



VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA

Toma Sukurytė
Pagrindinių studijų programa Chemija – 2 kursas

CHROMO NUSTATYMAS DANTŲ PASTOSE ATOMINĖS ABSORBCINĖS SPEKTROMETRIJOS METODU

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: Prof. Stasys Tautkus,
Dokt. Aleksej Žarkov

Vilnius, 2016

Turinys

| | |
|--|----|
| Santrumpos | 4 |
| ĮVADAS | 5 |
| 1. LITERATŪROS APŽVALGA | 7 |
| 1.1. Chromas | 7 |
| 1.1.1. Chromo istorija ir jo paplitimas gamtoje | 7 |
| 1.1.2. Chromo ir jo junginių savybės | 8 |
| 1.1.3. Chromo jonų reakcijos tirpale | 11 |
| 1.1.4. Chromo gamyba bei panaudojimas | 12 |
| 1.1.5. Chromo biologinis ir toksinis poveikis | 14 |
| 1.2. Chromo nustatymas kosmetikoje LAAS ir GKAAS metodais | 15 |
| 1.3. Chromo nustatymas kosmetikoje kitais alternatyviais metodais | 17 |
| 2. EKSPERIMENTO METODIKA | 19 |
| 2.1. Reagentai ir tirpalai | 19 |
| 2.1.1. LAAS ir GKAAS metodams naudoti reagentai | 19 |
| 2.1.2. Tirpalų ruošimas | 19 |
| 2.2. Aparatūra | 20 |
| 2.3. Duomenų apdorojimas ir įvertinimo būdai | 21 |
| 2.3.1. Tyrimų rezultatų statistinis įvertinimas | 21 |
| 2.3.2. Kalibracinės kreivės skaičiavimas | 22 |
| 2.3.3. Koreliacijos koeficiento skaičiavimas | 23 |
| 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS | 25 |
| 3.1. Chromo nustatymas LAAS metodu | 25 |
| 3.1.1. Įvairių faktorių įtaka chromo atominei absorbcijai | 25 |
| 3.1.1.1. Chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo degiojo mišinio sudėties | 25 |
| 3.1.1.2. Rūgšties prigimties ir koncentracijos įtaka chromo atominei absorbcijai | 26 |
| 3.1.2. Kalibracinės kreivės gavimas | 27 |
| 3.1.3. Atrankamo tyrimas chromui nustatyti LAAS metodu | 28 |
| 3.2. Chromo nustatymas GKAAS metodu | 32 |
| 3.2.1. Parametrų optimizavimas | 32 |
| 3.2.1.1. Matricos modifikatorių parinkimas | 33 |
| 3.2.1.2. Optimalių temperatūrų nustatymas | 34 |
| 3.2.2. Kalibracinės kreivės gavimas | 37 |
| 3.3. Chromo nustatymas dantų pastose AAS metodu | 39 |
| 3.3.1. Chromo nustatymas dantų pastose LAAS metodu | 40 |

| | |
|--|----|
| 3.3.2. Chromo nustatymas dantų pastose GKAAS metodu..... | 40 |
| 3.4. LAAS ir GKAAS metodų palyginimas..... | 41 |
| IŠVADOS..... | 43 |
| LITERATŪROS ŠALTINIAI..... | 45 |
| SUMMARY | 49 |
| PRIEDAI | 50 |

Santrumpos

AAS – atominė absorbcinė spektrometrija;

LAAS – liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija;

GKAAS – atominė absorbcinė spektrometrija su grafitine krosnele;

ICP–MS – indukuotos plazmos masių spektrometras;

ICP–OES – indukuotos plazmos optinės emisijos spektrometras;

DRC–ICP–MS – dinaminės reakcijos celė apjungta su ICP–MS.

ĮVADAS

Dauguma sunkiųjų metalų, tokių kaip gyvsidabris, švinas, kadmis, chromas ir kiti, pasižymi neigiamo poveikio sveikatai savybėmis: kancerogeniniu, mutageniniu, teratogeniniu poveikiu. Sunkieji metalai yra amžini teršalai. Jie nesuyra, o tik keliauja iš vienos ekologinės nišos į kitą, grėsdami menkai nusakomomis pasekmėmis. Chromas į aplinką patenka iš metalo ir odos apdorojimo gamyklų, įrankių gamybos, energetinių įmonių, galvanikos cechų. Jis panaudojamas pigmentų (dažams), degtukų, pirotechnikos priemonių, katalizatorių, poliravimo medžiagų, kaitinimo elementų krosnims, cheminės įrangos, guolių ir, labai plačiai, legiruotų metalų gamyboje [1].

Chromas pavojingas sveikatai, kas pasireiškia plaučių, skrandžio, kvėpavimo takų, kraujagyslių sistemos sutrikimais, kepenų, inkstų, širdies raumens distrofijomis, policitemijos, mažakraujystės, odos alerginėmis reakcijomis bei yra ir daugelio kitų negalavimų priežastis [1]. Bet taip pat chromas svarbus žmogaus organizmui kaip būtinas mikroelementas. Jis aktyvina medžiagų apykaitą, stabilizuoja cukraus kiekį kraujyje, padeda įsisavinti insuliną [2].

Toks elementas kaip chromas nedideliais kiekiais yra būtinas gyvybei palaikyti, tačiau per didelis šio metalo kiekis gali turėti neigiamą poveikį sveikatai. Tai tik įrodo, jog yra būtinas kiekvieno maisto ar net kosmetikos produkto sudėties tikrinimas, jog būtų užtikrinta produkcijos kokybė, o tuo pačiu išvengta neigiamo poveikio sveikatai.

Chromo koncentracija kosmetikoje neturi viršyti 5 mg/kg, o siekiant sumažinti alergijos riziką, neturi būti didesnė kaip 1 mg/kg. Mokslininkų iš Italijos atliktas kosmetikos priemonių, skirtų vaikams, tyrimas parodė, jog 54 % (28 iš 52) pavyzdžių chromo kiekis viršija 5 mg/kg. Tokios chromo koncentracijos gali sukelti įvairius šalutinius poveikius, tokius kaip alergiją. Ypač didelė tikimybė susirgti vaikams su įdrėksta ar kitaip pažeista oda [3]. Dar vienas sunkiųjų metalų, tarp jų ir chromo, tyrimas kosmetikos produktuose, naudojant AAS metodą, parodė, jog burnos valymo milteliuose ir vienoje iš tirtų dantų pastų yra didelė chromo koncentracija, tad dažnas jų naudojimas gali būti toksiškas žmogaus organizmui [4]. Italijoje atliktas chromo nustatymas vonios putose, parodė, jog šio metalo kiekis, galintis sukelti šalutinį poveikį žmogaus organizmui, yra santykinai nedidelis [5]. Šie tyrimai tik įrodo, jog yra būtina tikrinti įvairių produkciją norint išvengti susirgimų, apsinuodijimų ar alerginių atvejų.

Toksinių metalų kiekio nustatymas produktuose yra aktuali tema kiekvienam žmogui, nes norint gyventi visavertį gyvenimą, būtina rūpintis savo sveikata, o tai galima padaryti žinant, kas patenka į mūsų organizmą. Į organizmą patenka ne tik maistas, vanduo, įkvepiamas oras, bet ir įvairi kosmetika, kuri naudojama kasdien, pavyzdžiui, dantų pasta. Ja naudojasi ne tik suaugusieji, bet ir vaikai, kurių organizmas daug jautresnis įvairiems poveikiams. Tačiau tyrimų, kurių metu dantų

pastose būtų ieškomas toks elementas kaip chromas yra labai mažai, todėl šiame darbe tai ir bus nustatinėjama.

Darbo tikslai ir uždaviniai. Susipažinti su atominės absorbcinės spektrometrinės analizės metodu naudojant liepsną (LAAS) ir grafitinę krosnelę (GKAAS). Ištirti įvairias charakteristikas chromo nustatymui AAS metodu: tai yra, nustatyti tam tikras optimalias sąlygas chromo atominei absorbcijai matuoti, įvairių faktorių įtaką metalo nustatymui. Atlikti analizę konkrečiuose mėginiuose: chromo kiekio nustatymas dantų pastose LAAS ir GKAAS metodais.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Chromas

1.1.1. Chromo istorija ir jo paplitimas gamtoje

Chromo istorija prasideda 1761 metais, kai Johann Gottlob Lehmann (1719–1767 m.) Rusijoje, Uralo kalnuose, rado oranžiniai raudonos spalvos mineralą, kurį pavadino Sibiro švino raudonuoju. Buvo klaidingai manyta, jog tai švino junginys su seleno ir geležies komponentais. Iš tikro tai buvo švino chromatas (PbCrO_4) – geltonas pigmentas, paprastai vadinamas švino geltonuoju [6]. Chromas, kaip grynas metalas, atrastas 1797 metais prancūzo chemiko Louis Nicholas Vauquelin. Sumaišius švino chromatą su druskos rūgštimi, gautas junginys – chromo oksidas (CrO_3), kuris vėliau kaitintas kartu su medžio anglimis [7; 8].

Šį metalą pavadinti chromu sugalvojo du prancūzų chemikai: Antoine Francois de Fourcroy (1755–1809 m.) ir Rene Just Hauy (1743–1822 m.). Pavadinimas kilo iš graikiško žodžio *chroma*, reiškiančio – „spalva“, kadangi dauguma chromo junginių yra spalvoti: nuo purpurinės ar juodos iki žalios, oranžinės ar geltonos [9].

Apžvelgiant chromo paplitimą, žinoma, jog gamtoje egzistuoja keturi jo izotopai: ^{50}Cr , kurio yra apie 4,345 % iš visų jų, ^{52}Cr – 83,789 %, ^{53}Cr – 9,501 %, ^{54}Cr – 2,365 % [10; 11].

Chromas randamas ir uolose, ir gyvūnuose, augaluose, bei žemėje, tačiau sąjungoje su kitais elementais suformuojant įvairius junginius. Dažniausiai chromo aptinkama požeminiuose vandenyse, geriamajame vandenyje, arba žemės mėginiuose [12]. Jis taip pat randamas maiste, tokiaime kaip alaus mielės, kepenėlės, sūris, nesmulkintų grūdų duona bei kiti grūdiniai produktai, brokoliai [13].

Šio elemento taip pat yra ir tokiuose gaminiuose kaip: mediena apdirbta su vario dichromatu, oda paruošta su chromo sulfatu, nerūdijantis plienas naudojamas virtuvėje, klubo protezai. Tai metalas, plačiai naudojamas pramonės gamyklų, kurios užsiima galvanizavimu, odos rauginimu, tekstilės produkcija, ar produkcija į kurios sudėtį įeina chromas. Iš visų šių gamyklų ar atliekų chromas patenka į orą, žemę ir vandenį. Šis elementas taip pat gali į aplinką patekti ir deginant natūralias dujas, naftą ar anglį. Bet dažniausiai chromas neišlieka atmosferoje, o nusėsta ant žemės ar vandenyje. Čia jis gali keisti formą priklausomai nuo sąlygų [12].

Vienintelė komerciškai svarbi chromo rūda yra chromitas, FeCr_2O_4 , kuri yra gaunama iš pietinės Afrikos (96 % visų žinomų atsargų), buvusios Sovietų Sąjungos ir Filipinų. Kiti mažiau gausūs šaltiniai yra tokie kaip krokoitas (PbCrO_4) ir chromo ochra (Cr_2O_3) [14].

1.1.2. Chromo ir jo junginių savybės

Chromas yra kietas, plieninės spalvos, blizgantis metalas. Jo vieta elementų cheminėje periodinėje lentelėje yra dvidešimt ketvirta, o atominis svoris – 51,9961 a. m. v. Jis priskiriamas pereinamiesiems metalams, dėl to gali suformuoti skirtingus junginius net su tais pačiais elementais. Grynas metalas lydosi aukštoje temperatūroje, tokioje kaip 1900 °C, o virimo temperatūra siekia 2690 °C. Jo tankis yra 7,14 g/cm³ (20 °C) [14]. Chromo kristalo struktūra yra kubinė, tūriškai centruota (angl. bcc, body – centred cubic) [15].

Šis elementas yra atsparus aplinkos temperatūrai, todėl yra plačiai naudojamas apsaugoti kitus reaktingesnius metalus. Chromas gali įgyti oksidacijos laipsnius nuo +2 iki +6. Chromo junginiai, turintys +3 ir +6 oksidacijos laipsnius, yra dažniausiai sutinkami gamtoje, tačiau stabiliausias elemento oksidacijos laipsnis yra +3. Chromas, turintis +4 ir +5 oksidacijos laipsnius, sudaro tarpinius nestabilius junginius [14]. Divalentis chromas yra gana nestabilus aplinkos sąlygomis ir lengvai oksiduojasi iki trivalenčio. Šešiavalentis chromas egzistuoja natūraliai tik mineraluose, tokiuose kaip krokoitas (PbCrO₄) [12].

Dauguma chromo junginių yra spalvoti. Pavyzdžiai pateikti 1 lentelėje su nurodytomis tam tikromis fizikinėmis savybėmis. Chromo ir jo junginių tankis svyruoja tarp 1,25 g/cm³ ir 7,14 g/cm³ [12].

1 lentelė. Chromo ir jo junginių fizikinės savybės

| Pavadinimas | Molekulinė masė, g/mol | Spalva | Lydymosi temperatūra, °C | Virimo temperatūra, °C |
|---------------------------------------|------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Chromas | 51,996 | Plieno pilka | 1900 ± 10 | 2642 |
| Chromo (III) acetatas; monohidratas | 229,13 | Pilkai žalsva, melsvai žalsva | – | – |
| Chromo (III) nitratas; nonahidratas | 400,15 | Purpurinė, violetinė | 60 | Skyla prie 100 |
| Chromo (III) chloridas | 158,35 | Violetinė, purpurinė | 1150 | Skyla prie 1300 |
| Chromo (III) chloridas; heksahidratas | 266,45 | Violetinė | 83 | – |
| Ferochromitas (Cr (III)) | 223,84 | Rudai juoda | – | – |
| Chromo (III) oksidas | 151,99 | Žalia | 2435 | 3000 |

1 lentelės tęsinys

| Pavadinimas | Molekulinė masė, g/mol | Spalva | Lydymosi temperatūra, °C | Virimo temperatūra, °C |
|--|------------------------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Chromo (III) fosfatas | 146,97 | Pilškai ruda – juoda | >1800 | – |
| Chromo (III) sulfatas | 392,18 | Violetinė, raudona, persikinė | – | – |
| Natrio chromitas (Cr (III)) | 106,98 | – | – | – |
| Chromo hidroksido sulfatas (Cr(III)) | 165,1 | Žalia | >900 | – |
| Chromo (III) pikolinatas | 418,3 | Rubino raudona | – | – |
| Chromo rūgštis (Cr (VI)) | 118 | Tamsiai purpurinė–raudona | 196 | Skyla prieš virimą |
| Chromo (VI) oksidas | 83,99 | Rudai juoda | Skyla prie 300 | – |
| Amonio dichromatas (Cr (VI)) | 252,07 | Oranžinė | Skyla prie 180 | – |
| Kalcio chromatas (Cr (VI)) | 156,07 | Geltona | – | – |
| Chromo (VI) trioksidas | 99,99 | Raudona | 197 | Skyla |
| Švino chromatas (Cr (VI)) | 323,19 | Geltona | 844 | Skyla |
| Kalio chromatas (Cr (VI)) | 194,19 | Geltona | 975 | – |
| Kalio dichromatas (Cr (VI)) | 294,18 | Raudona | 398 | Skyla prie 500 |
| Natrio chromatas (Cr (VI)) | 161,97 | Geltona | 792 | – |
| Natrio dichromatas; dihidridas (Cr (VI)) | 298,00 | Raudona | 356,7 | Skyla prie 400 |
| Stroncio chromatas (Cr (VI)) | 203,61 | Geltona | – | – |
| Cinko chromatas (Cr (VI)) | 181,97 | Citrininė–geltona | – | – |
| Natrio dichromatas (Cr (VI)) | 262 | Šviesiai oranžinė–raudona | 356,7 | Skyla prie 400 |

Antroje lentelėje pateikti chromo (III) halogenidai su jiems būdingomis spalvomis bei lydymosi temperatūromis. Šie junginiai gaunami chromui reaguojant su halogenais [13].

2 lentelė. Chromo (III) halogenidams būdingos spalvos bei lydymosi temperatūros

| Formulė | Spalva | Lydymosi temperatūra, °C |
|-------------------|--------------------|--------------------------|
| CrF ₃ | Žalia | 1404 |
| CrCl ₃ | Raudonai violetinė | 1152 |
| CrBr ₃ | Žaliai juoda | 1130 |
| CrI ₃ | Juoda | > 500 skyla |

Trečioje lentelėje pateikti chromo (II) halogenidams būdingos spalvos bei lydymosi temperatūros. Jie gaunami vykstant Cr (III) halogenidų redukcijai [13].

