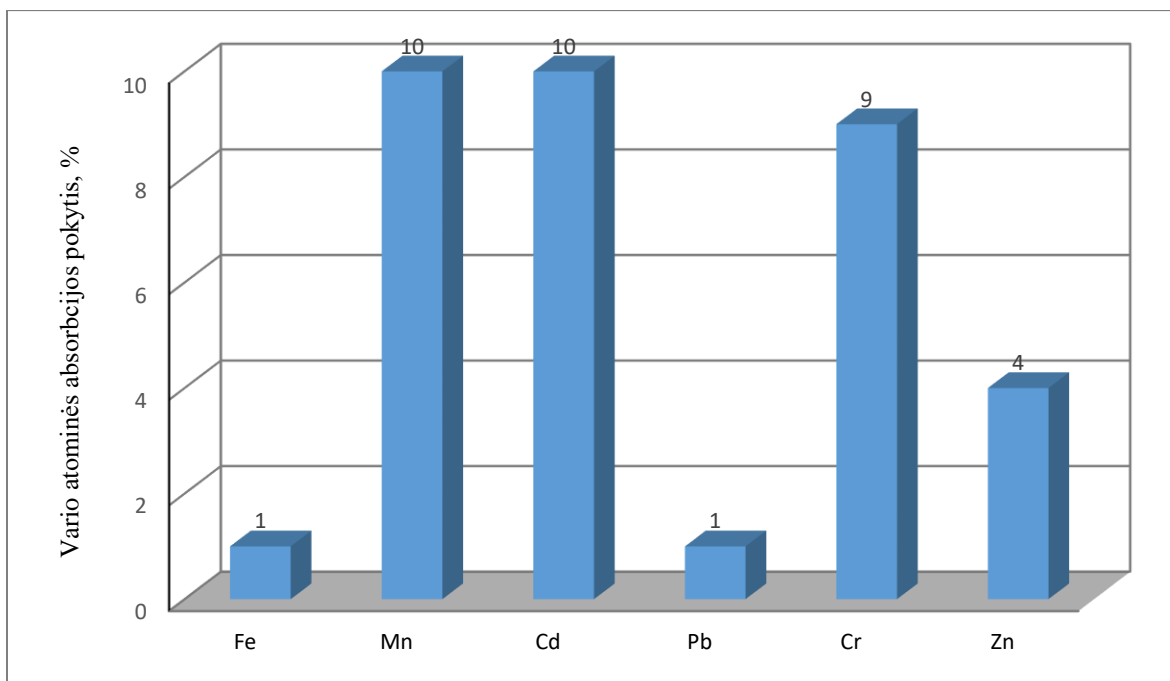
Taip pat yra paruošiami du palyginamieji vario jonų tirpalai. Jie ruošiami 100 ml kolbutėse į jas įpilant po 1 ml darbinio vario jonų tirpalo (darbinio $c_{Cu} = 10 \mu\text{g/ml}$), bei po 4 ml 2 mol/l HNO_3 rūgšties. Visuose paruoštuose tirpaluose vario jonų koncentracija yra 0,1 $\mu\text{g/ml}$.

Tyrimo metu yra išmatuojamos visų tirpalų vario atominės absorbcijos. Gauti rezultatai yra įvertinami paskaičiuojant procentinę absorbcijos pokytį tarp palyginamųjų tirpalų ir tirpalų kuriuose yra priemaišinių jonų. Jeigu pokytis neviršija daugiau $\pm 10 \%$ yra laikoma, kad priemaišiniai metalai, esant šiam koncentracijų santykiui, nedaro įtakos nustatant vario jonų kiekį. Paklaidai viršijus šią vertę, toliau yra ruošiami priemaišinių metalų tirpalų serijos, mažinat priemaišinio metalo koncentraciją, kol yra

