

ODREĐIVANJE ŽIVE METODOM BESPLAMENE
ATOMSKE APSORPCIJE

S. MESARIĆ

*Institut Ruđer Bošković, Odjel fizičke kemije, Zagreb**(Primljeno 3. IV 1974)*

Opisan je postupak za određivanje žive metodom besplamene atomske apsorpcije. Živini spojevi spaljeni su po Schönigeru, a uzorci koji sadržavaju živu u tragovima spaljeni su u kvarcnoj cijevi. Nakon spaljivanja ili pirolize živa je kvantitativno apsorbirana u $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ otopinu. Redukcija je izvršena sa stanum kloridom, a sa strujom zraka živa je propuhana kroz ćeliju za apsorpciju. U koncentracijskom području 12,3–1000 ng žive odnosno 7,5–500 ng žive postoji linearna ovisnost apsorpcije i koncentracije žive.

U organskoživinim spojevima standardna devijacija određivanja je 3,05% Hg. Određivan je sadržaj žive u raznim ribama i rezultati su uspoređeni s drugim metodama. Po opisanom postupku određivana je živa u pšeničnom i kukuruznom brašnu, sedimentima, vodi, te u raznim kiselinama i solima.

Živa je rasprostranjena u relativno niskim koncentracijama i ima svoj prirodni ekološki ciklus kretanja između litosfere, hidrosfere, atmosfere i biosfere. Posljednjih petnaestak godina znatno se proširila njezina proizvodnja i upotreba. Velike količine metala upotrebljavaju se u industrijskim pogonima. Živini anorganski i organski spojevi upotrebljavaju se na veliko kao suvremena sredstva za zaštitu bilja, kao fungicidi, pesticidi i insekticidi i kao razni farmaceutski i kozmetički preparati. *D. H. K. Lee*¹ prikazao je kretanje žive koja je opasan element kojim je onečišćena i još se uvijek onečišćuje naša okolina (2). Može se slobodno reći da se čovjek svakodnevno »truje« živom. Ona se nalazi u hrani (kruh, voda, mlijeko, meso, riba), zraku ili u predmetima s kojima se svakodnevno susrećemo u civiliziranom svijetu. Otkriveno je da neka područja

Rad je djelomično referiran na I jugoslavenskom simpoziju »Kemija i okoliš« u Zagrebu 1973. godine.

(mora, rijeke, jezera) u Japanu, Švedskoj, Americi i Nizozemskoj imaju relativno visok sadržaj žive. Sve je to uvjetovalo da se danas vrše intenzivna istraživanja i razvijaju razne metode i tehnike za određivanje žive (3) u raznim materijalima. Pomoću neutronske aktivacijske analize (4, 5) mogu se odrediti vrlo niske koncentracije žive. No, metoda zahtijeva specijalnu i skupu instrumentaciju, izučene analitičare i vrijeme. Mnogo je povoljnija metoda atomske apsorpcijske spektrofotometrije (AAS). AAS je relativno moderna metoda koja se široko primjenjuje u mnogim područjima (6, 7). Postoji nekoliko postupaka gdje se živa određuje atomskom apsorpcijom u plamenu (8, 9, 10), no osobito je prikladna metoda besplamene atomske apsorpcije (3, 11, 12).

Osnovni princip određivanja žive besplamenom atomskom apsorpcijom sastoji se u mjerenju apsorpcije svjetlosti valne duljine 253,7 nm pri prolazu kroz apsorpcijsku ćeliju u kojoj se živine pare nalaze u statičkoj ili dinamičkoj atmosferi. Izvor svjetlosti je lampa sa živinom katodom. Metoda je specifična, osjetljiva, jednostavna i brza. Instrumentacija je relativno jednostavna i jeftina.

Do danas je osnovni princip za određivanje žive metodom besplamene atomske apsorpcije ostao isti, ali je metoda u pojedinim fazama dobila niz modifikacija. Ovisno o vrsti uzorka, o koncentraciji žive i o obliku prisutne žive uzorak se može različito pripremiti.

Kada se živa nalazi u otopini u obliku iona, ona se lako reducira sa stanum kloridom i strujom nekog plina istjera kroz ćeliju za apsorpciju. Ako je koncentracija u otopini vrlo niska, ona se može elektrolitski koncentrirati na srebrnoj (13) ili bakrenoj živi (14, 15) a zatim zagrijavanjem osloboditi u samoj ćeliji za apsorpciju.