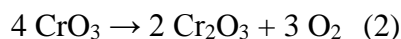
3 lentelė. Chromo (II) halogenidams būdingos spalvos bei lydymosi temperatūros

| Formulė | Spalva | Lydymosi temperatūra, °C |
|-------------------|---------------|--------------------------|
| CrF ₂ | Žalia | 894 |
| CrCl ₂ | Balta | 820 – 824 |
| CrBr ₂ | Balta | 844 |
| CrI ₂ | Raudonai ruda | 868 |

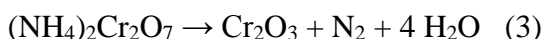
Chromo oksidai taip pat yra spalvoti. Vienas iš chromo (VI) junginių – tamsiai raudonos spalvos chromo trioksidas (CrO₃), kurio tirpalas turi stipriai rūgštinių savybių. CrO₃ gaunamas dichromatą veikiant koncentruota sieros rūgštimi:



Šio oksido lydymosi temperatūra 197 °C. Kaitinant CrO₃ virš lydymosi temperatūros (220–250 °C), įvyksta skilimas ir išsilaisvina deguonis:



Susidaręs žalias chromo (III) junginys – Cr₂O₃ – yra amfoterinis, kuris lydosi prie 2437 °C temperatūros [13]. Taip pat šį oksidą galima gauti kaitinant amonio dichromatą, kur įvyksta skilimo reakcija [12]:



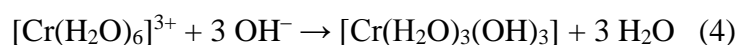
Tai yra vadinamoji „Vulkano“ reakcija, kurios metu yra uždegamas amonio dichromatas ir prasideda egzoterminis skilimas. Reakcija panaši į ugnikalnio išsiveržimą, nes iš amonio dichromato susidaro tamsiai žalios spalvos chromo trioksido „pelenai“, kylantys vandens garai bei azoto dujos [12]. Kitas

chromo oksidas, skylantis prie 300 °C temperatūros, yra rudai juodos spalvos CrO₂, kuris yra tarpinis CrO₃ ir Cr₂O₃ skilimų produktas [13; 12].

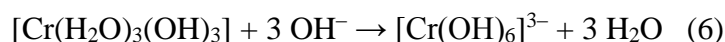
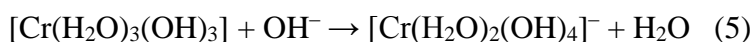
1.1.3. Chromo jonų reakcijos tirpale

Trivalenčio chromo junginiai, išskyrus acetatus, nitratus ir chromo chlorido druskas, yra paprastai netirpūs vandenyje. Keletas heksavalenčių junginių, tokių kaip chromo trioksidas (ar chromo rūgštis), amonio ar šarminių metalų chromo rūgšties druskos yra mažiau tirpūs vandenyje. Chromo rūgšties cinko ir švino druskos yra dalinai tirpios vandenyje. Chromo (VI) junginiai redukuojasi iki chromo (III). Natūraliuose vandenyse, kur yra mažesnė redukuojančių medžiagų koncentracija, chromas (VI) yra labiau stabilus [12].

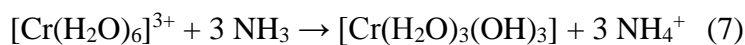
Paprasčiausias kompleksinis jonas, kurį chromas sudaro vandeniniame tirpale yra heksaakvachromo (III) jonas – [Cr(H₂O)₆]³⁺, kurio tirpalo pH siekia 2–3. Tirpalas būna mėlynai–pilkai–violetinės spalvos, bet vieną, ar daugiau, vandens molekulių pakeitus anijonu, tokiu kaip sulfato arba chlorido, tirpalas tampa žalios spalvos ([Cr(H₂O)₅(SO₄)⁺, [Cr(H₂O)₅Cl₂]⁺). Jeigu vandens molekulės pakeičiamos hidroksido jonais, tai susidaro neutralus mėlynai pilkos spalvos kompleksas, kuris yra netirpus vandenyje:



Jei ir toliau šarminama, vyksta vandens molekulių pakeitimas hidroksido jonais iki [Cr(H₂O)₂(OH)₄]⁻ ir [Cr(OH)₆]⁻ (žalios spalvos tirpalas) kompleksinių jonų:

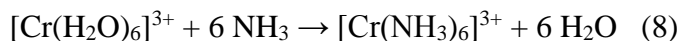


Heksaakvachromo (III) jonai su amonio tirpalu reaguoja panašiai, tai yra, iki susidarant neutraliam kompleksui. Čia amonis reaguoja kaip bazė:



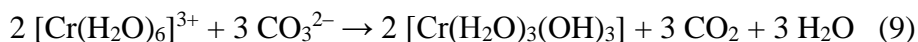
Spalvos pokytis: iš mėlynai–pilkai–violetinės į drumstą pilkai mėlyną.

Įpylus daugiau amonio tirpalo (arba jeigu jis yra koncentruotas), tai susidaro heksaaminochromo (III) jonai. Čia amonis reaguoja kaip ligandas:



Spalvos pokytis: iš mėlynai–pilkai–violetinės į šviesiai violetinę.

Heksaakvachromo (III) jonų reakcija su karbonatų jonais panaši. Tik čia reakcijos metu išsiskiria anglies dioksido dujos:



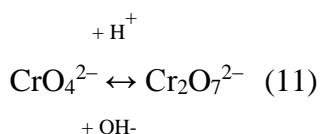
Spalvos pokytis: iš mėlynai–pilkai–violetinės į pilkai mėlyną.

Šildant heksaakvachromo (III) tirpalą su vandenilio peroksido tirpalu, chromas oksiduojasi iki +6 oksidacijos laipsnio:



Spalvos pokytis: iš žalios į šviesiai geltoną.

Jeigu chromato (VI) tirpalas rūgštinamas įpilant sieros rūgšties, tai susidaro dichromato (VI) tirpalas. Jeigu šarminamas įpilant natrio hidroksido į dichromato (VI) tirpalą, grįžtama prie chromato (VI):

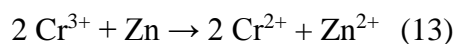


Spalvos pokytis: iš šviesiai geltonos į oranžinę (rūgštinant tirpalą).

Dichromato (VI) jonai (pavyzdžiui, kalio dichromato (VI) tirpalas) gali būti redukuojami iki chromo (III) jonų, o tada iki chromo (II) jonų naudojant cinką ir praskiestą sieros arba druskos rūgštį. Bet chromo (II) jonai gali greitai oksiduotis iki chromo (III) patekus deguoniui į reakcijos indą. Redukcija nuo +6 iki +3 oksidacijos laipsnio:



Redukcija nuo +3 iki +2 chromo oksidacijos laipsnio:



Spalvų pokytis: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (VI) – oranžinė spalva, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (III) – žalia spalva, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (II) – melsva spalva [16].

CrO_3 tirpalai priklausomai nuo pH vertės taip pat keičia spalvą [13]:

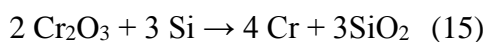
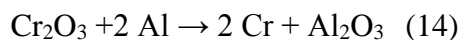
- kai chromo tirpalo pH > 8, tai susidaro CrO_4^{2-} geltonos spalvos tirpalas;
- kai chromo tirpalo pH tarp 2 ir 6, tai susidaro HCrO_4^- ir $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ oranžiniai raudonos spalvos tirpalas;
- kai chromo tirpalo pH < 1, tai susidaro dichromo rūgštis $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

1.1.4. Chromo gamyba bei panaudojimas

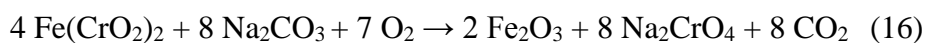
Metalinis chromas komerciškai gaminamas redukuojant chromito rūdą su anglimi, aliuminiu, arba siliciu. Chromo junginiai, tokie kaip natrio chromatas ir dichromatas yra gaminami deginant chromito rūdą su sodos pelenais. Iš jų vėliau yra gaminami daugelis kitų chromo junginių, pavyzdžiui, chromo hidroksido sulfatas ($\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$). Šis junginys dažniausiai naudojamas rauginimui, yra komerciškai gaminamas redukuojant natrio dichromatą su organiniais junginiais (pavyzdžiui, melasa) pridėdant sieros rūgšties, arba redukuojant dichromatą su sieros dioksidu. Kitas pavyzdys – švino

chromatas, kuris paprastai naudojamas kaip pigmentas, yra gaminamas natrio chromatui reaguojant su švino nitratu, arba švino monoksidui reaguojant su chromo rūgšties tirpalu [12].

Norint išgryninti chromą yra redukuojamas Cr_2O_3 su aliuminiu (aliuminoterminis procesas) arba siliciu:



Šiuo būdu gautas chromas yra panaudojamas gaminant spalvotus lydinius. Gryno chromo panaudojimas yra ribotas dėl jo mažo elastingumo/tašumo vidutinėje temperatūroje. Taip pat Cr_2O_3 gali būti ištirpintas sieros rūgštyje, kur gautas elektrolitas naudojamas chromavimui, kas gali tiek apsaugoti, tiek dekoruoti paviršius. Lengviausia chromo junginius gaminti iš šarminių metalų chromatų, kuriuose chromo oksidacijos laipsnis +6. Chromatai gaminami tiesiog iš chromito rūdos:



Susidaręs natrio chromatas, Na_2CrO_4 , yra pradinė medžiaga pramonei, naudojama kaip svarbių chromo junginių gamybai [12].

Pagrindinės chromo vartotojos yra metalurgijos ir chemijos pramonės šakos. Metalurgijoje chromas naudojamas nerūdijančio plieno, legiruoto ketaus, spalvotųjų lydinių ir kitų įvairių medžiagų gamybai. Chemijos pramonėje, tiek chromas (III) ir chromas (VI), naudojami pigmentų gamybai. Chromas (III) ir chromas (VI) naudojami metalų apdailai, chromas (III) – odos rauginimui, o chromas (VI) yra naudojamas kaip medienos konservantas. Mažesni chromo kiekiai naudojami kaip katalizatoriai, chemikalų gamybai, tekstilėje, dažomieji milteliai spausdintuvams, magnetinėms juostelėms ir maisto papildams. Chromo pikolinatas (chromo (III) formos kompleksas su pikolino rūgštimi) naudojamas kaip maisto papildas, kuris sumažina II tipo cukrinio diabeto ir hipoglikemijos simptomus. Chromo lydiniai taip pat naudojami metalinėms jungtims esančioms protezuose [12].

Pagrindinis chromo panaudojimas siejamas su lydinių gamyba (su geležimi, nikeliu ar kobaltu). Lydiniais yra suteikiama kietumo, stiprumo ir atsparumo korozijai, jei į juos pridedama chromo. Chromas sudaro apie 10 % ar net daugiau galutinio produkto nerūdijančiame pliene [17]. Dėl savo stiprumo lydinys iš chromo, kobalto ir volframo naudojamas didelio greičio reikalaujantiems metalo pjovimo įrankiams gaminti. Kai chromas yra veikiamas elektrochemiškai, tai jis gaminiui suteikia kietumo, atsparumo korozijai bei blizgų paviršių. Dėl šios priežasties jis yra plačiai naudojamas automobilių ar kitų transporto priemonių apdailai. Chromitas plačiai naudojamas kaip ugniai atspari medžiaga, todėl, jog turi aukštą lydymosi temperatūrą ir stabilią kristalinę struktūrą. Chromas yra naudojamas sukietinti plieną, gaminant nerūdijantį plieną bei sudarant įvairius naudingus lydinius. Daug jo yra panaudojama apdengti metalus, kad pagaminti kietą, dekoratyvinį paviršių, apsaugantį nuo korozijos [17]. Chromas suteikia stiklišką smaragdo žalią spalvą. Chromo junginiai dažnai naudojami pigmentams gaminti dėl spalvų įvairovės.

Yra žinomi keturi chromo izotopai, kurie yra naudojami medicininiais tikslais: ^{50}Cr (kaip metalas, oksidas arba sulfatas) naudojamas radioizotopų (elemento radioaktyvūs izotopai) gamybai. ^{51}Cr (metalas) naudojamas kaip raudonųjų kraujo kūnelių žymeklis, tai yra, matuoti kraujo tūrį bei raudonųjų kraujo kūnelių skaičių [18]. ^{53}Cr ir ^{54}Cr (oksidai) naudojami tirti chromo metabolizmą bei gydyti cukrinį diabetą [11, 19].

1.1.5. Chromo biologinis ir toksinis poveikis

Chromas yra būtinas mikroelementas žinduolių metabolizmo procesuose. Chromas (III) atlieka svarbų vaidmenį gliukozės, riebalų ir baltymų metabolizme [12]. Be insulino, jis yra atsakingas už gliukozės kiekio kraujyje mažinimą, ir naudojamas kontroliuoti diabetą. Taip pat buvo nustatyta, jog chromas gali sumažinti blogojo cholesterolio kiekį, sumažinant (blogųjų) mažo tankio lipoproteinų koncentraciją kraujyje. Teigiama, jog chromas padeda vystytis raumenims ir yra naudojamas maisto papilduose kaip chromo pikolinatas (labiausiai tirpstanti forma) [13].

Tačiau yra pripažinta, jog chromo (VI) junginiai yra žinomi kaip kancerogenai. Dirbant su laboratoriniais gyvūnais nustatyta, jog chromo (VI) junginiai gali sukelti skrandžio, žarnyno trakto ir plaučių vėžį. Taip pat dirbant su laboratoriniais gyvūnais, įrodyta, jog dideli kiekiai chromo, esant neštumo laikotarpyje, gali sukelti persileidimą, gali gimti vaikai su mažu svoriu, griaučių sistemos pokyčiais, dauginimosi organų problemomis. Šis poveikis susijęs su toksišku chromo kiekiu motinos organizme. Vyro dauginimosi organai paveikiami chromo (VI) [12].

Chromas į žmogaus organizmą gali patekti per įkvepiamą orą, kuris patenka į plaučius, o čia keletas chromo formų gali išbūti net iki kelių metų ar ilgiau. Į orą chromas patenka iš pramoninių gamyklų, naudojančių šį elementą. Didesnė rizika įkvėpti tokį užterštą orą yra žmonėms, kurie gyvena netoli pavojingų atliekų kaupimo vietų, ar darbo vietoje, jeigu yra dirbama su chromu, o taip pat ir įkvepiant cigarečių dūmų. Įkvėpus oro, kuriame yra chromo, paveikiami kvėpavimo takai. Gali atsirasti nosies gleivinės dirginimas, sloga, kvėpavimo problemos (astma, kosulys, dusulys, švokštimas). Taip pat atsiranda alergija chromo junginiams, kas gali pasunkinti kvėpavimą, atsirasti odos bėrimų. Skirtingos chromo (VI) ir chromo (III) koncentracijos gali skirtingai paveikti sveikatą. Žmonėms, dirbantiems su chromu, yra 60 kartų didesnė tikimybė turėti kvėpavimo problemų nei žmonėms, esantiems įprastoje aplinkoje. Panašios problemos pastebimos ir gyvūnų tarpe [12].

Mažas procentas chromo patenka pro virškinimo traktą. Dažniausiai žmonės gauna chromo valgydami maistą, kadangi maži chromo kiekiai būna vaisiuose, daržovėse, riešutuose, gėrimuose, mėsoje. Praryjant chromo (VI) junginius atsiranda sveikatos problemų su skrandžiu ir plonąja žarna (dirginimai, opos) bei krauju (anemija). Chromo (III) junginiai yra mažiau toksiški ir nesukelia tokių problemų [12].

Taip pat chromas į organizmą gali patekti pro odą, jeigu turimas kontaktas su juo. Chromas, paliekantis žmogaus organizmą, iš chromo (VI) formuojasi į chromo (III) formą. Didesnis kiekis šio elemento kūną palieka su šlapimu, bet gali kažkiek jo išlikti ląstelėse keletą metų ar ilgiau [12].