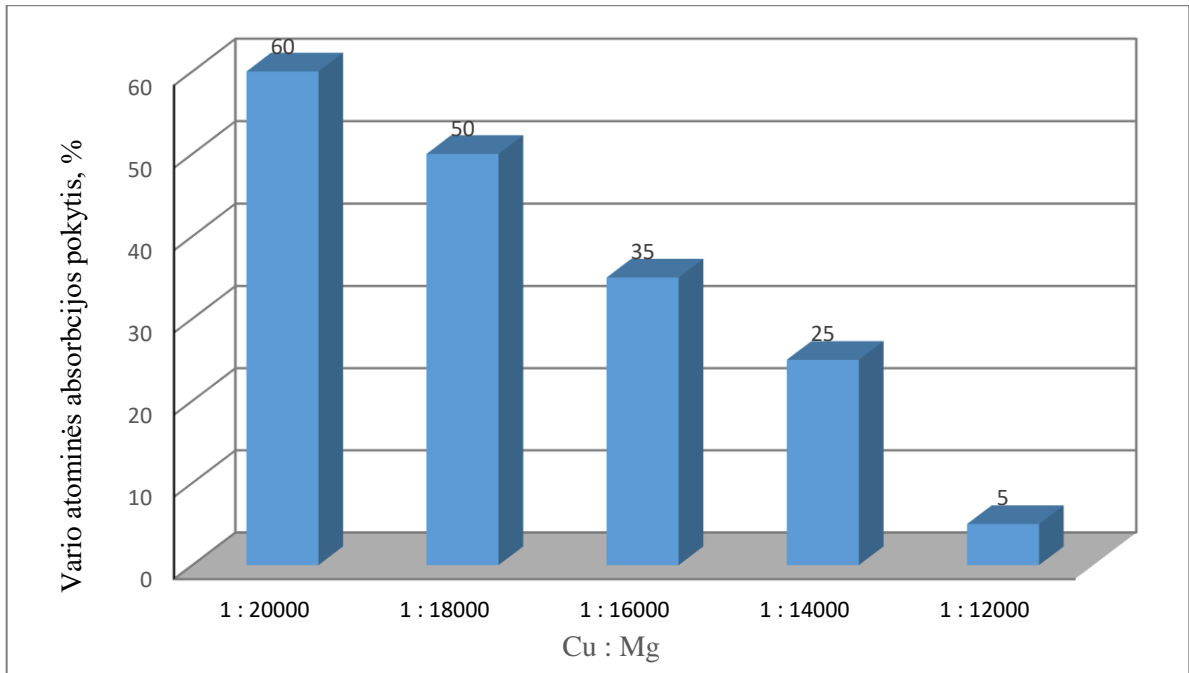
pasiekama ribinė $\pm 10\%$ vario atominės absorbcijos vertė. Šio tyrimo rezultatai pavaizduoti 4-8 paveikslėliuose.



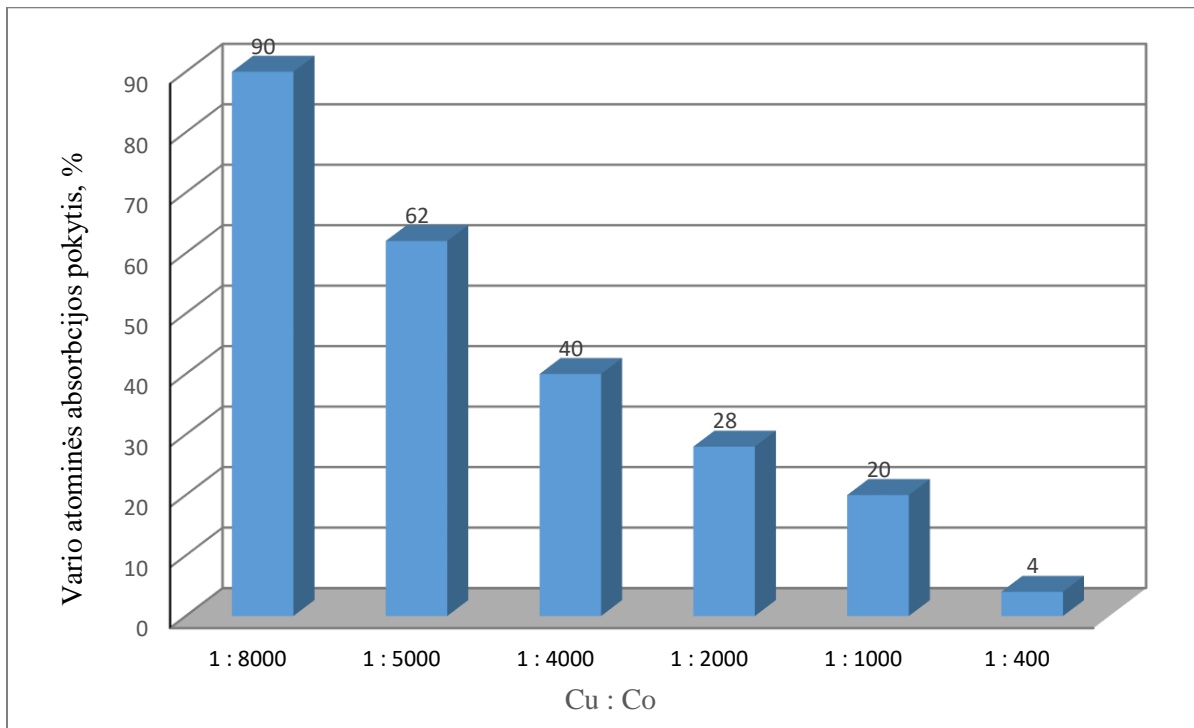
4 pav. Vario atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Na, K, Sr, Ca, Ba, Al jonų koncentracijos tirpale (Cu : Me = 1 : 20 000).