Ako se radi o stabilnom živinu spoju, on se mora prethodno razoriti mokrim putem ili spaljivanjem. Mokro razaranje vrši se opreznim zagrijavanjem uzoraka u različnim razrijeđenim ili koncentriranim kiselinama (HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , H_3PO_4) s dodatkom reagensa za oksidaciju i bez njega (H_2O_2 , KMnO_4 , V_2O_5) (16, 17, 18).

Organskoživin spoj može se spaliti u statičkoj atmosferi kisika po poznatnoj *Schönigerovoj* metodi, a oslobođena se živa apsorbira u dušičnoj (19) ili solnoj kiselini (20). Spaljivanje ili piroliza žive može se izvesti i u kvarcnoj cijevi u struji kisika (21), zraka (22), dušika (23) i vodika (24). Kvarcna cijev može biti prazna, punjena kvarcnom vunom ili različnim oksidacijskim katalizatorima. Nakon spaljivanja uklone se plinovi koji također apsorbiraju svjetlost valne duljine 253,7 nm, a živa se direktno propuhne kroz ćeliju za apsorpciju i mjeri (22, 23). No, živa se može također izdvojiti i koncentrirati na sloju zlata (21, 25), srebra (26, 27), selena (4), kadmijeva sulfida (25), ili u hladnoj stupici (24), a zatim ponovnim zagrijavanjem osloboditi.

Pri besplamenoj atomskoj apsorpciji živa se u ćeliji za apsorpciju mjeri u statičkoj (13, 14, 15, 28) ili dinamičkoj atmosferi. U dinamičkoj atmosferi uzorak samo jednom prolazi kroz ćeliju, ali može i kružiti u zatvorenom sustavu (11).

Uglavnom sve navedene modifikacije izvedene su sa željom da se odredi živa u raznim materijalima, te da se postigne što veća osjetljivost, točnost, pojednostavni rad i skрати vrijeme potrebno za analizu.

U ovom radu također je živa određivana besplamenom atomskom apsorpcijom. Modifikacija metode sastoji se u tome što je otopina $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ upotrijebljena za apsorpciju, oksidaciju i koncentraciju žive. Pri analizi živinih spojeva (visok postotak žive) uzorci su spaljeni po *Schönigeru*, a oslobođena živa je apsorbirana u otopinu $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$. Uzorci s niskim sadržajem žive spaljeni su u kvarcnoj cijevi u struji kisika. Oslobođena živa također je apsorbirana i koncentrirana u otopini $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$. Za redukciju žive upotrijebljen je stanum klorid, a u nekim pokusima hidroksilamin hidroklorid i stanum klorid. Živa je mjerena u dinamičkoj atmosferi s izravnim prolazom kroz apsorpcijsku ćeliju. Živa je određivana u organskoživinim spojevima, ribama, brašnu, vodi, kemikalijama itd. Neki dobiveni rezultati uspoređeni su s drugim metodama. Određena je osjetljivost i standardna devijacija metode.

EKSPERIMENTALNI DIO

Reagensi

$\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck) p.a.:	10 ⁰ / ₀ -tna otopina stanum klorida u 1 N otopini kiselini.
KMnO_4 (Merck) p.a.:	6 ⁰ / ₀ -tna vodena otopina.
H_2SO_4 konc. (Merck) p.a.:	Razrijeđena sumporna kiselina (1:1).
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (Merck) p.a.:	Standard otopina 0,1 M živin nitrat u 0,1 N dušičnoj kiselini. Sadržaj žive određen je kompleksometrijskom titracijom.

U radu je upotrijebljena bidestilirana voda. Ustanovljeno je da svi reagensi sadržavaju živu te je uvijek pri analizi izvršena korekcija za sljepu probu.

Instrumentacija

Sva mjerenja izvršena su s Jarrell-Ashovim atomskim apsorpcijskim spektrofotometrom Mod. 82—500 (valna duljina: 253,7 nm ulazna/izlazna pukotina: 100/150 mikrona ili 150/500 mikrona, detektor: R106). Postotak apsorpcije očitao je s pisaača »Beckman 10« (linearna skala).

Izvor svjetlosti bila je živina lampa »Beckman«, broj kat. 909594 (Hg-Ne I_{mor} 7 mA, I_{mak} 10 mA).

Ćelija za apsorpciju imala je promjer 2,5 cm i duljinu 250 cm.

Spaljivanje po *Schönigeru* vršeno je u tikvici s okruglim dnom od 500 ml. Uzorak je stavljen u Pt-spiralu. Konačni volumen otopine u tikvici bio je 80 ml i ispuhivan je strujom zraka 3 lit/min preko sintera uronjenog do dna okrugle tikvice.