Chromas organizmui yra ne tik naudingas, bet ir sukeliantis toksinį poveikį. Kad to išvengti, reikėtų neviršyti nustatytų didžiausių leistinų chromo suvartojimo normų, pavyzdžiui, kaip pateikiama ketvirtoje lentelėje:

4 lentelė. Leistinas chromo kiekis, kurį gali suvartoti žmogus per dieną [20]

| Amžius | Kūdikiai ir vaikai, $\mu\text{g}/\text{dieną}$ | Vyrai, $\mu\text{g}/\text{dieną}$ | Moterys, $\mu\text{g}/\text{dieną}$ | Nėštumo laikotarpiu, $\mu\text{g}/\text{dieną}$ | Žindymo laikotarpiu, $\mu\text{g}/\text{dieną}$ |
|---------------|--|-----------------------------------|-------------------------------------|---|---|
| 0 – 6 mėn. | 0,2 | | | | |
| 7 – 12 mėn. | 5,5 | | | | |
| 1 – 3 metai | 11 | | | | |
| 4 – 8 metai | 15 | | | | |
| 9 – 13 metai | | 25 | 21 | | |
| 14 – 18 metai | | 35 | 24 | 29 | 44 |
| 19 – 50 metai | | 35 | 25 | 30 | 45 |
| > 50 metai | | 30 | 20 | | |

1.2. Chromo nustatymas kosmetikoje LAAS ir GKAAS metodais

Asmens priežiūros produktai bei įvairi kosmetika yra naudojama daugybės vartotojų kasdien. Šie produktai tiesiogiai sąveikauja su žmogaus oda, kuri yra kūno apsaugos barjeras. Tačiau kai kurios natūralios ar sintetinės medžiagos gali sukelti įvairias alergines reakcijas padidinant odos jautrumą. Kad tai neįvyktų, būtina atsižvelgti į didžiausius leistinus ingredientų kiekius, šiuo atveju tai būtų sunkiųjų metalų kiekiai. Produkcija turi būti patikrinta ir tik tada leidžiama naudoti vartotojams, o kad ją patikrinti, reikia pasirinkti tinkamą metodą. Įvairios medžiagos, tarp jų ir chromas, jo jonai, šio metalo druskos kosmetikos gaminiuose yra labai ribojami arba net draudžiami [21]. Vienas šaltinis teigia, jog alergizavimo sukėlimui nereikšmingas arba priimtinas chromo kiekis mažiau nei 5 mg/kg [22].

Atliktas tyrimas nustatant chromą ir manganą drėkinamuosiuose kremuose GKAAS metodu. Atliekant chromo analizę, nustatyti tokie instrumento parametrai: plyšio plotis – 0,2 nm, bangos ilgis – 357,9 nm, argono dujos (99,99 % grynumo). Taip pat naudoti matricos modifikatoriai: paladis, iridis ir magnio nitratas. Nustatytos optimalios pirolizės – 1200 ° C ir atomizacijos – 2200 ° C temperatūros

naudojant modifikatorių. Mėginiai buvo ruošiami pasveriant po 1 g kiekvieno bandinio į 15 mL polietilenines kolbutes. Tada į kolbutes pripilta po 0,5 mol/L HCl rūgšties iki 5 mL žymos, ir mišiniai patalpinti į ultra garso vonelę 20 minučių. Paruoštos emulsijos tiesiogiai įvestos į GKAAS prietaisą po 20 µL ir matuoti chromo bei mangano signalai pagal optimizuotą programą. Chromo kiekis mėginiuose nustatytas naudojant priedų metodą, kur pridedamo chromo kiekis buvo nuo 0 iki 0,02 mg/kg. Penkiuose mėginiuose nustatytas chromo kiekis buvo tarp 0,00842 ir 0,196 mg/kg. Išgavos testui į 1 g mėginius pridėta po 5 ir 7,5 ng chromo priedų. Išgava siekė 87 – 104 %, todėl patvirtinta, jog šis metodas yra tinkamas chromo nustatymui emulsijų mėginiuose, tokiuose kaip drėkinamieji kremai. Rezultatai parodė, jog tiesioginis emulsijų įvedimas į GKAAS prietaisą yra pakankamai jautrus, kiekybiškai nustatyti metalų kiekius mėginiuose, metodas [23].

Dar vienas tyrimas GKAAS metodu atliktas nustatinėjant chromo kiekį 32 vonios putų mėginiuose. Šis metodas pasirinktas dėl labai žemų koncentracijų aptikimo galimybės, lyginant su LAAS. Prietaiso parametrai nustatyti tokie: bangos ilgis – 357,9 nm, argono dujų srauto tekėjimo greitis 3 L/min, pirolizės temperatūra – 500 °C, atomizacijos – 2600 °C. Taip pat buvo mėginta atlikti analizę su cheminiais matricos modifikatoriais, tokiais kaip $Mg(NO_3)_2$, $NH_4H_2PO_4$ ir $Pd(NO_3)_2$, tačiau jokios įtakos nepastebėta. Tyrimas buvo atliktas mėginį bandant paruošti keturiais mineralizavimo būdais: drėgna, sausa, žemo slėgio bei didelio slėgio mineralizacija, bet rezultatai parodė, jog didelio slėgio mineralizacijos būdas yra tinkamiausias. Šiuo būdu analizei buvo galima paimti 3 g mėginio. Atlikus didelio slėgio mineralizaciją pagal sukurtą programą, tirpalas dar kondensuotas 12 minučių nustačius 800 W mikrobangų galią. Po to, pridėjus 5 mL 1 % HNO_3 tirpalo, mėginys toliau kondensuotas 250 W 4 minutes. Tada tirpalas praskiestas iki 20 mL distiliuotu vandeniu. Į GKAAS įvedamas tirpalo kiekis – 10 µL. Atlikus tyrimą, išgava siekė $98 \pm 1,6$ %. Nustatytas chromo kiekis mėginiuose buvo tarp 0,022 ir 0,199 mg/kg, ir tai yra žemiau tos koncentracijos, kuri žmogui gali sukelti alergines reakcijas. Rekomenduojama neviršyti kiekvieno sunkiojo metalo daugiau kaip 5 mg/kg, bet esant jautriam organizmui – ne daugiau 1 mg/kg [24; 25].

Keturių sunkiųjų metalų kiekiai (Pb, Cd, Hg ir Cr) taip pat buvo nustatinėjami GKAAS metodu. Pasirinkta 18 skirtingų kosmetikos produktų: 8 kūno kremai, 6 rankų kremai, 2 intymios higienos prausikliai, 1 veido kremas, 1 vonios putos. Chromui nustatyti pasirinktas 357,9 nm bangos ilgis, plyšio plotis – 07, nm. Taip pat naudotas 0,05 mg/10 µL $NH_4H_2PO_4$ matricos modifikatorius. Įvedamas mėginio tūris – 15 µL. Pirolizės temperatūra – 1650 °C, atomizacijos – 2500 °C. Argono dujų srauto tekėjimo greitis – 300 mL/min. Atliktas išgavos testas, kurio metu į mėginį pridėta 5 µg/L chromo, gautas rezultatas – $96,0 \pm 3$ %. Chromo rasta visuose 18 kosmetikos produktų, bet jo koncentracija neviršijo 0,270 mg/kg (0,0038 mg/kg – 0,2707 mg/kg). Taip pat keturiuose mėginiuose, nustatinėjant keturis metalus, chromas buvo vienintelis aptiktas juose [26].

Pb, Zn, Cr, Ni, Cu ir Mn kiekiai dantų pastoje „Puro–Dent“ nustatyti LAAS metodu. Instrumento optimalūs parametrai išlaikyti tokie: chromo analizinė linija – 357,9 nm, plyšio plotis – 0,2 nm, acetileno dujų srauto tekėjimo greitis – 3,3 L/min, oro srauto tekėjimo greitis – 21,4 L/min. Dantų pastos mėginio ruošimas: pasverta 5 g ($\pm 0,0002$ g) mėginio porcelianiniame tiglyje ir kaitinta iki kol nustojo garuoti. Po to mėginys 3 valandas degintas 450 °C temperatūros krosnyje. Gavus likutį ne baltos spalvos, įlašinti keli lašai H₂O₂ ir toliau deginta. Po deginimo į mėginio likutį įpilta 10 mL 16 % HCl ir lėtai kaitinta. Tirpalui atvėsus, jis nufiltruotas į 25 mL kolbutę. Praskiestas distiliuotu vandeniu iki žymos. „Puro–Dent“ dantų pastos tirpale aptikta 2 mg/kg chromo, o nuosėdose, kurios buvo tirtos toliau, rasta 2,6 mg/kg chromo. Bendras chromo kiekis rastas šioje dantų pastoje – 4,6 mg/kg [27].

1.3. Chromo nustatymas kosmetikoje kitais alternatyviais metodais

Siūloma, jog plataus vartojimo prekių sudėtyje būtų mažiau nei 5 mg/kg sunkiųjų metalų. Tokių metalų kaip Co, Cr ir Ni, jog sumažinti alerginių reakcijų riziką, žemiau 1 mg/kg ribos. Direktyva 76/768/EEC visai uždraudė Cd, Co, Cr, Ni ir Pb metalų jonų ar druskų naudojimą kosmetikos produktuose dėl jų ilgo kontakto su oda [21]. Italijoje atliktas sunkiųjų metalų, tokių kaip Cd, Co, Cr, Ni ir Pb, nustatymas kosmetikoje. Tyrimui atlikti pasirinkta 20 skirtingų spalvų akių šešėlių pavyzdžiai iš Kinijos, Italijos ir JAV. Švinas buvo nustatinėjamas LAAS metodu, o visi kiti metalai – ICP–MS. ICP–MS parametrai: galia – 1200 W, plazmos srauto greitis – 14 L/min, pagalbinis srauto greitis – 0,90 L/min, mėginio dujų srauto greitis – 0,85 L/min, masės rezoliucija – 4000 m/ Δ m. Mėginių paruošimas: 1 g mėginio paveiktas 5 mL 67 % HNO₃ ir 1 mL 40 % HF, ir patalpinta į politetrafluoretileninius indus, kur atlikta mėginio mineralizacija mikrobangomis pagal paruoštą programą. Po mineralizacijos tirpalas ataušintas ir praskiestas distiliuotu vandeniu iki 50 mL. Daugelyje mėginių švino kiekis neviršijo leidžiamos normos (5 mg/kg), išskyrus 4 pavyzdžius iš Kinijos. Taip pat Kinijos produkcijoje viršytas nikelio kiekis. Nustatyti maži kiekiai kadmio, chromo ir kobalto produktuose iš Italijos bei JAV. Jie neviršijo nesaugios koncentracijos ribos. Chromo koncentracijos mėginiuose siekė nuo 0,015 mg/kg iki 0,287 mg/kg. Rezultate, didesnė tikimybė, jog importuoti akių šešėliai iš Kinijos gali būti kenksmingesni žmogui, nei iš JAV ar Italijos [28].

Dar vienas tyrimas atliktas Italijoje nustatinėjant As, Cd, Co, Cr, Ni ir Pb kiekius 5 skirtingose veido pudrose. Analizė atlikta su ICP–OES bei su ICP–MS. ICP–OES parametrai: galia – 1100 W, plazmos srauto greitis – 15 L/min, pagalbinis srauto greitis – 0,60 L/min, mėginio dujų srauto greitis – 0,013 L/min. ICP–MS parametrai: galia – 1200 W, plazmos srauto greitis – 15 L/min, pagalbinis

srauto greitis – 0,90 L/min, mėginio dujų srauto greitis – 0,012 L/min, masės rezoliucija – 300 m/ Δ m. Mėginiai mineralizuoti panaudojant HNO₃–H₂O₂ (3 : 1) mišinį: 0,2 g mėginio paveikta 3 mL 69 % HNO₃ ir 1 mL 30 % H₂O₂, ir patalpinta į politetrafluoretileninius indus, kur atlikta mėginio mineralizacija mikrobangomis pagal paruoštą programą. Po mineralizacijos ataušinti tirpalai filtruoti pro 0,45 μ m membraninius filtrus ir praskiesti distiliuotu vandeniu iki 25 mL. Mėginiuose chromo rasta nuo 4,0 iki 8,0 mg/kg. Taip pat rezultatai parodė, jog kiekybiniam chromo nustatymui labiau tinkamas metodas būtų ICP–OES, o ne ICP–MS [29].

Brazilijos reglamentu Ni, Co ir Cr kiekiai turi būti mažesni nei 5 mg/kg, kad nebūtų sukelta alerginė reakcija žmogaus organizmui. Laikantis šio reglamento, atliktas šių metalų kiekio nustatymas akių šešėliuose ICP–OES ir GKAAS metodais. Pirmuoju metodu nustatytas chromo kiekis. Tyrimo rezultatai parodė, jog dviejuose mėginiuose, skirtų vaikams, chromo kiekis yra viršijamas: viename mėginyje – 44 mg/kg, kitame – 11,5 mg/kg. Iš viso chromo rasta nuo 0,78 iki 44 mg/kg. Devyniuose akių šešėlių mėginiuose, skirtų suaugusiems, chromo kiekis taip pat viršijo toleruojamą normą. Nustatytas chromo kiekis mėginiuose buvo iki 62,7 mg/kg [30].

Kosmetikos produktuose yra leidžiama naudoti tik chromo oksido (Cr₂O₃) ar hidroksido (Cr₂O(OH)₄) pagrindu pagamintus dažus. Tačiau šios medžiagos savo sudėtyje gali turėti ir chromą (VI), kuris yra klasifikuojamas kaip kancerogenas. Bet paprastai chromo (VI) kosmetikos produktuose yra randama labai mažai. Taip pat dėl įvairių neatitikimų vertinant chromo (VI) toksiškumą, nėra nustatyta tiksli chromo koncentracija toksiška žmogui. Pavyzdžiui, Vokietijos Federalinis rizikos vertinimo institutas nusprendė, jog 1 mg/kg chromo (VI) kosmetikos produktuose gali sukelti dermatitą. O štai Basketter et al. [31] nustatė, jog neviršijant 5 mg/kg chromo (VI) kosmetikos produktas laikomas saugiu.

Chromui (VI) nustatyti vandenyse ar dirvožemyje taikyti įvairūs metodai, įskaitant kolorimetrinį metodą susidarant difenilkarbazido kompleksui [32; 33], atskyrimą jonų chromatografijos metodu su ICP–OES, arba ICP–MS [34; 35] ir jonų porų chromatografija su ICP–MS aptikimu [36; 37]. Dar vienas metodas, kur chromas buvo nustatinėjamas penkiuose kosmetikos produktuose – DRC–ICP–MS. Trijuose iš jų (veido pudra, akių šešėliai – kreminiai, akių šešėliai – žali) jo aptikta žemiau nustatymo ribos. Viename produkte (akių šešėliai – auksiniai) chromo (VI) rasta 0,7 mg/kg (bendras chromas – 14,5 mg/kg), ir tai neviršija saugumo ribos. Kitame produkte (akių šešėliai – bronziniai) nustatytas chromo (VI) kiekis – 9,8 mg/kg (bendras chromas – 39,7 mg/kg), o tai viršija leidžiamą chromo normą kosmetikos produktuose [38].

Chromui nustatyti yra taikytini įvairūs metodai, tačiau norint jį nustatyti tokiuose mėginiuose kaip kosmetika, reikalingi jautresni prietaisai, su žemesnėmis aptikimo ribomis.

2. EKSPERIMENTO METODIKA

2.1. Reagentai ir tirpalai

2.1.1. LAAS ir GKAAS metodams naudoti reagentai

Eksperimentui naudojami tik analiziškai gryni reagentai.

LAAS metodui naudoti reagentai:

1. Standartinis chromo 1000 mg/L tirpalas;
2. NaCl, KCl, Mg, Sr(NO₃)₂, BaCl₂ · 2H₂O, Cr, Mn, Fe, Co, Ni₂O₃, Cu, ZnO, Cd, AlCl₃ · 6H₂O, Pb, Bi;
3. Bidistiliuotas vanduo;
4. Druskos rūgštis (HCl): praskiesta (1 : 1) ir 2 mol/L;
5. Azoto rūgštis (HNO₃): koncentruota, praskiesta (1 : 1) ir 2 mol/L;
6. Sieros rūgštis (H₂SO₄): praskiesta (1 : 4) ir 2 mol/L;
7. Karališkoji degtinė (arba karališkasis vanduo): koncentruotų azoto rūgšties ir druskos rūgšties mišinys (1 : 3).

GKAAS metodui naudoti reagentai:

1. Standartinis chromo 1000 mg/L tirpalas;
2. Bidistiliuotas vanduo;
3. Azoto rūgštis (HNO₃): koncentruota ir 0,2 %;
4. Matricos modifikatoriai: 6 % Mg(NO₃)₂; 10 % Pd(NO₃)₂; 10 % NH₄H₂PO₄.

2.1.2. Tirpalų ruošimas

Prieš analizę ruošiami darbiniai chromo tirpalai, skiedžiant standartinį chromo tirpalą ($C_{Cr} = 1 \text{ mg/mL}$ arba 1000 mg/L) iki reikiamos koncentracijos.