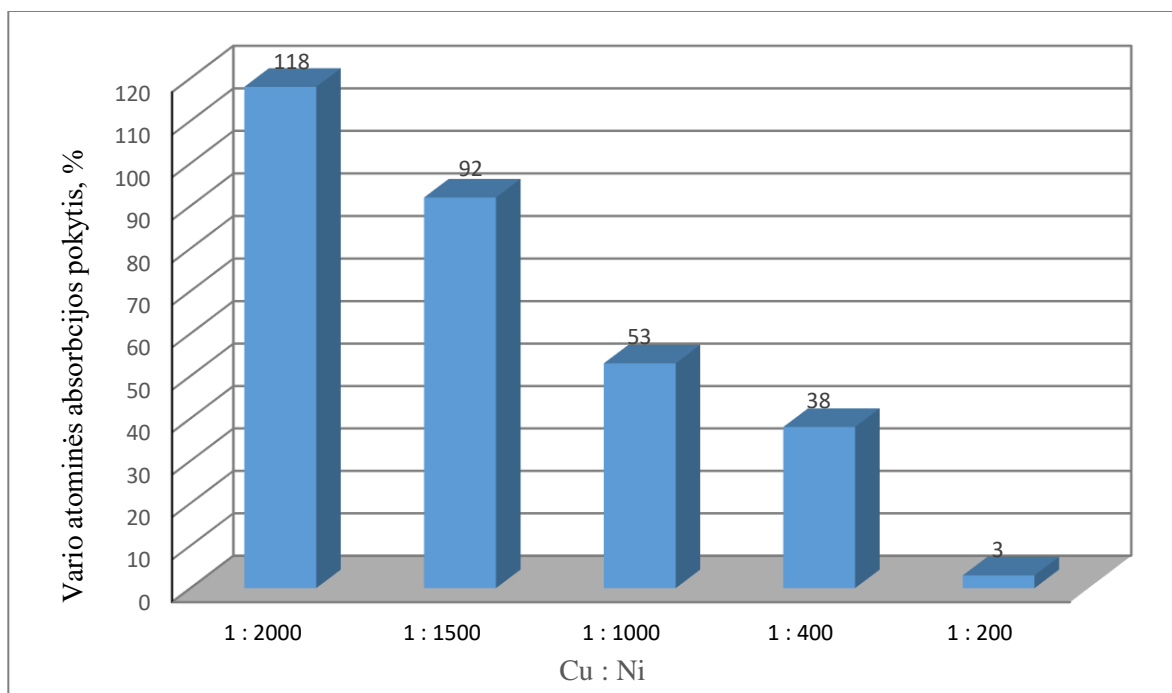
5 pav. Vario atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Fe, Mn, Cd, Pb, Cr, Zn jonų koncentracijos tirpale (Cu : Me = 1 : 20 000).