Aparatura za spaljivanje veće količine uzorka sastavljena je od kvarcne cijevi promjera 2 cm i duljine 60 cm. Na izlaznoj strani cijev je punjena

slojem kvarcne vune koji je električnom pećicom duljine 15 cm grijan na oko 950°C. Uzorak je spaljivan plinskim plamenikom. Protok kisika bio je 50 ml/min. Kvarcna cijev je spojena silikonskom cijevi s ispiralicom za plinove volumena 150 ml. Volumen otopine za apsorpciju bio je od 40 do 48 ml $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$, odnosno konačni volumen je bio 50 ml. Istjerivanje žive vršeno je strujom zraka 3 lit/min.

Postupak

Spaljivanje po Schönigeru

U tikvicu s okruglim dnom od 500 ml pipetira se 0,5 ml 6%-tne otopine KMnO_4 , 3 ml H_2SO_4 (1:1) i 64,5 ml bidestilirane vode. Odvagne se 0,3—1 mg organskoživina spoja, zamota u filtrir-papir (Machery, Nagel und Co. Düren, MN640w) i spali u atmosferi kisika po standardnom postupku. Sadržaj tikvice se povremeno miješa kako bi se ubrzalo hlađenje i apsorpcija plinova. Nakon tridesetak minuta čep s platinskom spiralom ispere se s 10 ml vode, zamijeni čepom za propuhivanje, doda se 2 ml 10%-tne otopine stanum klorida i nastavi određivanje žive kako je opisano kod baždarnog pravca. Ako odvagani uzorak sadržava više od 1 mikrogram žive, potrebno je otopinu za apsorpciju kvantitativno prenijeti u odmjernu tikvicu, razrijediti vodom te u alikvotnom dijelu odrediti živu.

Spaljivanje u kvarcnoj cijevi

Uključi se aparatura, tj. električna pećica, i protok kisika. Nakon tridesetak minuta postigne se temperatura od oko 950°C, tj. aparatura je spremna za rad. U ispiralicu za plinove pipetira se 1—5 ml 6%-tne otopine KMnO_4 , 3—5 ml H_2SO_4 (1:1) i 42—34 ml vode (konačni volumen nakon dodatka 4—6 ml 10%-tne otopine stanum klorida mora biti 50 ml). Količina KMnO_4 koja je potrebna ovisi i o sadržaju dušika u analiziranom uzorku. Spaljivanjem nastaju dušikovi oksidi koji također troše permanganat. U otopini za apsorpciju mora uvijek biti višak permanganata, tj. otopina mora biti za vrijeme apsorpcije žive ružičaste boje. U porculanski čamčić (8x1x1 cm) odvagne se uzorak (nekoliko mg — nekoliko g) i stavi u kvarcnu cijev oko 6 cm od električne pećice. Prikluči se ispiralica s otopinom za apsorpciju i supstanciju spali plinskim plamenikom. Za spaljivanje je potrebno 10 do 30 minuta (spaljivanje 0,1—0,5 g ribe traje 10 minuta, spaljivanje 1 g brašna traje 30 minuta). Nakon spaljivanja nastavi se 5 minuta propuhivanjem, a nakon toga u otopini za apsorpciju odredi se živa kako je to opisano kod baždarnog pravca.

Baždarni pravac

Načinjena su dva baždarna pravca. Kod jednog analiza žive, tj. ispuhivanje žive, vršeno je u tikvici s okruglim dnom od 500 ml iz konačnog volumena 80 ml. Ulazna i izlazna pukotina (slit) bile su 100/150 μ . Kod

drugog baždarnog pravca živa je ispuhivana iz ispiralice za plinove od 150 ml, a konačan volumen bio je 50 ml. Ulazna/izlazna pukotina bile su 150/500 μ . U oba slučaja propuhivanje je izvršeno strujom zraka od 3 lit/min.