Darbinio etaloninio chromo tirpalo (I) ruošimas dirbti LAAS metodu (Cr koncentracija 100 µg/mL): paimtas 5 mL standartinio chromo tirpalo kiekis praskiedžiamas 50 mL matavimo kolbutėje bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Viename mililitre šio tirpalo yra 0,1 mg (100 µg) chromo – 100 µg/mL.

Darbinio etaloninio chromo tirpalų (II, III ir IV) ruošimas dirbti GKAAS metodu (Cr koncentracija atitinkamai 10, 20 ir 30 µg/L): paimamas 1 mL standartinio chromo tirpalo kiekis ir supilamas į 100 mL matavimo kolbutę, kur praskiedžiamas bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Šio tirpalo viename litre yra 10 mg chromo – 10 mg/L. Tada paimamas 1 mL iš 10 mg/L chromo tirpalo ir praskiedžiamas iki 100 mL matavimo kolbutėje bidistiliuotu vandeniu, ir taip gaunamas tirpalas,

kurio viename litre yra 100 µg chromo – 100 µg/L. Toliau paimamas 1 mL iš 100 µg/L chromo tirpalo ir praskiedžiama 0,2 % HNO₃ iki 10 mL ir taip paruošiamas 10 µg/L chromo tirpalas (II); arba 2 mL – 20 µg/L chromo tirpalas (III), arba 3 mL – 30 µg/L chromo tirpalas (IV).

Priemaišinių metalų (Na, K, Mg, Sr, Ba, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Pb, Bi) tirpalų ruošimas atrankumo tyrimui LAAS metodu. Priemaišinių metalų koncentracijos ruošiamos tokios, kad metalo kiekis atitiktų 1 g/50 mL. Tam reikalingi metalų svėriniai, kuriuose būtų 1 g metalo, ir viskas turi būti ištirpinta bidistiliuotame vandenyje ar tam tikruose rūgščių tirpaluose. Tirpalai yra nugarinami iki minimalaus tūrio ir praskiedžiami matavimo kolbutėje iki 50 mL bidistiliuotu vandeniu, išskyrus bismutą, kuris praskiedžiamas 2 mol/L druskos rūgšties tirpalu iki 50 mL. Visuose gautuose tirpaluose metalų koncentracija yra $2,0 \cdot 10^4$ µg/mL.

1. Mg (1 g Mg svėrinio), Zn (1,2447 g ZnO) Ca (1,3992 g CaO) ištirpinami 10 mL praskiestoje (1 : 1) HCl rūgštyje;
2. Mn (1 g Mn), Co (1 g Co), Cu (1 g Cu), Cd (1 g Cd), Pb (1 g Pb) kaitinant ištirpinami praskiestoje (1 : 1) HNO₃ rūgštyje;
3. Fe (1 g Fe) kaitinant ištirpinamas 5 mL koncentruotos HNO₃ rūgštyje;
4. Ni (2,8178 g Ni₂O₃), Bi (1 g Bi) ištirpinami 12 mL karališkoje degtinėje (1 : 3) (HNO₃ : HCl). Nugarinus iki minimalaus tūrio pridedama 5 mL koncentruotos druskos rūgšties;
5. Na (2,5421 g NaCl), K (1,9068 g KCl), Sr (2,4153 g Sr(NO₃)₂), Ba (1,7787 g BaCl₂ · 2H₂O), Al (8,9481 g AlCl₃ · 6H₂O) ištirpinami nedideliame kiekyje bidistiliuoto vandens.

Matricos modifikatorių ruošimas darbui su GKAAS:

1. 0,3 % Mg(NO₃)₂ – paimtas 0,5 mL 6 % Mg(NO₃)₂ matricos modifikatoriaus kiekis praskiedžiamas su 0,2 % HNO₃ tirpalu iki 10 mL;
2. 0,06 % Mg(NO₃)₂ – paimtas 0,1 mL 6 % Mg(NO₃)₂ matricos modifikatoriaus kiekis praskiedžiamas su 0,2 % HNO₃ tirpalu iki 10 mL;
3. 1 % Pd – paimtas 1 mL 10 % Pd matricos modifikatoriaus kiekis praskiedžiamas su 0,2 % HNO₃ tirpalu iki 10 mL;
4. 1 % – paimtas 1 mL 10 % NH₄H₂PO₄ matricos modifikatoriaus kiekis praskiedžiamas su 0,2 % HNO₃ tirpalu iki 10 mL.

2.2. Aparatūra

1. Atominiis absorbcinis spektrometras Perkin Elmer AAnalyst 800 (JAV);
2. Analizinės svarstyklės (Šveicarija);
3. Elektrinė plytelė (Vokietija);

4. Džiovinimo krosnis SNOL–3.5 (Lietuva);
5. Deginimo krosnis SNOL–8.2/ 1100 (Lietuva).

2.3. Duomenų apdorojimas ir įvertinimo būdai

2.3.1. Tyrimų rezultatų statistinis įvertinimas

Statistika – tai mokslas, apie informacijos rinkimą, sistemimą, analizavimą ir interpretavimą. Pasitelkiama tyrimų duomenims apdoroti. Matavimo rezultatas kaip atsitiktinis dydis – tai eksperimento metu įgyjantis skaitinę reikšmę, kurios negalime iš anksto žinoti ar apskaičiuoti iš eksperimento sąlygų. Svarbiausios skaitinės charakteristikos – vidurkis ir dispersija.

Statistikoje skaičių aibė vadinama „imtimi“. Vidurkis nurodo vidutinę atsitiktinio dydžio reikšmę aplink kurią išsidėsčiusi visa aibė. Imties vidurkis skaičiuojamas sudedant visas atsitiktinio dydžio reikšmes ir padalijant šią sumą iš reikšmių skaičiaus [39]:

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

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

x_i – išmatuota vertė;

n – reikšmių skaičius.

Imties dispersija S^2 – parodo, kaip dydžio reikšmės imtyje yra pasklidusios (išsibarsčiusios) vidurkio atžvilgiu. Vidurkis charakterizuoja duomenų centrą, tačiau nieko nepasako apie tai, kaip dažnai požymio reikšmės imtyje yra nutolusios nuo šio duomenų centro, koks jų susitelkimas apie vidurkį. Skaičiuojama duomenų skirtumą nuo imties vidurkio kvadratų sumą, padalijant iš vienetu sumažinto imties dydžio ($n-1$) [40]:

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

Dispersija charakterizuoja sklaidą kvadratiniais vienetais, todėl norint, jog sklaidos dimensija sutaptų su atsitiktinio dydžio dimensija (kad būtų lengviau interpretuoti ir lyginti su duomenimis) naudojama kita charakteristika – standartinis nuokrypis.

Mažas standartinis nuokrypis rodo, jog reikšmės pasiskirsčiusios arti vidurkio. Imties standartinis nuokrypis S skaičiuojamas ištraukus kvadratinę šaknį iš imties dispersijos S^2 :

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

Santykinis standartinis vidurkio nuokrypis S_r (kitimo koeficientas) skaičiuojamas imties standartinį nuokrypį padalinus iš aritmetinio matavimų rezultatų vidurkio (norint žinoti procentinę dalį – dauginam iš 100%):

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

2.3.2. Kalibracinės kreivės skaičiavimas

Kalibracinė kreivė rodo priklausomo parametro kitimą, keičiantis nepriklausomiems kintamiesiems. Duomenys kalibracinei kreivei (tiesei) – analiziniai signalai $y_1, y_2, y_3, \dots, y_n$ (čia chromo atominė absorbcija), išmatuoti tirpaluose su žinoma analitės koncentracija $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ (čia chromo koncentracija tirpale), paprastai $n \geq 5$. Apskaičiavus tiesinės regresijos koeficientus a ir b brėžiama kalibracinė tiesė. Pagal nežinomos koncentracijos tirpalo analizinį signalą y_0 ieškoma jį atitinkanti koncentracija x_0 (grafiška arba skaičiavimo būdu). Didžiausias tikslumas būna apie kreivės vidurį.

Vienas plačiausiai taikomų metodų kalibracinės kreivės lygčiai ($y = a \cdot x + b$) apskaičiuoti – mažiausių kvadratų metodas. Koeficientas a lygus ilgiui atkarpos, kurią tiesė atkerta (angl. *intercept*) y ašyje, o koeficientas b vadinamas nuolydžiu (angl. *slope*) ir yra lygus tangentui kampo, kurį regresijos tiesė sudaro su x ašimi. Šie du parametrai (koeficientai a ir b) yra pastovūs ir jų skaitines reikšmes reikia apskaičiuoti, o visi kiti dydžiai – x_i ir y_i poros, yra žinomi:

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

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

.....

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

Iš lygčių sistemos koeficientų a ir b reikšmės apskaičiuojamos pagal lygtis:

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

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

2.3.3. Koreliacijos koeficiento skaičiavimas

Koreliacija – dviejų reiškinių (dviejų požymių) tarpusavio sąryšis. Koreliacijos stiprumą įvertina koreliacijos koeficientas. Tai bedimensinis dydis, kintantis nuo –1 iki +1. Pagal koreliacijos koeficiento dydį daromos išvados apie koreliacinio ryšio stiprumą. Funkciškai aprašytas koreliacinis ryšys vadinamas regresija.

Taigi koreliacijos koeficientas – skaitinė charakteristika, naudojama įvertinti dviejų dydžių tiesinei priklausomybei. Koreliacijos koeficientų yra daug. Jų pasirinkimas priklauso nuo analizuojamų kintamųjų skirstinių, vertinamų ryšių formų ir t. t. Pirsono koreliacijos koeficientas įvertina tiesinio ryšio stiprumą. Koreliacijos koeficientas apskaičiuojamas pagal lygtį (7) [39]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) / (n - 1)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n - 1) \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (n - 1)}} \quad (7)$$

kur r – imties koreliacijos koeficientas;

n – imties dydis;

x – nepriklausomo kintamo reikšmės;

y – priklausomo kintamo reikšmės;

\bar{x}, \bar{y} – kintamųjų vidurkių reikšmės.

- Tiesinė priklausomybė tarp x ir y tuo stipresnė, kuo $|r|$ reikšmė bus arčiau 1;
- Jei $r > 0$, tai didėjant vieno atsitiktinio dydžio reikšmėms, kito reikšmės tiesiškai didėja;
- Jei $r < 0$, tai didėjant vieno atsitiktinio dydžio reikšmėms, kito reikšmės tiesiškai mažėja;
- Jei $r = 0$, tai tiesinio ryšio nėra, bet gali būti netiesinis ryšys.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

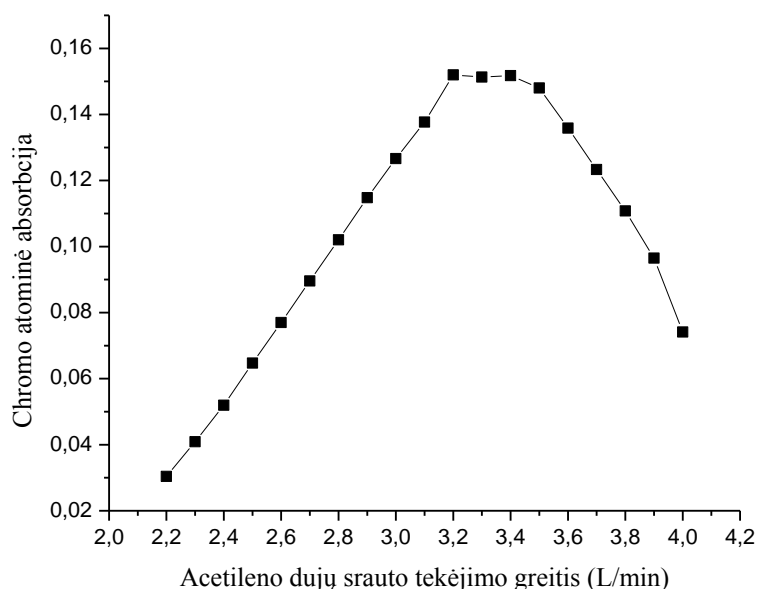
3.1. Chromo nustatymas LAAS metodu

3.1.1. Įvairių faktorių įtaka chromo atominėi absorbcijai

3.1.1.1. Chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo degiojo mišinio sudėties

Chromo atominė absorbcija priklauso nuo atomizacijai naudojamo degiojo mišinio sudėties, todėl būtina nustatyti optimalius acetileno dujų bei oro slėgius arba srauto tekėjimo greičius, kuriems esant chromo atominė absorbcija būtų didžiausia. Acetileno – oro dujų srauto tekėjimo greičio įtakos tyrimas chromo atominėi absorbcijai atliekamas vieną matuojamą parametą sistemingai keičiant, o kitą – paliekant pastovų. Taip randamos optimalios ribos, kur chromo atominė absorbcija yra pastovi.

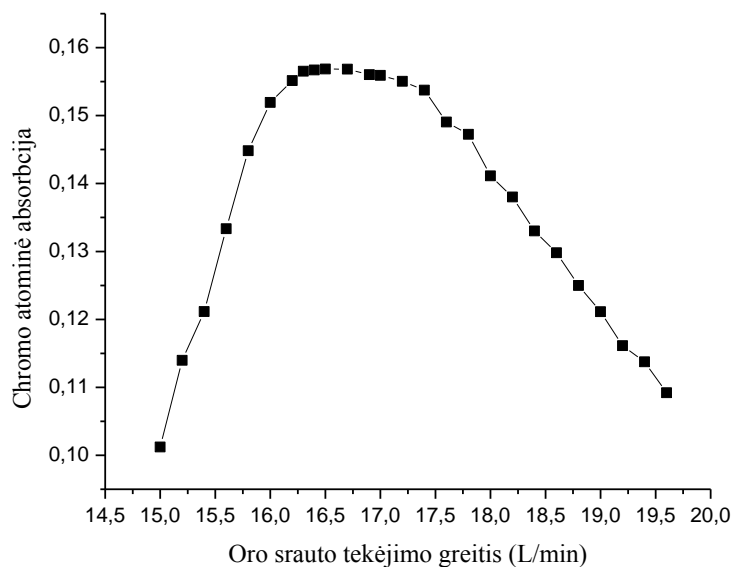
Pirmiausia paruošiamas 1 µg/mL koncentracijos chromo tirpalas. Tam į 100 mL matavimo kolbutę įpilama 1 mL darbinio etaloninio chromo tirpalo (I), kuriame chromo koncentracija 100 µg/mL. Pridedama 5 mL 2 mol/L azoto rūgšties dėl stabilumo, ir praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Tada atliekami matavimai keičiant acetileno dujų srauto tekėjimo greitį, oro – paliekant pastovų. 1 paveikslas iliustruoja atliktą eksperimentą, iš kurio galime matyti, jog chromo atominė absorbcija yra maksimali ir išlieka pastovi, kai acetileno dujų srauto tekėjimo greitis yra intervale nuo 3,2 iki 3,5 L/min. Pasirinktas optimalus acetileno dujų srauto tekėjimo greitis – 3,4 L/min.



1 pav. Chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo acetileno dujų srauto tekėjimo greičio

($c_{Cr} = 1 \mu\text{g/mL}$, $v_{oro} = 16,5 \text{ L/min}$, $c_{HNO_3} = 100 \text{ mmol/L}$)

Toliau atliekami matavimai sistemingai keičiant oro srauto tekėjimo greitį, o acetileno dujų – paliekant pastovų (3,4 L/min). 2 paveikslas rodo rezultatus, iš kurių nustatome optimalias ribas, kur chromo atominė absorbcija yra didžiausia ir pastovi, tai yra tarp 16,3 ir 16,7 L/min. Pasirinktas optimalus oro srauto tekėjimo greitis – 16,5 L/min.



2 pav. Chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo oro srauto tekėjimo greičio
($C_{Cr} = 1 \mu\text{g/mL}$, $v_{C_2H_2} = 3,4 \text{ L/min}$, $C_{HNO_3} = 100 \text{ mmol/L}$)

3.1.1.2. Rūgšties prigimties ir koncentracijos įtaka chromo atominei absorbcijai

Chromo nustatymas realiuose mėginiuose AAS metodu reikalauja įvairių faktorių įtakos chromo atominei absorbcijai tyrimų. Mėginių paruošimui prieš analizę dažniausiai naudojamos įvairios rūgštys. Dėl šios priežasties būtina iširti rūgšties prigimties bei koncentracijos įtaką chromo atominei absorbcijai.