6 pav. Vario atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Mg jonų koncentracijos tirpale.



7 pav. Vario atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Co jonų koncentracijos tirpale.



8 pav. Vario atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Ni jonų koncentracijos tirpale.

Po atlikto tyrimo, galime pastebėti (pav. 4 ir 5), kad mažiausią įtaką nustatant vario atominę absorbciją daro Na, K, Sr, Ca, Ba, Al, Mn, Cd, Pb, Cr, Zn metalų jonai. Šie metalai netrukdo, netgi esant 20 000 kartų didesnei jų koncentracijai negu vario jonų.

Tačiau, esant šiam koncentracijų santykiui Mg, Co ir Ni priemaišiniai metalai davė daug didesnę vario atominės absorbcijos vertę, negu palyginamuosiuose tirpaluose, todėl tyrimas buvo atliekamas kol surasta riba nebeviršijo $\pm 10\%$ (rezultatai atvaizduoti atitinkamai 6, 7 ir 8 paveikslėliuose). Po tyrimo nustatyta, kad Mg jonai nebedaro įtakos matuojant vario jonų atominę absorbciją, kai Mg jonų koncentracija yra 12 000 kartų mažesnei nei Cu jonų. Taip pat atitinkamai nustatyta, kad Co jonai nebetrukdo prie 1:400 (Cu:Co) koncentracijų santykio, o Ni jonai – 1:200 (Cu:Ni).

3.1.4. Vario nustatymas meduje LAAS metodu

Atlikus tyrimus įsivertinti ir optimizuoti vario nustatymo sąlygas liepsnos atominės absorbcijos spektrometrijos metodu, toliau atliekami maisto ėminių tyrimai.

Vienas iš pasirinktų maisto ėminių yra medus. Tyrime buvo nustatinėjamas vario kiekis skistame meduje iš skirtingų šalių: Lietuvos, Lenkijos ir Vokietijos. Medaus ėminiai yra mineralizuojami sausos

mineralizacijos metodu. Tam, kiekvienos šalies medaus pasveriamą po 10 gramų ir perkeliama į porcelianines lėkštutes. Mėginiai sudedami į deginimo krosnį, deginama 2 valandas 850 °C temperatūroje. Po deginimo, ataušus mėginiams, į gautus pelenus įpilama po 5 ml 1:1 HNO₃ rūgšties tirpalo. Lėkštutės perkeliomos ant elektrinės plytelės ir kaitinamos kol jose lieka apie 2 ml tirpalo. Likęs tirpalas pervedamas į 25 ml matavimo kolbutę ir praskiedžiamas iki žymės su bidistiliuotu vandeniu. Iš viso yra paruošiama, kiekvienos šalies medaus mėginių, po penkias serijas (n = 5). Išmatuojamos pasiruoštų tirpalų vario atominės absorbcijos ir iš susidarytų kalibracinių kreivių paskaičiuojame vario jonų koncentracijas kiekviename mėginyje µg/ml. Atliekame perskaičiavimą į vario kiekį kilograme medaus ir paskaičiuojame santykinius standartinius nuokrypius. Rezultatai pateikti 2 lentelėje.

2 lentelė. Vario kiekio nustatymo meduje rezultatai (n = 5).

Medus, kilmės šalis	Vario kiekis, mg/kg	S _r , %
Lenkija	0,468	4,6
Vokietija	0,527	2,7
Lietuva	0,456	1,4

Po atliktų matavimų, nustatyta, kad vario kiekis meduje svyruoja nuo 4,56 iki 5,27 mg/kg. Nustatytas santykinis standartinis nuokrypis svyruoja nuo 1,4 iki 4,6 %.

Toliau buvo atliktas priedo metodo tyrimas. Jo metu, buvo siekiama išsiaiškinti atliekamų matavimų patikimumą ir įvertinti matricos įtaką. Šio tyrimo metu į mėginį yra įvedamas žinomas kiekis vario jonų (pridedama tiek, kad vario jonų koncentraciją padidėtų 1 mg/kg). Matuojamos penkių mėginių serijos: su priedu ir be priedo. Iš gautų absorbcijų, pagal kalibracinę kreivę paskaičiuojamos koncentracijos ir įvertinama vario išgava. Rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė. Vario nustatymas meduje priedų metodu rezultatai (n = 5).