U tikvicu s okruglim dnom ili u ispiralicu za plinove pipetirano je 3 ml H₂SO₄ (1:1), 0,5 ml 6% -tne otopine KMnO₄, 0—5 ml standardne otopine 1x10⁻⁶M Hg(NO₃)₂ i vode do 78, odnosno 48 ml. Zatim je u otopinu **naglo** dodano 2 ml 10% -tne otopine stanum klorida i tikvica odnosno ispiralica zatvorena je čepom za propuhivanje. Sadržaj tikvice povremeno je snažno miješan. Pisač je uključen (brzina 0,5 IN/MIN) i namješten na 0% apsorpcije. 2 minute nakon što je dodan stanum klorid uključena je struja zraka 3 lit/min, te je živa istjerana preko ispiralice s koncentriranom sumpornom kiselinom kroz apsorpcijsku ćeliju. Apsorpcija se mjeri ovisno o vremenu. S pisača se vidi da se maksimum apsorpcije pojavi za 10—20 s, a za 1—2 min. sva je živa iz otopine ispuhana. Očitava se postotak apsorpcije u maksimumu i pomoću tabela preračuna u apsorbcanciju koja je direktno proporcionalna s koncentracijom žive. Živa se mora određivati po istom postupku kako je načinjen i baždarni pravac. Vrijednosti apsorpcije za standardne otopine treba povremeno kontrolirati. Svaka promjena uvjeta rada može uzrokovati i promjenu u postotku apsorpcije. Isti su rezultati dobiveni kada je vagana otopina 1x10⁻⁴M Hg(NO₃)₂ (10—50 mg) stavljena na filtrir-papir i spaljena po *Schönigeru*, odnosno kada je pirolizirana u kvarcnoj cijevi i apsorbirana u otopinu KMnO₄-H₂SO₄.

U području od 12,3 do 1000 ng žive (spaljivanje po *Schönigeru*) odnosno od 7,5 do 500 ng žive (spaljivanje u kvarcnoj cijevi) postoji linearna ovisnost apsorbcancije o koncentraciji žive.

REZULTATI I DISKUSIJA

Analizirano je nekoliko živinih spojeva s relativno visokim sadržajem žive. Uzorak (0,3—1 mg) spaljen je po *Schönigerovoj* metodi, a živa je određena u alikvotu otopine za apsorpciju. Rezultati analiza nalaze se u tablici 1. S istim uzorcima načinjeno je i nekoliko analiza, ali tako da je uzorak pomiješan s 10 ili 20 mg brašna, saharoze ili izatina. Pokazalo se da se 20 mg organske supstancije može uspješno spaliti. Uz prisutnost organske materije dobiveni su isti rezultati.

Određen je sadržaj žive u nekoliko vrsta riba. Sipa, škampi i lignje su usitnjeni i osušeni. Osoljena sardela bila je samo usitnjena. U tablici 2. nalaze se rezultati dobiveni po raznim postupcima.

Pokušalo se odrediti živu nakon spaljivanja ribe po *Schönigeru*. No, dobiveni su rezultati vrlo varirali. Uzorci su se teško i nepotpuno spaljivali. Zaključeno je da se sadržaj žive u mokroj ili suhoj ribi ne može odrediti nakon spaljivanja uzorka po *Schönigeru*.

Po opisanim postupcima živa je određivana u pšeničnom brašnu, kukuznom brašnu i sedimentima, te izravno u vodi i raznim otopinama kiselina i soli.

Tablica 1.
 Određivanje žive u živinim spojevima

Supstanca (m)	Broj analiza (n)	% Hg	
		Teor.	\bar{x}
Hg(CH ₃ CO ₂) ₂	10	62,95	63,09
Hg(C ₆ H ₅) ₂	10	56,54	56,52
HgC ₆ H ₅ (CH ₃ CO ₂)	7	59,58	59,36
Hg _x C _y (CF ₃ CO ₂) _z	6	63,18	62,03
Hg _x C _y (zH ₃ CO ₂) _z	6	72,26	71,55
Hg _x C _y (CN) _z	6	86,96	87,07
Hg ₂ Cl ₂	5	84,98	85,91
HgO	6	92,62	93,09

$$\text{Standardna devijacija}^{90}: s = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 / (n-m)} \quad 3,05$$

Tablica 2.
 Određivanje žive u ribama

Vrsta ribe	ppm Hg			
	Postupak određivanja			
	1	2	3	4
Sipa (22,29% suhe sup.)	1,18	1,06	0,96	
Škampi (26,59% suhe sup.)	2,60	2,00	2,06	
Lignje (22,00% suhe sup.)	1,15	1,05	0,96	0,90
Usoljena sardela		0,54	0,49	0,45

Postupak 1: Neutronska aktivaciona analiza⁵

Postupak 2: Razaranje uzorka u konc. H₂SO₄ i KMnO₄²⁰ i određivanje atomskom apsorpcijom.

Postupak 3: Metoda opisana u ovom radu. Srednja vrijednost od 5 određivanja.

Postupak 4: Razaranje uzorka sa HNO₃, H₂SO₄, HClO₄¹⁶ i određivanje atomskom apsorpcijom.