Atliekant tyrimą naudotos trys skirtingos rūgštys: azoto, druskos ir sieros. Tyrimas atliekamas paruošiant neparūgštintą tirpalą nuliniam atskaitos taškui: į 100 mL matavimo kolbutę įpilama 1 mL etaloninio darbinio chromo tirpalo (I), kur chromo koncentracija 100 $\mu\text{g/mL}$, ir praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Į antrą, trečią ir ketvirtą 100 mL matavimo kolbutes įpilama po 1 mL etaloninio darbinio chromo tirpalo (I), ir atitinkamai pridedama po 5 mL 2 mol/L HNO_3 , 2 mol/L HCl ir 2 mol/L H_2SO_4 . Visi tirpalai praskiedžiami bidistiliuotu vandeniu iki žymos ir matuojama absorbcija. Rezultatai parodė, jog rūgšties prigimtis nedaro įtakos chromo atominei absorbcijai (paklaidų ribos $\pm 10 \%$), todėl rūgšties koncentracijos įtakos tyrimui pasirinkta azoto

rūgštis. Gauti rezultatai parodė, jog rūgšties koncentracija intervale nuo 0 iki 100 mmol/L taip pat nedaro įtakos analiziniam signalui.

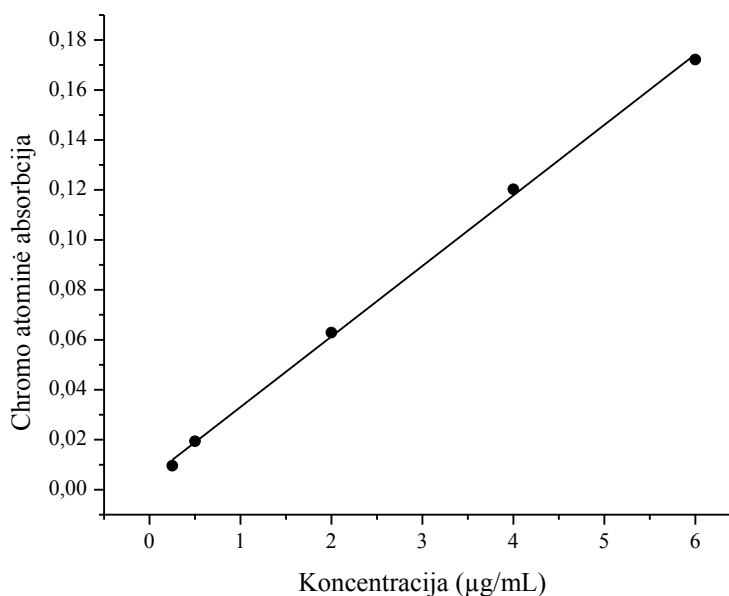
3.1.2. Kalibracinės kreivės gavimas

Nustačius optimalias matavimo sąlygas, toliau tirta chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo chromo koncentracijos. Optimalios matavimo sąlygos:

- Chromo analizinė linija – 357,9 nm;
- Srovės stipris – 30 mA;
- Degiojo mišinio sudėtis (dujos) – acetilenas – oras;
- Acetileno dujų srauto optimalus tekėjimo greitis – 3,4 L/min;
- Oro srauto optimalus tekėjimo greitis – 16,5 L/min.

Kalibracinės kreivės gavimui pagaminta serija tirpalų, turinčių tam tikrą žinomą chromo koncentraciją. Į 100 mL matavimo kolbas įpilta 0,25, 0,5, 2,0, 4,0, 6,0 mL darbinio etaloninio chromo tirpalo (I). Taip pat į visas kolbutes pridedama po 5 mL 2 mol/L azoto rūgšties ir praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Gauta serija kalibracinių tirpalų, kuriuose chromo koncentracija atitinkamai 0,25, 0,5, 2,0, 4,0 ir 6,0 $\mu\text{g/mL}$. Visa bandinių serija kartojama penkis kartus ($n = 5$), norint gauti kuo tikslesnius duomenis.

Atlikus chromo atominės absorbcijos matavimus, iš gautų rezultatų išvedamas vidurkis bei brėžiama kalibracinė kreivė (3 pav.).



3 pav. Chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo chromo koncentracijos tirpale

Kalibracinės kreivės parametrai a ir b buvo apskaičiuoti pagal 5 ir 6 lygtis, ir pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Kalibracinės kreivės parametrai (n = 5)

| $c_{Cr}, \mu\text{g/mL}$ | $y = a \cdot x + b$ | | Chromo aptikimo riba, $\mu\text{g/mL}$ | r |
|--------------------------|---------------------|--------|---|--------|
| | a | b | | |
| 0,25 – 6,0 | 0,0282 | 0,0049 | 0,08 | 0,9990 |

Nustatyta tiesinė chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo chromo koncentracijos intervale tarp 0,25 $\mu\text{g/mL}$ ir 6,0 $\mu\text{g/mL}$. Šiame intervale apskaičiuoti kalibracinės kreivės parametrai, kur koreliacijos koeficiento reikšmė r lygi 0,9990. Tai rodo, jog kuo koreliacijos koeficiento reikšmė arčiau 1, tuo tiesinė priklausomybė tarp x ir y yra stipresnė. Taip pat nustatyta chromo aptikimo riba (mažiausia analitės koncentracija mėginyje, kuri gali būti aptikta) – 0,08 $\mu\text{g/mL}$.

3.1.3. Atrankamo tyrimas chromui nustatyti LAAS metodu

Priemaišinių metalų įtakos analiziniam signalui tyrimas yra svarbi kiekybinės elementinės analizės dalis, norint nustatyti analitės koncentraciją realiuose mėginiuose. Atrankamo tyrimas chromui nustatyti LAAS metodu buvo atliktas su šiais priemaišiniais metalais: Na, K, Mg, Sr, Ba, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Pb, Bi.

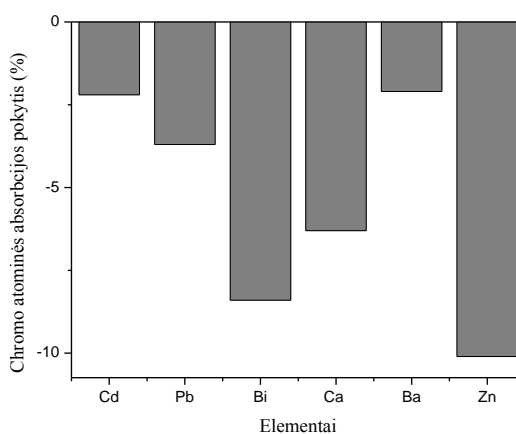
Tyrimo eiga: paruošiama serija tirpalų su vienoda analitės koncentracija ir į juos pridamas tam tikras atitinkamo priemaišinio metalo kiekis. Analogiškai paruošiamas palyginamasis chromo tirpalas be priemaišinių metalų. Jeigu išmatavus analitės absorbciją nustatymo paklaidos neviršija $\pm 10 \%$, laikoma, jog tai tenkina ribinių analitė : metalas santykių sąlygas. Tačiau esant didesnėms nei $\pm 10 \%$ nustatymo paklaidoms, turi būti atliekami sekantys tyrimai su sumažintu priemaišinio metalo kiekiu.

Tyrimas atliktas su chromo tirpalais, kurio koncentracija – 0,1 $\mu\text{g/mL}$, tuo tarpu priemaišinių metalų koncentracijos siekė $2 \cdot 10^3 \mu\text{g/mL}$, o tai atitinka 1 : 20000 (Cr : Me) koncentracijų santykį. Tyrimui į 50 mL matavimo kolbutes įpilama po 5 mL $2,0 \cdot 10^4 \mu\text{g/mL}$ priemaišinio metalo tirpalo (tirpalų paruošimas 2.1.2. skyrelyje), ir į kiekvieną kolbutę įpilama po 0,5 mL 10 $\mu\text{g/mL}$ chromo tirpalo (darbinis etaloninis chromo tirpalas (I) skiedžiamas 10 kartų: 5 mL (I) tirpalo praskiedus iki 50 mL bidistiliuotu vandeniu). Visi mėginiai praskiedžiami bidistiliuotu vandeniu iki žymos, išskyrus tiriamąjį tirpalą su bismutu, kuris skiedžiamas iki žymos su 2 mol/L druskos rūgštimi. Taip gautuose tirpaluose analitės koncentracija yra 0,1 $\mu\text{g/mL}$, o priemaišinių metalų koncentracijos – $2 \cdot 10^3 \mu\text{g/mL}$.

Taip pat ruošiamas palyginamasis tirpalas, tai yra, be priemaišinių metalų. Į 100 mL matavimo kolbutę įpilamas 1 mL 10 µg/mL chromo tirpalo ir 5 mL 2 mol/L azoto rūgšties. Praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Gautame tirpale chromo koncentracija – 0,1 µg/mL.

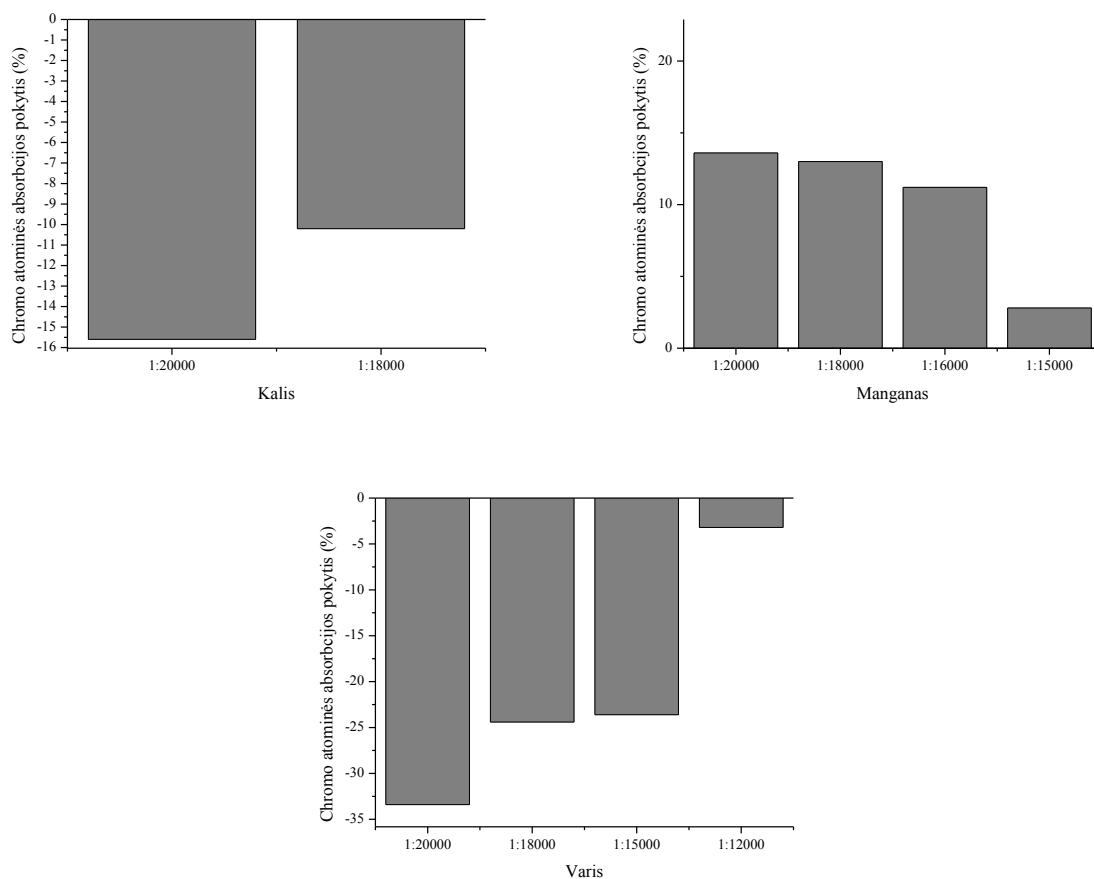
Išmatuojama visų tirpalų chromo atominė absorbcija, ir stebimas atominės absorbcijos procentinis pokytis dėl priemaišinio metalo įtakos chromo nustatymui. Gauti rezultatai pavaizduoti 4 – 9 paveiksluose.

Nustatyta, jog mažiausią įtaką chromo atominėi absorbcijai iš visų ištirtų priemaišinių metalų turi Cd, Pb, Bi, Ca, Ba ir Zn jonai. Esant 20000 kartų didesnei už chromą šių metalų koncentracijai, galimas analitės nustatymas mėginiuose be trukdžių (4 pav.).



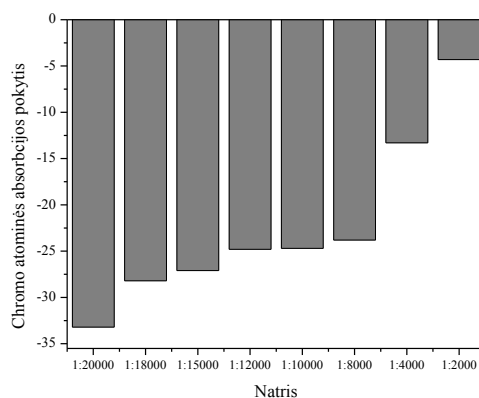
4 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Cd, Pb, Bi, Ca, Ba ir Zn jonų koncentracijos tirpale (Cr : Me = 1 : 20 000)

Kitų metalų įtaka chromo nustatymui tirta mažinant priemaišinių metalų kiekį, nes nustatymo paklaidos išėjo iš leistinų ribų. Tyrimas parodė, jog kalio, mangano bei vario jonai netrukdo nustatymui, kai jų koncentracijos atitinkamai 18000, 15000, 12000 kartų viršija chromo koncentraciją tirpale (5 pav.).

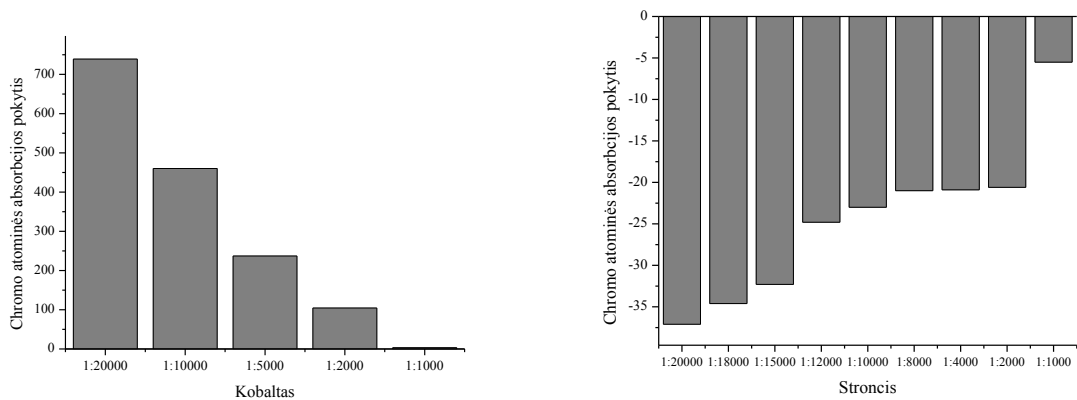


5 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo K, Mn ir Cu jonų koncentracijos tirpale

Dar labiau sumažinus priemaišinių metalų kieki, nustatyta, jog natrio jonai neturi įtakos chromo atominei absorbcijai esant ribiniam 1 : 2000 (Cr : Na) santykiui (6 pav.), o kobalto bei stroncio jonai – esant 1000 kartų didesnei koncentracijai nei chromo jonų tirpale (7 pav.).

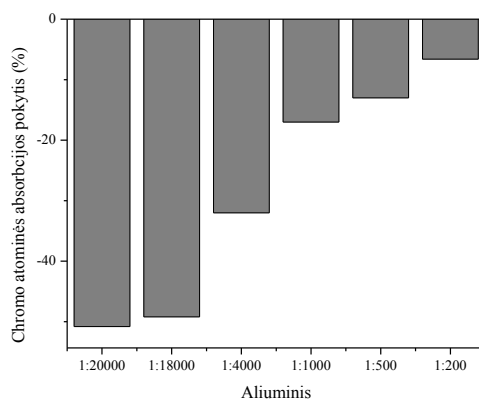


6 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Na jonų koncentracijos tirpale



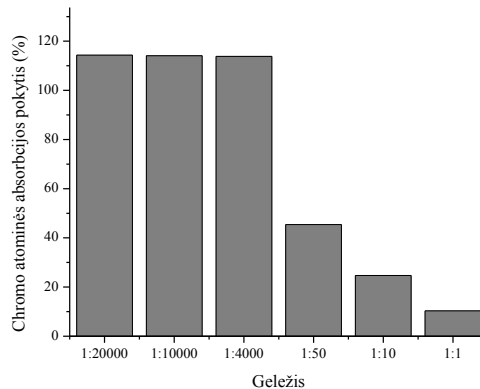
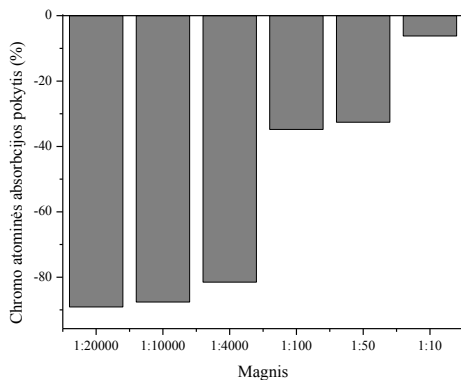
7 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Co ir Sr jonų koncentracijos tirpale

Didesnę įtaką chromo atominei absorbcijai turi aliuminio jonai. Jie netrukdo nustatymui tik tada, kai jų koncentracija 200 kartų viršija chromo jonų koncentraciją tirpale (8 pav.).