Medus, kilmės šalis	Vario kiekis, mg/kg			Išgava, %
	Nustatytas	Pridėtas	Nustatyta suma	
Lenkija	0,482	1,0	1,408	95
Vokietija	0,548	1,0	1,563	101
Lietuva	0,446	1,0	1,412	98

Po atlikto tyrimo matome, kad vario jonų išgava, medaus ėminiuose, svyravo nuo 95 iki 101 %. Šiuo metodu, tiriant vario kiekį meduje, yra gaunami patikimi rezultatai.

3.1.5. Vario nustatymas kavoje LAAS metodu

Kito tyrimo metu, vario kiekis nustatomas kavos ėminiuose. Iš viso, tiriamos penkios, skirtingų gamintojų kavos. Kavos mėginiai yra sveriami po 0,5 g ir supilami į porcelianines lėkštutes. Taip pat, kaip ir medaus ėminiai, mineralizuojami sausos mineralizacijos metodu t.y. deginami elektrinėje krosnyje 850 °C temperatūroje. Pelenai tirpinami su 5 ml 1:1 HNO₃ rūgšties, kaitinant ant elektrinės plytelės. Kaitinama, kol lieka apie 2 ml tirpalo, kuris po to pervedamas į 25 ml matavimo kolbutes ir bidistiliuotu vandeniu praskiedžiamas iki žymės. Kiekvienos kavos rūšies mėginių yra paruošiama po penkis. Išmatuojamas vario kiekis visuose mėginiuose ir įvertiname santykinį standartinį nuokrypį. Kavos mėginių rezultatai atvaizduoti 4 lentelėje.

4 lentelė. Vario nustatymas kavoje rezultatai (n = 5).

Kavos rūšis, kilmės šalis	Vario kiekis, mg/kg	S _r
Merrild DANSK GULD, Italija	26,33	1,9
Paulig classic, Suomija	17,31	4,1
Maple Syrup	15,22	1,0
Dallmayr prodomo, Vokietija	16,37	4,2
LAVAZZA Qualita ORO, Italija	18,94	3,3

Kaip matome, vario kiekis kavoje svyruoja nuo 15,22 iki 26,33 mg/kg, o S_r vertės nuo 1,0 iki 4,2 %.

Kavai taip pat buvo atliktas priedo metodo tyrimas, rezultatų patikimumui įvertinti. Šiuo atveju pasirinkta, vario jonų, priedo kiekis atitiko 10 mg/kg koncentracijos padidėjimą. Paruoštos penkios serijos mėginių su priedu ir be jo. Matavimų rezultatai pavaizduoti 5 lentelėje.

5 lentelė. Vario nustatymas kavoje priedų metodu rezultatai (n = 5).

Kavos rūšis, kilmės šalis	Vario kiekis, mg/kg			Išgava, %
	Nustatytas	Pridėtas	Nustatyta suma	
Merrild DANSK GULD,	25,54	10,0	35,18	99
Paulig classic,	17,65	10,0	28,20	102
Maple Syrup	14,61	10,0	23,38	95
Dallmayr prodomo	16,69	10,0	25,62	96
LAVAZZA Qualita ORO	19,69	10,0	31,17	105

Atlikus priedo metodo tyrimą, nustatyta, kad vario išgava, kavos mėginiuose svyravo tarp 95 ir 105 %.

3.1.6. Vario nustatymas arbatžolėse LAAS metodu

Gretutinai, prie medaus ir kavos maisto ėminių, dar buvo atliekamas ir arbatžolių tyrimas. Šio tyrimo metu, vario kiekis ieškomas penkių skirtingų gamintojų arbatžolėse. Arbatžolių, kaip ir kavos, buvo sveriami po 0,5 g, ėminiai analizei ruošiami identišškai, kaip ir kavai. Išmatavus, arbatžolių tirpalų, atomines absorbcijas, nustatyta vario jonų koncentracijos šioje analytėje. Tyrimo rezultatai pavaizduoti 6 lentelėje.