U svim istraživanjima pokazalo se da se živa brzo i kvantitativno može apsorbirati i koncentrirati u otopini H₂SO₄-KMnO₄. U toj otopini živin ion je stabilan, ne veže se na staklo, a sa stanum kloridom lako se dobije slobodna živa koja se može istjerati strujom zraka i odrediti atomskom apsorpcijom.

Literatura

1. Lee, D. H. K.: *Metallic Contaminants and Human Health*, Academic Press, London, 1972.
2. Nuclear Techniques in Environmental Pollution, Proceedings of a Symposium, Salzburg 1970, IAEA, Vienna 1971.
3. Hartung, R., Dinman, B. D.: *Environmental Mercury Contamination*, Ann Arbor Science Publishers Inc., Michigan, 1972.
4. Kosta, L., Byrne, A. R.: *Talanta*, 16 (1969) 1303.
5. Đajo, M., Strohal, P.: *Thalassia Jugoslavia*, 1973 u štampi.
6. Ramirez-Munoz, J.: *Atomic-Absorption Spectroscopy and Analysis by Atomic-Absorption Flame Photometry*, Elsevier Publishing Company, London, 1968.
7. Hubbard, D. P.: *Annual Reports on Analytical Atomic Spectroscopy*, Vol. 1. 1971.
8. Moffit, A. E., Kupel, R. E.: *At. Absorption Newsletter*, 9 (1970) 113.
9. Mesman, B.B., Smith, B. S.: *Ibid.*, 9 (1970) 81.
10. Law, L. S.: *Ibid.*, 10 (1971) 75.
11. Hatch, W. R., Ott, W. L.: *Anal. Chem.*, 40 (1968) 2085.
12. Uthe, J. E., Armstrong, F. A. J., Tam, K. C.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54 (1971) 866.
13. Fishman, M. J.: *Anal. Chem.*, 42 (1970) 1452.
14. Brandenberger, H., Bader, H.: *At. Absorption Newsletter*, 7 (1968) 53.
15. Schaller, K. H., Strasser, P., Woitowitz, R., Zadkowski, D.: *Z. Anal. Chem.*, 256 (1971) 123.
16. Munns, R. K., Holland, D. C.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 54 (1971) 202.
17. Armstrong, F. A. J., Uthe, J. F.: *At. Absorption Newsletter*, 10 (1971) 101.
18. Malaiyandi, M., Barrette, J. P.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 55 (1972) 951.
19. Southworth, B. C., Hodecker, J. H., Fleischer, K. D.: *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1152.
20. Gutenmann, W. H., Lisk, D. J.: *J. Agric. Food Chem.*, 8 (1960) 306.
21. Ulfvarson, U.: *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 2150.
22. Thomas, R. J., Hagstrom, R. A., Kuchar, E. J.: *Anal. Chem.*, 44 (1972) 512.
23. Wenninger, J. A.: *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 48 (1965) 826.
24. Aston, S. R., Riley, J. P.: *Anal. Chim. Acta*, 59 (1972) 349.
25. Anderson, D. H., Evans, J. H., Murphy, J. J., White, W. W.: *Anal. Chem.*, 43 (1971) 1511.
26. Muscat, V. I., Vickers, T. J., Andren, A.: *Anal. Chem.*, 44 (1972) 218.
27. Kalb, G. W.: *At. Absorption Newsletter*, 9 (1970) 84.
28. Stainton, M. P.: *Anal. Chem.*, 43 (1971) 625.
29. Ramirez-Munoz, J.: *The Beckman Flame News*, 4 (1971) 9.
30. Guide for Use of Terms in Reporting Data in Analytical Chemistry: *Anal. Chem.*, 44 (1972) 2420.

Summary

DETERMINATION OF MERCURY BY THE
METHOD OF FLAMELESS ATOMIC ABSORPTION

A modification of the flameless atomic absorption spectrophotometric method for the determination of mercury is described. Mercury compounds were combusted by the oxygen-flask method and the samples containing mercury in trace concentrations were combusted in a quartz tube. Combustion products were absorbed and concentrated in $\text{KMnO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ solution. Mercury

was reduced with stannous chloride and driven by an air current through an absorption tube placed in the light path of an atomic absorption spectrophotometer. Absorbance is linearly proportional to mercury concentration in the range 12.3–1000 ng Hg (combustion by the Schöniger method) and 7.5–500 ng Hg (combustion in the quartz tube). A series of organomercuric standards analysed by this procedure had a standard deviation 3.05%. The described procedure was applied for the determination of mercury in fish, flour, sediments, water, acids and salts.

*Department of Physical Chemistry,
Rudjer Bošković Institute,
Zagreb*

*Received for publication
April 3, 1974*