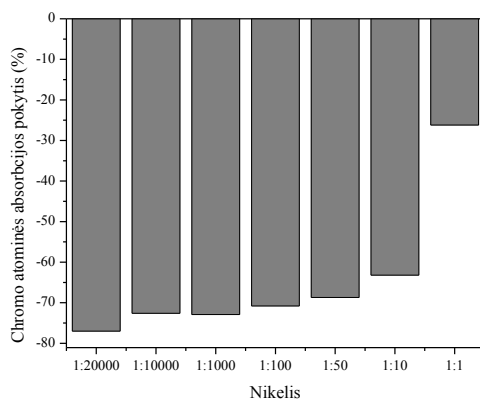
8 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Al jonų koncentracijos tirpale

Didžiausią problemą kelia magnio, geležies ir nikelio jonai. Išmatavus chromo atominę absorbciją esant 10 kartų didesnei magnio koncentracijai nei analitės, nustatymo paklaidos neviršija $\pm 10\%$, ir tai tenkina ribinių Cr : Mg santykių sąlygas (9 pav.). Geležies jonai šias sąlygas tenkina tik esant vienodoms, jų ir chromo, koncentracijoms tirpale (ribinis santykis – 1 : 1) (9 pav.).



9 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Mg ir Fe jonų koncentracijos tirpale

Nikelio jonai trukdo chromo atomei absorbcijai net esant tokiam pačiam koncentracijų santykiui tirpale (10 pav.).



10 pav. Chromo atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Ni jonų koncentracijos tirpale

Visų tirtų metalų jonus pagal trukdantį poveikį chromo nustatymui galima surikiuoti į tokią eilę:

$Ni > Fe > Mg > Al > Sr, Co > Na > Cu > Mn > K > Ba, Bi, Ca, Cd, Pb, Zn.$

3.2. Chromo nustatymas GKAAS metodu

3.2.1. Parametrų optimizavimas

GKAAS parametrai turi būti optimizuoti taip, kad gauti didžiausią signalą su mažiausiu triukšmu. Mėginys, kuriame nustatinėjama analitė yra dantų pasta, todėl tikėtina, jog chromo joje bus

раста labai mažai, arba tik aptikta. Kadangi reikalaujamas maksimalus jautrumas, tai pasirenkamas 357,9 nm bangos ilgis.

Modifikatorių tikslas – pašalinti matricą be analitės praradimo arba kitaip, padėti atomizuotis analitei, o ne matricai. Svarbu išlaikyti analitę ant grafitinės platformos paviršiaus aukštoje temperatūroje iki atomizacijos žingsnio. Tyrimai parodė, jog $Mg(NO_3)_2$ modifikatorius, ir pasirinktas jo kiekis, yra optimalus nustatinėjant chromą dantų pastoje. Tyrimas aprašytas 3.2.1.2. poskyryje.

Norint chromą nustatyti mėginiuose būtina optimizuoti pirolizės ir atomizacijos temperatūras, kadangi chromo atominę absorbciją gali įtakoti matrica, kurioje yra daug įvairių kitų komponentų. Šių temperatūrų nustatymas aprašytas 3.2.1.2. poskyryje.

Taip pat nustatyta optimali atomizacijos trukmė – 5 s. Esant ilgesniam atomizacijos laikui – trumpėja krosnies gyvavimo trukmė.

Šiam tyrimui naudota tuščiavidurė katodinė (HCL) multielementinė lempa – Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni. Naudojamas 30 mA srovės stipris, nes aukštesnės srovės nustatymai gali išplėsti spektrines linijas ir sumažinti analitinį jautrumą.

Matavimo rezultatas apskaičiuojamas naudojant visą smailės plotą, kitaip šis matavimo tipas vadinamas – integruota smailės absorbcija. Taip gaunamas patikimesnis rezultatas, nes jei koks didžiausias taškas nepatektų į tiesinę priklausomybę, tai čia jis sudarytų tik labai mažą dalį skaičiuojant smailės plotą. Taip pat integruota smailės absorbcija leidžia naudoti mažesnę atomizacijos temperatūrą neprarandant jautrumo. Tai reiškia, jog smailė taps aukštesnė, bet siauresnė su didėjančia temperatūra. Greičiau susidaro atomai, bei greičiau pašalinami iš spinduliavimo srauto.

3.2.1.1. Matricos modifikatorių parinkimas

Daugeliui elementų matricos modifikatorių naudojimas pagerina analizę. Didelės koncentracijos modifikatoriaus druska yra pridedama į mėginį paverčiant analitės elementą į labiau išsiskiriantį (nustatomą) junginį. Pagrindinė matricos modifikatoriaus funkcija yra reaguoti su analite stabilizuojant elementą taip, kad galėtų būti naudojama aukščiausia pirolizės temperatūra. Kai elemento junginys yra labiau stabilus, jis gali išlikti ant platformos iki pat atomizacijos žingsnio. Taip pat modifikatoriai gali reaguoti su matrica, padarant ją labiau lakią, taigi matrica gali pasišalinti daug efektyviau. Dažniausiai naudojami matricos modifikatoriai yra paladis ar paladis su magnio nitratu. Kiti rekomenduojami modifikatoriai yra amonio fosfatas, magnio nitratas, lantano druskos, nikelis. Chloridų druskos yra palyginamai lakios. Nitratai ir sulfatai atlaiko aukštesnes temperatūras prieš analitės išgaravimą.

Į grafitinę krosnelę įvedamo kalibravimo tirpalo tūris – 20 µL, matricos modifikatoriaus tūris – 5 µL. Matricos modifikatoriaus kiekis duotas kaip absoliuti masė dedama į kiekvieną mėginį. Ruošiamo tirpalo koncentracija apskaičiuojama pagal tokią formulę [41]:

$$\text{Modifikatoriaus koncentracija, \%} = \frac{\text{modifikatoriaus masė, mg} \cdot 100}{\text{įleidžiamas tūris, } \mu\text{L}} \quad (8)$$

Šiam tyrimui naudoti trys modifikatoriai: Mg(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂ ir NH₄H₂PO₄. Tinkamiausio matricos modifikatoriaus parinkimo tyrimas atliktas kartu su pirolizės bei atomizacijos temperatūrų nustatymu, kuris aprašytas 3.2.1.2. poskyryje.

3.2.1.2. Optimalių temperatūrų nustatymas

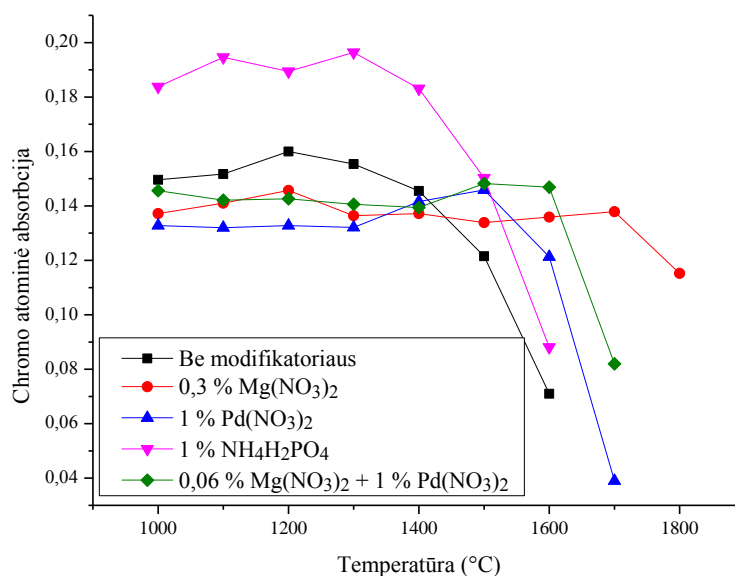
Kiekvienas žingsnis turi būti optimizuotas kiekvienam elementui ir matricai. GKAAS sudaryta krosnies programa tokia:

1. Mėginio džiovinimas (2 žingsniai);
2. Pirolizė;
3. Atomizacija;
4. Krosnies išvalymas.

Pirmas žingsnis yra džiovinimo temperatūros nustatymas. Tikslas – išgarinti tirpiklį be taškymosi, jog negauti netaisyklingos ar dvigubos smailės, kas duoda netikslumus skaičiuojant rezultata. Džiovinimo temperatūra turėtų būti 20 – 40 °C didesnė nei tirpiklio virimo temperatūra. Sukurta dviejų žingsnių kombinuota mėginio džiovinimo seka, pritaikyta 20 µL vandeninio mėginio kiekiui. Šioje procedūroje iš pradžių yra kaitinama platforma, bei tirpiklis iki jo virimo temperatūros (110 °C), ir vėliau keliama temperatūra iki 130 °C, kas greitai padeda pašalinti tirpiklį jį išgarinant iš sistemos bei tuo pačiu užtikrinant sklandų mėginio džiovinimą.

Antras žingsnis yra optimalios pirolizės temperatūros nustatymas. Šios dalies tikslas yra pašalinti kiek galima daugiau matricos komponentų prieš atomizacijos žingsnį. Tai sumažina cheminių trikdžių galimybę bei fono signalo dydį. Tam tikslui yra naudojami matricos modifikatoriai, kurie gali stabilizuoti analizę ar būti pagalbinė priemonė šalinant matricos komponentus. Optimali pirolizės temperatūra yra kiek įmanoma aukštesnė, bet be absorbcijos signalo sumažėjimo. Tyrimas atliekamas vieną matuojamą temperatūrą sistemingai keičiant, o kitą – paliekant pastovią. Norint nustatyti optimalią pirolizės temperatūrą naudojant kokį nors modifikatorių, pasirenkama pastovi atomizacijos temperatūra, ir atvirkščiai. Tyrimas atliktas: nenaudojant modifikatoriaus, su trimis skirtingais modifikatoriais (0,3 % Mg(NO₃)₂; 1 % Pd(NO₃)₂; 1 % NH₄H₂PO₄), bei su jų mišiniais

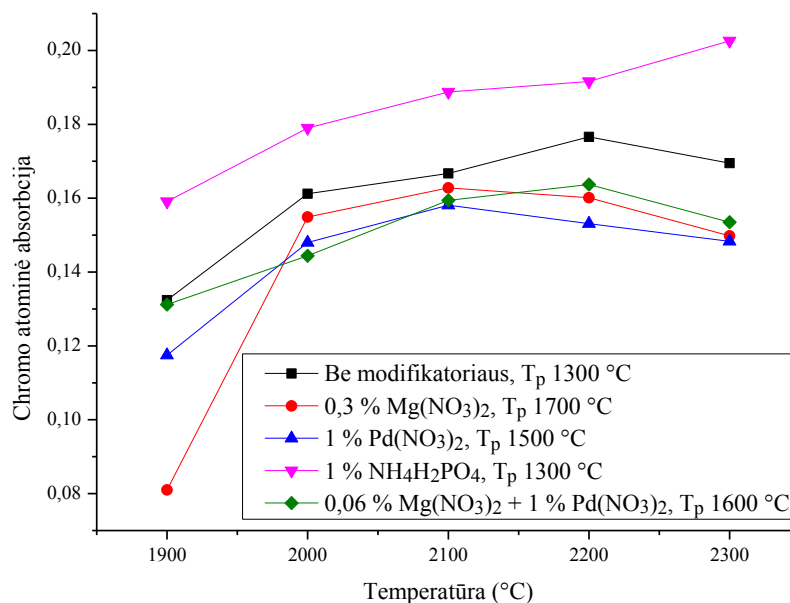
(0,06 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 1 % $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$). Tyrimo rezultatai su modifikatorių mišiniu: 1,0 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ + 0,3 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ nėra nurodomi, nes analizinis signalas nenukrito iki bazinės linijos, todėl integruota absorbcija apskaičiuota netiksliai. Rezultatai pateikti 11 paveiksle, kuriame pavaizduota chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo įvairių pirolizės temperatūrų naudojant skirtingus modifikatorius. Temperatūrų intervalas tarp 1000 °C ir 1800 °C. Atomizacijos temperatūra pasirinkta 2300 °C.



11 pav. Pirolizės temperatūros nustatymas su skirtingais modifikatoriais
($c_{\text{Cr}} = 10 \mu\text{g/L}$, $T_{\text{atomizacijos}} = 2300 \text{ °C}$)

Iš šio paveikslo matyti, su kokiais modifikatoriais buvo dirbama, prie kokių temperatūrų buvo nustatinėjama pirolizės temperatūra, ir kuri pirolizės temperatūra yra optimali nustatinėjant chromą. Kadangi analizei reikalinga kuo aukštesnė pirolizės temperatūra, tai labiausiai tinkantis matricos modifikatorius būtų $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, taip pat modifikatorių mišinys – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$.

Trečias žingsnis yra atomizacijos temperatūros nustatymas. Čia mėginys yra atomizuojamas formuojant žemutinės būsenos atomus spinduliavimo šaltinio trajektorijoje. Parenkama tokia temperatūra, kad būtų pakankamai aukšta garantuojant visišką analitės išgaravimą. Optimali atomizacijos temperatūra yra kiek įmanoma žemesnė, bet esant maksimaliam absorbcijos dydžiui. Taip pat šiame etape yra sustabdomas dujų tekėjimas, kad sulaikyti išgarintus atomus ilgiau spinduliavimo kelyje. Nustatinėjant optimalią atomizacijos temperatūrą, pirolizės temperatūra paliekama pastovi, tik šį kartą pasirenkama optimali T_p , nustatyta iš prieš tai atlikto tyrimo (11 pav.). Rezultatai pateikti 12 paveiksle. Jame pavaizduota chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo įvairių atomizacijos temperatūrų naudojant skirtingus modifikatorius. Temperatūrų intervalas tarp 1900 °C ir 2300 °C.



12 pav. Atomizacijos temperatūros nustatymas su skirtingais modifikatoriais
($c_{Cr} = 10 \mu\text{g/L}$, T_p – pirolizės temperatūra)

Iš šio paveikslo matyti kokiame atomizacijos temperatūrų intervale buvo dirbama, ir kuri atomizacijos temperatūra nustatyta kaip optimali, esanti kiek įmanoma žemesnė, bet su maksimaliu absorbcijos dydžiu. Rezultatai tokie, jog tinkami visi modifikatoriai, ar net chromo nustatymas be modifikatoriaus, bet atsižvelgiant į prieš tai atliktus pirolizės temperatūros nustatymo rezultatus, galima daryti išvadą, jog labiausiai šiai analizei tinkami naudoti $Mg(NO_3)_2$ modifikatorius arba $Mg(NO_3)_2 + Pd(NO_3)_2$ modifikatorių mišinys.

Chromo nustatymą dantų pastose atlikti pasirinkta su magnio nitrato modifikatoriumi, padedantį geriausiai optimaliomis sąlygomis nustatyti maksimalią chromo atominę absorbciją. Norint įsitikinti, ar pasirinktas 0,3 % $Mg(NO_3)_2$ kiekis taip pat yra optimalus nustatinėjant chromą GKAAS metodu, atliktas dar vienas tyrimas. Tyrimo metu buvo keičiamas $Mg(NO_3)_2$ kiekis, tačiau analizinio signalo pokyčio nebuvo matyti, todėl analizei naudotas 0,3 % modifikatoriaus tirpalas.

Rezultatas toks, jog chromo atominė absorbcija, naudojant 0,3 % $Mg(NO_3)_2$ modifikatorių, 1300 °C – 1700 °C temperatūrų intervale yra maždaug pastovi, o jau prie 1800 °C temperatūros – sumažėja (11 pav., 1 priedas). Kadangi pirolizės temperatūra turi būti kuo aukštesnė, bet išlaikant maksimalią absorbciją, pasirenkama 1700 °C pirolizės temperatūra. Pirmame priede pateiktos chromo atominės absorbcijos smailės esant skirtingoms pirolizės temperatūroms. Atomizacijos temperatūros tyrimas, naudojant 0,3 % $Mg(NO_3)_2$ modifikatorių, atliktas tarp 1900 °C ir 2300 °C temperatūrų intervalo, kur pasirinkta atomizacijos temperatūra yra 2300 °C, nes pasiekama didžiausia chromo atominė absorbcija, o taip pat smailė pasiekia bazinę liniją (12 pav., 2 priedas).