6 lentelė. Vario nustatymas abatzolėse rezultatai (n = 5).

Arbatžolių rūšis, kilmės šalis	Vario kiekis, mg/kg	S _r , %
MAISKY CHAI, Kinija	22,90	8,7
Greenfield, Rusija	14,34	4,6
LUMIA sense žalia, Vietnamas	13,52	8,2
LUMIA sense juoda, Vietnamas	18,25	7,3
DILMAH premium, Šri Lanka	19,81	3,3

Vario kiekis arbatžolėse yra panašus kaip ir kavoje. Šiuo atveju yra tarp 13,52 ir 22,90 g/kg. Tačiau, dėl mažiau homogeniškos analizės, lyginat su kavos ėminiais, pastebimas prastesnės santykinio standartinio nuokrypio vertės: nuo 3,3 iki 8,7 %.

Arbatžolėms, taip pat atliktas priedo metodo tyrimas su 10 mg/kg priedu, kurių rezultatai atvaizduoti 7 lentelėje.

7 lentelė. Vario nustatymas arbatžolėse priedų metodu rezultatai (n = 5).

Arbatžolių rūšis, kilmės šalis	Vario kiekis, mg/kg			Išgava, %
	Nustatytas	Pridėtas	Nustatyta suma	
MAISKY CHAI, Kinija	24,05	10,0	33,02	97
Greenfield, Rusija	13,91	10,0	24,39	102
LUMIA sense žalia, Vietnamas	12,84	10,0	21,70	95
LUMIA sense juoda, Vietnamas	18,79	10,0	30,22	105
DILMAH premium, Šri Lanka	20,20	10,0	19,59	97

Po priedo tyrimo, vario kiekio išgava arbatžolių ėminiuose nustatyta tarp 95 ir 105 %.

IŠVADOS

Eksperimento metu atliktas įvairių veiksnių įtaka nustatant vario atominę absorbciją.

1. Nustatytos šios pagrindinės vario nustatymo charakteristikos:

- Ištirtas ir nustatytas optimalus oro srauto, bei propano-butano dujų srauto slėgis, kai $c_{Cu} = 0,5 \mu\text{g/ml}$, o $c_{\text{HNO}_3} = 80 \text{ mmol/l}$, nustatant vario atominę absorbciją. Optimalus oro srauto slėgis – $1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, o optimalus propano-butano dujų srauto slėgis $0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- Po rūgšties prigimties tyrimo, nustatyta, kad nei sieros, nei druskos, nei azoto rūgštys neturi įtakos, nustatant vario atominę absorbciją.
- Atlikus vario etaloninių tirpalų patvarumo tyrimą laiko atžvilgiu (parūgštinto azoto rūgštimi, bei neparūgštinto), nustatyta, kad laikui bėgant tirpalų vario atominės absorbcijos per 3 mėnesius nepakito.
- Nustatytos vario atominės absorbcijos, nuo vario koncentracijos kalibracinės kreivės parametrai. Išsiaiškinta, kad esant oro srauto slėgiui – $1,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, o propano-butano dujų srauto slėgis $0,3 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, srovės stipriui 10 mA vario atominės absorbcijos tiesiškai priklauso nuo vario koncentracijos intervale nuo 0,05 iki 4,0 $\mu\text{g/ml}$. Šiame intervale paskaičiuota koreliacijos vertė $r = 0,9994$, o nustatyta vario aptikimo riba – 0,02 $\mu\text{g/ml}$.

2. Ištirta priemaišinių metalų įtaka nustatant vario atominę absorbciją. Surasta kokie metalai ir prie kokių koncentracijų santykio daro įtaką, tiriant varį. Išsiaiškinta, kad Na, K, Sr, Ca, Ba, Al, Mn, Cd, Pb, Cr, Zn metalai, neturi įtakos netgi kai jų koncentracija yra 20 000 kartų didesnė nei vario jonų koncentracija. Tačiau nustatyta, kad Mg metalas nebetrukdė matuoti vario atominę absorbciją, kai jo koncentracija buvo mažesnė nei 12 000 kartų nei Cu, atitinkamai Co 400 kartų ir Ni – 200 kartų.