Paskutinis ketvirtasis žingsnis yra išvalymo temperatūros parinkimas, parengiant krosnį kitiems mėginiams nustatinėti. Galima krosnies išvalymo temperatūra yra tarp 2400 °C ir 2500 °C su 3 s išlaikymu. Jeigu bus parinkta per žema temperatūra ar per trumpas išlaikymo laikas, tai krosnyje gali likti mėginio, o tai trukdytų sekančiai atomizacijai. Nustatyta 2450 °C išvalymo temperatūra. Liekamo mėginio buvimas patikrinamas praleidžiant tuščią tirpalą. Aukštesnė temperatūra sumažina krosnies gyvavimo laiką.

Optimalių temperatūrų nustatymo rezultate sudaryta 6 lentelė, kurioje nurodyti GKAAS krosnies temperatūros žingsniai bei naudotas argono dujų srautas:

6 lentelė. GKAAS krosnies programa

| Eilės nr. | Temperatūra, °C | Temperatūros kėlimo trukmė (delsa), s | Išlaikymo trukmė, s | Vidinis srautas, mL/min | Dujų tipas |
|-----------|-----------------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------|------------|
| 1. | 110 | 1 | 30 | 250 | Argonas |
| 2. | 130 | 15 | 30 | 250 | Argonas |
| 3. | 1700 | 10 | 20 | 250 | Argonas |
| 4. | 2300 | 0 | 5 | 0 | – |
| 5. | 2450 | 1 | 3 | 250 | Argonas |

3.2.2. Kalibracinės kreivės gavimas

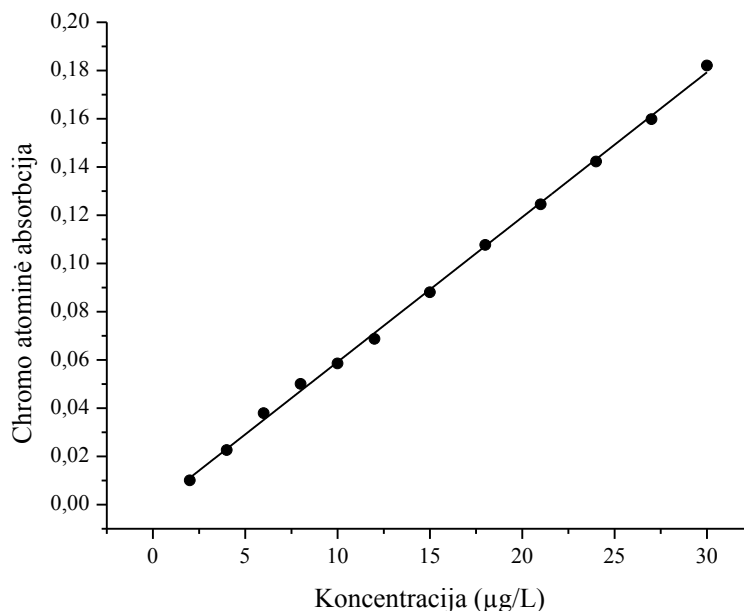
Nustačius optimalias matavimo sąlygas (7 lentelė), reikalingas kuo tiksliau ir efektyviau nustatyti chromą realiuose mėginiuose, buvo galima pereiti prie kalibracinės kreivės nustatymo.

7 lentelė. Optimalios matavimo sąlygos chromo nustatymui GKAAS metodu

| | |
|---------------------------------|--|
| Bangos ilgis | 357,9 nm |
| Plyšio plotis | 0,7 nm |
| Matricos modifikatorius | 0,015 mg (0,3 %) Mg(NO ₃) ₂ |
| Matricos modifikatoriaus kiekis | 5 µL |
| Pirolizės temperatūra | 1700 °C |
| Atomizacijos temperatūra | 2300 °C |
| Skiediklis | 0,2 % HNO ₃ |
| Atomizacija | 5 s |
| Srovės stipris | 30 mA |
| Matavimo tipas | Smailės plotas |

Tam tikslui naudoti darbiniai etaloniniai chromo tirpalai (II) ir (IV), kur atitinkamai jų koncentracijos 10 µg/L ir 30 µg/L. Kadangi GKAAS prietaisas yra su automatizuota sistema, o kalibracinei kreivei reikalingos labai mažos chromo koncentracijos, tai pasinaudota jo galimybėmis,

kai iš paruošto tirpalo prietaisas daro skiedimus norimoms koncentracijoms. Taigi buvo matuojama chromo atominė absorbcija esant tokioms jo koncentracijoms: 2, 4, 6, 8, 10, 12, 15, 18, 21, 24, 27, 30 µg/L. Pagal gautus rezultatus buvo nubrėžta chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo jo koncentracijos tirpale (13 pav.), ir apskaičiuoti kalibracinės kreivės parametrai (8 lentelė).



13 pav. Chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo jo koncentracijos tirpale

8 lentelė. Kalibracinės kreivės parametrai (n = 5)

| c _{Cr} , µg/L | y = a · x + b | | Chromo aptikimo riba, µg/L | r |
|------------------------|---------------|---------|-------------------------------|--------|
| | a | b | | |
| 2,0 – 30,0 | 0,006 | -0,0013 | 0,7 | 0,9990 |

Nustatyta tiesinė chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo chromo koncentracijos intervale tarp 2 µg/L ir 30 µg/L. Šiame intervale apskaičiuoti kalibracinės kreivės parametrai, kur koreliacijos koeficiento reikšmė r lygi 0,9990, tai galima teigti, jog lygtis gerai aprašo kalibracinę kreivę jos tiesinėje dalyje. Taip pat nustatyta chromo aptikimo riba – 0,7 µg/L.

3.3. Chromo nustatymas dantų pastose AAS metodu

Chromo nustatymas dantų pastose AAS metodu atliekamas pagal paruoštas LAAS ir GKAAS metodikas pateiktas 3.1. ir 3.2 skyriuose. Tyrimui pasirinktos penkios dantų pastos, randamos Lietuvos parduotuvėse (9 lentelė).

9 lentelė. Tyrimui pasirinktos dantų pastų rūšys

| Pavadinimas | Komentarai | Kaina, €/L | Kilmės šalis |
|-------------------|--|------------|--------------------|
| „DentaDoc“ | Skirta vaikams nuo 0 iki 6 metų | 9,90 | Lenkija |
| „Blend-a-med“ | Apsauga nuo ėduonies | 13,60 | Vokietija |
| „Goluboj žemčiug“ | Balinamoji | 5,12 | Baltarusija |
| „Colgate“ | Balinamoji su valomaisiais mikrokristalais | 16,16 | Didžioji Britanija |
| „Aquaafresh“ | Apsauganti nuo cukraus | 16,40 | Didžioji Britanija |

Šių dantų pastų mėginiai turi būti suardyti, norint nustatyti juose chromo kiekį AAS metodu. Mėginių suardymui pasirinktas sausos mineralizacijos metodas. Tam pirmiausia dantų pastų mėginiai buvo homogenizuojami ir analizinėmis svarstyklėmis tiksliai atsverti į porcelianines lėkšteles po 10 g. 3 bandinių serija. Mėginiai vieną parą buvo džiovinami 105 °C temperatūroje džiovinimo krosnyje. Po to dvi valandas deginti 500 °C temperatūroje mufelinėje krosnyje. Kiekvienas bandinys sudrėkintas 5 mL bidistiliuotu vandeniu, pripilta 5 mL koncentruotos azoto rūgšties ir nugarinta iki minimalaus tūrio. Nufiltruota per tankius filtrus iki kol gautas skaidrus tirpalas, ir praskiesta bidistiliuotu vandeniu 50 mL matavimo kolbutėse iki žymos.

Taip pat buvo bandoma mėginį tirpinti ne tik mišinyje iš 5 mL bidistiliuoto vandens ir 5 mL koncentruotos HNO₃ rūgšties, bet ir dvigubame šio tirpiklio kiekyje, bei karališkame vandenyje (1 : 3 – HNO₃ : HCl), tačiau rezultatai parodė, jog analizinis signalas išlieka toks pat. Tad buvo pasirinktas mažiau reagentų sunaudojantis variantas, tai yra, mišinys: 5 mL bidistiliuoto vandens su 5 mL koncentruota HNO₃ rūgštimi.

3.3.1. Chromo nustatymas dantų pastose LAAS metodu

Atsižvelgiant į atrankumo tyrimus chromui nustatyti, žinome, jog dantų pastos turi sudėtingą matricą, kadangi kai kurie elementai smarkiai įtakoja chromo atominę absorbciją, todėl chromo nustatymas dantų pastose iš kalibracinės kreivės nėra įmanomas arba yra netikslus. Be to, chromo koncentracijos mėginiuose yra žemos (žemiau nustatymo ribos), todėl bandinio sudėties įtakai eliminuoti bei padidinti signalui buvo taikomas priedų metodas, kai analizės standartinio tirpalo žinomas kiekis yra pridedamas į tiriamąjį mėginį.

Atsižvelgiant į kalibracinės kreivės tiesinį intervalą buvo pasirinkti 0,0 µg/L, 0,4 µg/L, 0,6 µg/L, 0,8 µg/L ir 1,0 µg/L koncentracijų chromo standartiniai priedai. Išmatavus mėginių atomines absorbcijas, apskaičiuotas chromo kiekis tenkantis vienam kilogramui dantų pastos, o gauti rezultatai surašyti 10 lentelėje.

10 lentelė. Chromo kiekio nustatymo dantų pastose priedų metodu rezultatai (n = 3)

| Dantų pastos pavadinimas | Nustatyta chromo koncentracija, mg/kg | Standartinis nuokrypis S_r , % |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| „DentaDoc“ | 0,255 | 6,1 |
| „Blend-a-med“ | 0,556 | 1,5 |
| „Goluboj žemčiug“ | Žemiau nustatymo ribos | – |
| „Colgate“ | 0,188 | 6,1 |
| „Aqaufresh“ | 0,435 | 5,5 |

Ištirus penkių rūšių dantų pastas, chromo kiekis jose svyruoja nuo 0,188 iki 0,556 mg/kg. Santykinio standartinio nuokrypio S_r vertės yra nuo 1,5 iki 6,1 %. Baltarusiškoje „Goluboj žemčiug“ dantų pastoje chromo nebuvo galima nustatyti, kadangi analizės kiekis buvo žemiau nustatymo ribos. Šiose dantų pastose nėra viršijamas 5 mg/kg leistinas chromo kiekis kosmetikoje.

3.3.2. Chromo nustatymas dantų pastose GKAAS metodu

Chromui nustatyti dantų pastose buvo naudojamas matricos modifikatorius, tačiau išgavos siekė nuo 60 iki 80 %, todėl pasirinktas priedų metodas. Naudoti 0 µg/L, 4 µg/L, 6 µg/L, 8 µg/L ir 10 µg/L koncentracijų chromo standartiniai priedai. Išmatavus mėginių atomines absorbcijas, apskaičiuotas chromo kiekis tenkantis vienam kilogramui dantų pastos, o gauti rezultatai surašyti

11 lentelėje.

11 lentelė. Chromo kiekio nustatymo dantų pastose priedų metodu rezultatai (n = 3)

| Dantų pastos pavadinimas | Nustatyta chromo koncentracija, mg/kg | Standartinis nuokrypis S_r , % |
|--------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| „DentaDoc“ | 0,229 | 4,2 |
| „Blend-a-med“ | 0,584 | 3,8 |
| „Goluboj žemčiug“ | 0,059 | 4,9 |
| „Colgate“ | 0,165 | 6,8 |
| „Aquaafresh“ | 0,444 | 3,3 |

Penkiose dantų pastose chromo rasta nuo 0,059 iki 0,584 mg/kg. Standartinis nuokrypis S_r svyruoja nuo 3,3 iki 6,8 %. Nė vienoje dantų pastoje chromo kiekis neviršija didžiausios leistinos koncentracijos, tai yra 5 mg/kg.

3.4. LAAS ir GKAAS metodų palyginimas

Chromo nustatymas dantų pastose buvo atliktas AAS metodu naudojant liepsną bei grafitinę krosnelę. Abu metodai turi tiek privalumų, tiek trūkumų, tad apibendrintai, 12 lentelėje surašytas šių metodų palyginimas.

12 lentelė. LAAS ir GKAAS metodų palyginimas

| Metodas | LAAS | GKAAS |
|-------------|---|--|
| Palyginimas | <ul style="list-style-type: none">• Lengvesnis naudojimas• Greitesnė analizė | <ul style="list-style-type: none">• Mažesni mėginio kiekiai• Žemesnės aptikimo ribos• Automatizuota analizės procedūra |

Dirbti LAAS metodu yra paprasčiau nei GKAAS, tačiau norint nustatyti labai mažas koncentracijas mėginiuose, tai nėra įmanoma su LAAS. To pavyzdys būtų baltarusiška dantų pasta „Goluboj žemčiug“, kurioje chromą nustatyti pavyko tik GKAAS metodu. Lyginant gautus rezultatus, matyti, jog dantų pastose nustatytas panašus chromo kiekis. Rezultatai skiriasi apie

1 – 10 %. Standartinis nuokrypis S_r taip pat panašus dirbant abiem metodais: LAAS 1,5 – 6,1 %, o GKAAS 3,3 – 6,8 %.

IŠVADOS

1. Atliktas tyrimas chromui nustatyti AAS metodu naudojant liepsną (LAAS) ir grafitinę krosnelę (GKAAS). Jie palyginti tarpusavyje:
 - LAAS – lengvesnis naudojimas bei analizė atliekama greičiau;
 - GKAAS – žemesnės aptikimo ribos, sunaudojami mažesni mėginio kiekiai, automatizuota analizės procedūra.
2. Tyrimo metu dirbant su LAAS išanalizuoti įvairūs faktoriai įtakoiantys chromo analizinį signalą, kurio metu nustatyta, jog:
 - Optimalus acetileno dujų srauto tekėjimo greitis – 3,4 L/min;
 - Optimalus oro srauto tekėjimo greitis – 16,5 L/min;
 - H₂SO₄, HCl, HNO₃ rūgštys nuo 0 iki 100 mmol/L koncentracijos neturi įtakos chromo atominei absorbcijai.
3. LAAS metodu ištirtos pagrindinės chromo nustatymo charakteristikos. Nustatyta tiesinė chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo chromo koncentracijos intervale tarp 0,25 ir 6,0 µg/mL. Šiame intervale apskaičiuoti kalibracinės kreivės parametrai, kur koreliacijos koeficiento reikšmė lygi 0,9990, o aptikimo riba – 0,08 µg/mL.
4. Įvertinta įvairių priemaišinių metalų įtaka chromo nustatymui LAAS metodu. Visi tirti metalų jonai pagal trukdantį poveikį chromo nustatymui surikiuoti į tokią seką:
$$\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{Sr}, \text{Co} > \text{Na} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{K} > \text{Ba}, \text{Bi}, \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Pb}, \text{Zn}.$$
5. Parengta ir pritaikyta LAAS metodika chromo kiekiui nustatyti dantų pastose yra greita, paprasta ir tiksli (santykinio standartinio nuokrypio vertės yra nuo 1,5 iki 6,1 %). Priedų metodu nustatyta, jog chromo koncentracija dantų pastose svyruoja nuo 0,190 iki 0,560 mg/kg. Vienoje dantų pastoje chromo kiekis yra žemiau nustatymo ribos, bet jo koncentracija nustatyta GKAAS metodu.
6. Tyrimo metu dirbant su GKAAS išanalizuoti įvairūs faktoriai įtakoiantys chromo analizinį signalą, kurio metu nustatyta, jog:
 - Tinkamiausias matricos modifikatorius yra Mg(NO₃)₂ arba Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂ mišinys;
 - Optimali pirolizės temperatūra – 1700 °C;
 - Optimali atomizacijos temperatūra – 2300 °C.
7. GKAAS metodu ištirtos pagrindinės chromo nustatymo charakteristikos. Nustatyta tiesinė chromo atominės absorbcijos priklausomybė nuo chromo koncentracijos intervale tarp 2 ir

30 µg/L. Šiame intervale apskaičiuoti kalibracinės kreivės parametrai, kur koreliacijos koeficiento reikšmė lygi 0,9990, o aptikimo riba – 0,7 µg/L.

8. Parengta ir pritaikyta GKAAS metodika chromo kiekiui nustatyti dantų pastose yra jautri ir tiksli (santykinio standartinio nuokrypio vertės yra nuo 3,3 iki 6,8 %). Priedų metodu nustatyta, jog chromo koncentracija dantų pastose svyruoja nuo 0,060 iki 0,580 mg/kg.

Literatūros šaltiniai

1. Sunkiųjų metalų poveikis sveikatai. Taršos šaltiniai / Poveikis sveikatai. Vilniaus Aplinka, 2013. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. liepos 28 d.]:
http://aplinka.vilnius.lt/lt/wp-content/uploads/2013/03/SM_poveikis_sveikatai.pdf
2. Chromium Toxicity. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2008, 17–38 p.
3. M. Corazza et al. Measurement of Nickel, Cobalt and Chromium in Toy Make-Up by Atomic Absorption Spectroscopy. *Acta Dermato Venereologica*, 2009, vol. 89, nr. 2, 130–133 p.
4. M. A. Umar and H. Caleb. Analysis of Metals in Some Cosmetics Products in FCT–Abuja, Nigerija, 2013.
5. L. Ciaralli et al. Determination of Chromium and Nickel in Commercial Foam Bath Products by ETA–AAS. *Ann. Ist. Super*, Italija, 1996, vol. 32, nr. 3, 381–385 p.
6. 4A grupės metalai: alavas ir švinas. Kiti junginiai. VU. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. spalio 2 d.]:
http://www.chf.vu.lt/Elementai/VElem/4a_grupes_metalai.htm
7. N. Lepora. The elements. Chromium. Marshall Cavendish Benchmark. Niujorkas, 2006, p. 8–9. ISBN 0 7614 1920 9.
8. New World Encyclopedia. Chromium. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. spalio 2 d.]:
<http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Chromium>
9. Chromium. Chemical Element. Chemistry Explained Foundations and Applications. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. spalio 2 d.]:
<http://www.chemistryexplained.com/elements/A-C/Chromium.html>
10. I. Mills, T. Cvitaš, K. Homann, N. Kallay, and K. Kuchitsu. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry. Blackwell Scientific Publications, Didžioji Britanija, 1993, 2nd ed. p. 99. ISBN 0 632 03583 8
11. Chromium Isotopes. Trace Science International. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. spalio 2 d.]:
<http://www.tracesciences.com/cr.htm>
12. S. Wilbur, H. Abadin, M. Fay, D. Yu, B. Tencza and else. Toxicological Profile for Chromium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Department of Health and Human Services. Public Health Service, JAV, 2012.
13. Chromium Chemistry. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. spalio 28 d.]:
<http://wwwchem.uwimona.edu.jm/courses/chromium.html>

14. N. N. Greenwood and A. Earnshaw. Chemistry of the Elements, Didžioji Britanija, 1997, 2nd ed. ISBN 0 7506 3365 4
15. R. G. Ross and W. Hume–Rothery. High Temperature X–Ray Metallography: I. A New Debye–Scherrer Camera for Use at Very High Temperatures II. A New Parafofocusing Camera III. Applications to the Study of Chromium, Hafnium, Molybdenum, Rhodium, Ruthenium and Tungsten. Journal of the Less Common Metals, 1963, vol. 5, p. 259.
16. J. Clark. Chromium. Chemguide. Inorganic Chemistry, 2003. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. spalio 7 d.]:
<http://www.chemguide.co.uk/inorganic/transition/chromium.html>
17. C. Housecroft, A. G. Sharpe. Inorganic Chemistry. Didžioji Britanija, 2007, 3rd ed. ISBN 10: 0131755536; ISBN 13: 9780131755536
18. N. C. Hughes Jones. The Life of the Red Blood Cell Using Chromium 51 (⁵¹Cr) as a Tracer. Section of Patology. Proceedings of the Royal Society of Medicine, 1962, vol. 55, p. 139–141.
19. Chromium–54 isotope. Clearsynth. Inspiring Research. Prieiga per internetą [žiūrėta 2016 m. gegužės 9 d.]:
<http://www.clearsynth.com/en/CSAL00116.html>
20. Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc. Panel on Micronutrients. Institute of Medicine, JAV, 2001, p. 207–211. ISBN–10: 0–309–07279–4
21. Dėl kosmetikos gaminių. Europos Sąjungos oficialusis leidinys. Europos Parlamento ir Tarybos reglamentas (EB) Nr. 1223/2009, 2009. Prieiga per internetą [žiūrėta 2015 m. gruodžio 12 d.]:
<http://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009R1223&from=EN>
22. C. Capelli, d. Foppiano, G. Venturelli, E. Carlini, E. Magi, C. Ianni. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, and Lead in Cosmetic Face–Powders: Optimization of Extraction and Validation. Department of Genoa, Laboratory Division, Regional Agency for Environmental Protection–Liguria (ARPAL). Analytical Letters, Italija, 2014, vol. 47, p. 1201–1209. ISSN: 0003–2719.
23. C. E. R. De Paula, G. F. B. Cruz, C. M. S. P. Rezende, R. J. Cassella. Determination of Cr and Mn in Moisturizing Creams by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Through Direct Introduction of the Samples in the Form of Emulsions. Microchemical Journal, Brazilija, 2016, vol. 127, p. 1–6.

24. D. A. Basketter, G. Briatico–Vangosa, W. Kaestner, C. Lally, W. J. Bontinck. Nickel, Cobalt and Chromium in Consumer Product: a Role in Allergic Contact Dermatitis? Contact dermatitis. European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre, Belgija, vol. 28, p. 15–25.
25. L. Ciaralli, R. Giordano, S. Cassina, A. Sepe, S. Constantini. Determination of Chromium and Nickel in Commercial Foam Bath Products by ETA–AAS. Laboratorio Di Tossicologia Applicata, Istituto Superiore di Sanita, Italija, 1996, vol. 32, nr. 3, p. 381–385.
26. M. E. Conti, F. Botre, F. Mazzei. On the Heavy Metals Content in Cosmetics Formulations: an Atomic Absorption Spectroscopy Investigation. J. Appi. Cosmetol, Italija, 1996, vol. 14, p. 147–154.
27. S. Popova, A. Marinova. Problems in Application of Atomic Absorption Spectrometry for Control of Heavy Metals in Toothpaste. Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, Bulgarija, 2007, vol. 42, nr. 4, p. 413–418.
28. M. G. Volpe, M. Nazzaro, R. Coppola, F. Rapuano, R. P. Aquino. Determination and Assessments of Selected Heavy Metals in Eye Shadow Cosmetics from China. Microchemical Journal, Italija ir JAV, 2012, vol. 101, p. 65–69.
29. C. Capelli, d. Foppiano, G. Venturelli, E. Carlini, E. Magi, C. Ianni. Determination of Arsenic, Cadmium, Cobalt, Chromium, Nickel, and Lead in Cosmetic Face–Powders: Optimization of Extraction and Validation. Department of Genoa, Laboratory Division, Regional Agency for Environmental Protection–Liguria. Analytical Letters, Italija, 2014, vol. 47, p. 1201–1209. ISSN: 0003–2719.
30. E. F. Batista, A. Dos S. Augusto, E. R. Pereira–Filho. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb in Cosmetics Samples Using a Simple Method for Sample Preparation. Federal University of Sao Carlos, Chemistry Department, Group of Applied Instrumental Analysis. Analytical Methods, Brazilija, 2015, vol. 7, nr. 1, p. 329–335.
31. D. A. Basketter, G. Briatico–Vangosa, W. Kaestner, C. Lally, and W. J. Bontinck. Nickel, Cobalt and Chromium in Consumer Products: a Role in Allergic Contact Dermatitis? Contact Dermatitis, 1993, vol. 28, nr. 1, p. 15–25.
32. Method 7196A. Chromium, Hexavalent (Colorimetric), US EPA, SW–846, Office of Solid Waste, 1992, p. 1–6.
33. K. Tirez, W. Brusten, A. Cluyts, J. Patyn, N. De Brucker. Determination of Hexavalent Chromium by Specific Isotope Dilution Mass Spectrometry and Ion Chromatography–1,5–Diphenylcarbazine Spectrophotometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2003, vol. 18, p. 922–932.

34. F. A. Byrde, L. K. Olson, N. P. Vela, J. A. Caruso. Chromium Speciation by Anion-Exchange High-Performance Liquid-Chromatography with Both Inductively-Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopic and Inductively-Coupled Plasma-Mass Spectrometric Detection. *Journal of Chromatography. JAV*, 1995, vol. 712, p. 311-320.
35. F. Seby, S. Charles, M. Gagean, H. Garraud, O. F. X. Donard. Chromium Speciation by Hyphenation of High-Performance Liquid Chromatography to Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry-Study of the Influence of Interfering Ions. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Prancūzija*, 2003, vol. 18, p. 1386-1390.
36. K. R. Neubauer, W. Reuter, P. Perrone. Chromium Speciation in Water by HPLC/ICP-MS. *Perkin Elmer Application*, 2003, p. 8.
37. Y. Chang, S. Jiang. Determination of Chromium in Water and Urine by Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Taivanas*, 2001, vol. 16, p. 858-862.
38. O. Senofonte, F. Petrucci. Determination of Cr (VI) in Cosmetic Products Using Ion Chromatography with Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (DRC-ICP-MS). *Analytical Methods, Istituto Superiore di Sanita, Department of the Environment and Primary Prevention, Italiija*, 2015, p. 1-12.
39. J. N. Miller and J. C. Miller. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. 2005, 5th ed., p. 107-118.
40. Duomenų sklaidos charakteristikos (III dalis). Normalusis skirstinys. Prieiga per internetą [žiūrėta 2016 m. gegužės 11 d.]:
<http://trinitrorutilus.wordpress.com/2009/12/15/duomenu-sklaidos-charakteristikos/>
41. The THGA Graphite Furnace Techniques and Recommended Conditions. *Perkin Elmer*.

SUMMARY

Toma Sukurytė

Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vilnius University.

Research advisers: Prof. S. Tautkus and Doct. Student Aleksej Žarkov

DETERMINATION OF CHROMIUM IN TOOTHPASTES BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Determination of chromium in toothpastes by atomic absorption spectrometry (FAAS and GFAAS) method has been suggested.

Various optimum conditions have been determined by FAAS, such as: air (16,5 L/min) and acetylene gas (3,4 L/min) flow rate, the influence of sulphuric, hydrochloric and nitric acids concentration (from 0 to 100 mmol/L), and the influence of 16 ions on the determination of chromium. The selectivity of the technique and the limiting interfering $c_{Ca} : c_{Me}$ ratios (the determination error $\pm 10\%$) have been determined. According to the interfering effect examined metals are ordered as follow: Ni > Fe > Mg > Al > Sr, Co > Na > Cu > Mn > K > Ba, Bi, Ca, Cd, Pb, Zn.

The calibration graph for chromium was linear in the range of 0,25 and 6,0 $\mu\text{g/mL}$. The correlation coefficient was $r = 0,9990$. The lowest concentration of the analyte (chromium) that can be confidently detected by the method was 0,08 $\mu\text{g/mL}$.

The determination of chromium in four toothpastes by FAAS has been applied. Dry mineralization was chosen for the preparation of these samples. The concentration of chromium ranges from 0,190 to 0,560 mg/kg. The relative standard deviation ($n = 5$) was in the range from 1,5 to 6,1 %.

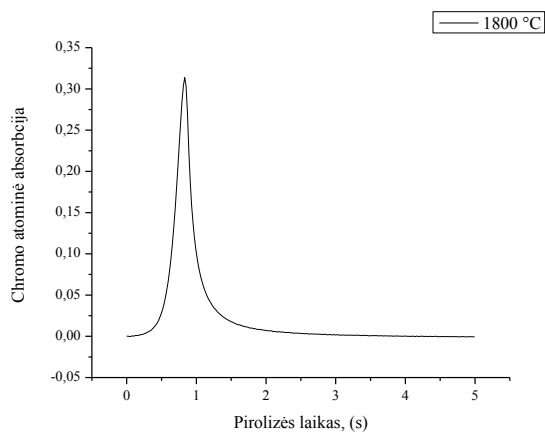
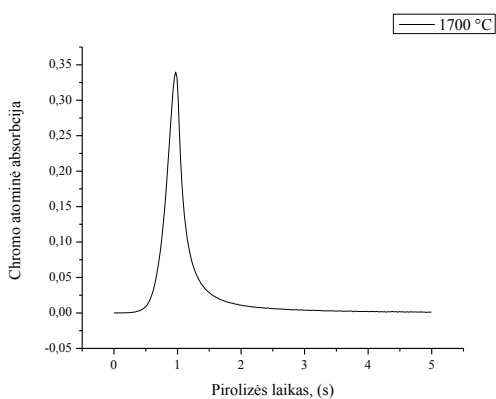
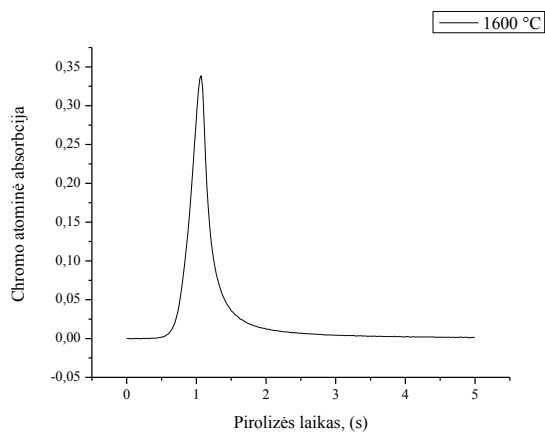
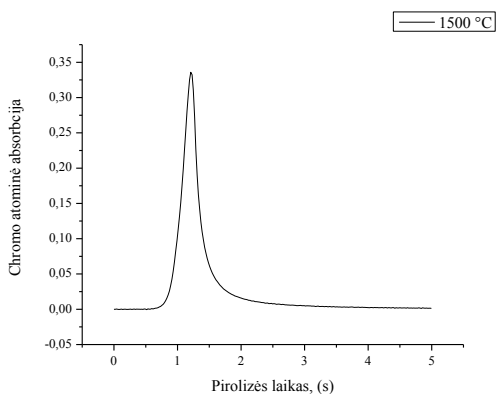
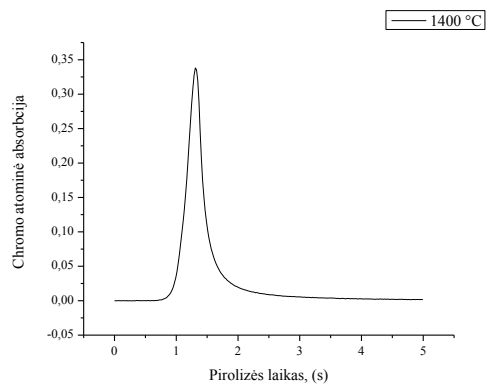
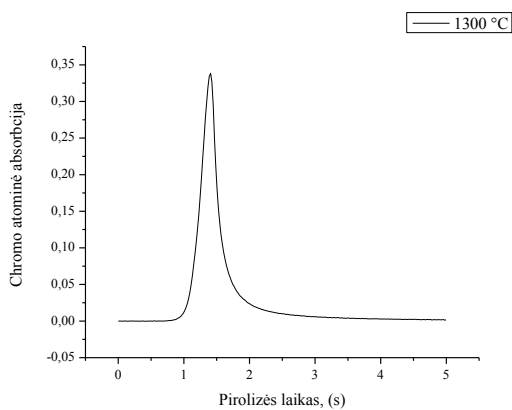
Optimization for determination of chromium by GFAAS method was completed. Optimum conditions have been determined, such as: pyrolysis (1700 °C) and atomization (2300 °C) temperatures. 0,3 % magnesium nitrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$) was chosen for the matrix modifier.

The main analytical characteristics for determination of chromium by the GFAAS were evaluated. The calibration curve for chromium was linear in the concentration range from 2,0 to 30,0 $\mu\text{g/L}$. The correlation coefficient was $r = 0,9990$, and limit of chromium detection was 0,7 $\mu\text{g/L}$.

The determination of chromium in five toothpastes by GFAAS has been applied. The concentration of chromium ranges from 0,060 to 0,580 mg/kg. The relative standard deviation ($n = 5$) was in the range from 3,3 to 6,8 %.

1 priedas. Pirolizēs temperatūros nustatymas esant 1300 °C – 1800 °C temperatūroms

($c_{Cr} = 10 \mu\text{g/L}$, $5 \mu\text{L}$ 0,3 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{atomizacijos}} = 2300 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,2 % HNO_3)



2 priedas. Atomizacijos temperatūros nustatymas esant 1900 °C – 2300 °C temperatūroms
($c_{Cr} = 10 \mu\text{g/L}$, $5 \mu\text{L}$ 0,3 % $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $T_{\text{pirolizės}} = 1700 \text{ }^\circ\text{C}$, 0,2 % HNO_3)