3. Pagal nustatytus, optimalius vario kiekiui išmatuoti parametrus, LAAS metodu, buvo ištirtas vario kiekis šiose maisto ėminiuose: meduje, arbatžolėse bei kavoje.

- Nustatytas vario kiekis meduje svyravo nuo 4,56 iki 5,27 mg/kg, santykinis standartinis nuokrypis 1,4 – 4,6 %, o išgava – 95 – 101 %.
- Nustatytas vario kiekis kavoje svyravo nuo 15,22 iki 26,33 mg/kg, santykinis standartinis nuokrypis 1,0 – 4,2 %, o išgava – 95 – 105 %.
- Nustatytas vario kiekis arbatžolėse svyravo nuo 13,52 ir 22,90 mg/kg, santykinis standartinis nuokrypis 3,3 – 8,7 %, o išgava – 95 – 105 %.

Pagal šią metodiką nustatant vario kiekį maisto produktuose, yra gaunami patikimi rezultatai. O pats tyrimas gana greitas ir paprastas.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] M. Araya, M. Olivares, and F. Pizarro, “Copper in human health,” *Int. J. Environ. Heal.*, vol. 1, no. 4, pp. 608–620, 2007, doi: 10.1504/IJENVH.2007.018578.
- [2] D. G. Barceloux, “Copper,” *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology*, vol. 37, no. 2. Taylor & Francis, pp. 217–230, 1999, doi: 10.1081/CLT-100102421.
- [3] J. Meija *et al.*, “Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report),” *Pure and Applied Chemistry*, vol. 88, no. 3. Walter de Gruyter GmbH, pp. 265–291, Mar. 01, 2016, doi: 10.1515/pac-2015-0305.
- [4] “Copper (Cu) - Chemical properties, Health and Environmental effects.” <https://www.lenntech.com/periodic/elements/cu.htm> (accessed May 16, 2021).
- [5] C. Uher, “Thermal Conductivity of Metals,” in *Thermal Conductivity*, Springer US, 2006, pp. 21–91.
- [6] F. Habashi, “Copper, Physical and Chemical Properties,” in *Encyclopedia of Metalloproteins*, Springer New York, 2013, pp. 729–731.
- [7] “Copper processing - Ores | Britannica.” <https://www.britannica.com/technology/copper-processing/Ores> (accessed May 26, 2021).
- [8] “Copper processing - Roasting, smelting, and converting | Britannica.” <https://www.britannica.com/technology/copper-processing/Roasting-smelting-and-converting> (accessed May 30, 2021).
- [9] “Copper Production: How Is Copper Made?” <https://www.thoughtco.com/copper-production-2340114> (accessed May 12, 2021).
- [10] “Recycling - Copper Alliance,” <https://copperalliance.org/>, Accessed: May 26, 2021. [Online]. Available: <https://copperalliance.org/benefits-of-copper/recycling-circular-economy/>.
- [11] “Copper and Copper Alloys - Google knygos.” https://books.google.lt/books?hl=lt&lr=&id=sxkPJzmkhnUC&oi=fnd&pg=PA3&dq=copper+properties&ots=ALrn1coChV&sig=jhqiPeu_bunAoRaqDQIWH0PMMsg&redir_esc=y#v=onepage&q=copper+properties&f=false (accessed May 16, 2021).
- [12] “Copper and compounds | National Pollutant Inventory.” <http://www.npi.gov.au/resource/copper-and-compounds> (accessed April 24, 2021).

- [13] H. W. Richardson, "Copper Compounds," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.
- [14] F. Cubadda, M. Baldini, M. Carcea, L. Alberto Pasqui, A. Raggi, and P. Stacchini, "Influence of laboratory homogenization procedures on trace element content of food samples: an ICP-MS study on soft and durum wheat," 2001, doi: 10.1080/02652030120630.
- [15] M. Ghisi, E. S. Chaves, D. P. C. Quadros, E. P. Marques, A. J. Curtius, and A. L. B. Marques, "Simple method for the determination of Cu and Fe by electrothermal atomic absorption spectrometry in biodiesel treated with tetramethylammonium hydroxide," *Microchem. J.*, vol. 98, no. 1, pp. 62–65, May 2011, doi: 10.1016/j.microc.2010.11.003.
- [16] L. Jorhem, "Determination of Metals in Foods by Atomic Absorption Spectrometry after Dry Ashing: NMKL Collaborative Study," *J. AOAC Int.*, vol. 83, no. 5, pp. 1204–1211, 2000, doi: 10.1093/jaoac/83.5.1204.
- [17] T. W. Lin and S. D. Huang, "Direct and simultaneous determination of copper, chromium, aluminum, and manganese in urine with a multielement graphite furnace atomic absorption spectrometer," *Anal. Chem.*, vol. 73, no. 17, pp. 4319–4325, Sep. 2001, doi: 10.1021/ac010319h.
- [18] L. Ranjbar, Y. Yamini, A. Saleh, S. Seidi, and M. Faraji, "Ionic liquid based dispersive liquid-liquid microextraction combined with ICP-OES for the determination of trace quantities of cobalt, copper, manganese, nickel and zinc in environmental water samples," *Microchim. Acta*, vol. 177, no. 1–2, pp. 119–127, Apr. 2012, doi: 10.1007/s00604-011-0757-2.
- [19] X. Wen, Q. Yang, Z. Yan, and Q. Deng, "Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry," *Microchem. J.*, vol. 97, no. 2, pp. 249–254, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.microc.2010.09.010.
- [20] R. Gürkan and N. Altunay, "A reliable method of quantification of trace copper in beverages with and without alcohol by spectrophotometry after cloud point extraction," *Quim. Nova*, vol. 36, no. 8, pp. 1146–1154, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800012.
- [21] J. L. Manzoori and A. Bavili-Tabrizi, "Original Paper Cloud Point Preconcentration and Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Cobalt and Nickel in Water Samples," *Microchim. Acta*, vol. 141, pp. 201–207, 2003, doi: 10.1007/s00604-002-0945-1.
- [22] S. Z. Mohammadi, D. Afzali, F. Sabermahani, and S. Afshari, "Preconcentration of copper from

- natural water samples using ligand-less in situ surfactant-based solid phase extraction prior to faas determination,” *Quim. Nova*, vol. 37, no. 9, pp. 1436–1440, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140239.
- [23] U. Divrikli, A. A. Kartal, M. Soylak, and L. Elci, “Preconcentration of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Ni(II) and Cd(II) ions in environmental samples by membrane filtration prior to their flame atomic absorption spectrometric determinations,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 145, no. 3, pp. 459–464, Jul. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.040.
- [24] K. Ohzeki, M. Minorikawa, F. Yokota, I. Nukatsuka, and R. Ishida, “Enrichment of trace amounts of copper as chelate compounds using a finely divided ion-exchange resin,” *Analyst*, vol. 115, no. 1, pp. 23–28, Jan. 1990, doi: 10.1039/an9901500023.
- [25] J. N. Miller and J. C. Miller, “Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry Sixth edition.” Accessed: Apr. 18, 2021. [Online]. Available: www.pearsoned.co.uk/Miller.

DETERMINATION OF COPPER IN FOOD BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Mantas Bajoras

Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vilnius University.

Research adviser: prof. S. Tautkus

SUMMARY

During this experiment, has been suggested a method for the determination of copper ions in various food samples by flame atomic absorption spectrometry.

Performing this experiment, has been found optimal conditions for the copper determination, such as air and oxidation gas (propane-butane) optimal pressure, various acids impact for copper atomic absorption and also was investigated, how copper solutions changes in time, in the presence of nitric acid and pure solution. Also has been found out the influence of Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Al, Pb ions on the copper determination, when they are in presence in our samples. And, if some of this ions have influence, then find limiting ratios when, there is no effect for copper atomic absorption.

Has been set the parameters of the calibration curve. Has been found linear range, for copper concentration determination, from 0,05 to 4,0 $\mu\text{g/mL}$, was calculated the correlation coefficient equal to 0.9994, and found, the smallest copper concentration detection amount of 0.02 $\mu\text{g/mL}$.

In the end, the this method has been applied for this food samples: honey, tea and coffee. Has been determined copper amount in this samples and, by using standard addition method, checked if this method is reliable.