

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS FAKULTETAS
ANALIZINĖS IR APLINKOS CHEMIJOS KATEDRA



Rūta Černiauskaitė

KALCIO NUSTATYMAS GRYBUOSE LIEPSNOS
ATOMINĖS ABSORBCINĖS SPEKTROMETRIJOS
METODU

Baigiamasis darbas bakalauro laipsniui įgyti

Darbo vadovas: prof. S. Tautkus

VILNIUS, 2016

TURINYS

SANTRUMPOS	3
ĮVADAS.....	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1. Kalcis.....	5
1.1.1. Kalcio cheminės ir fizikinės savybės	5
1.1.2. Kalcio paplitimas ir panaudojimas	6
1.1.3. Kalcio biologinis ir toksinis poveikis	6
1.2. Kalcio nustatymas grybuose AAS metodu.....	7
1.3. Kalcio nustatymas maisto produktų ėminiuose AAS ir alternatyviais metodais	9
1.4. Kalcio nustatymas grybuose kitais alternatyviais metodais	11
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	15
2.1. Darbo metodika	15
2.1.1. Reagentai, tirpalai ir aparatūra	15
2.1.1.1. Reagentai ir tirpalai	15
2.1.1.2. Aparatūra.....	16
2.1.2. Duomenų apdorojimo ir įvertinimo būdai.....	17
2.1.2.1. Tyrimų rezultatų statistinis įvertinimas.....	17
2.1.2.2. Kalibracinės kreivės skaičiavimas.....	18
2.1.2.3. Koreliacijos koeficiento skaičiavimas.....	19
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	20
3.1. Įvairių faktorių įtaka kalcio atominei absorbcijai.....	20
3.1.1. Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo degiojo mišinio sudėties	20
3.1.2. Rūgšties prigimties įtaka kalcio atominei absorbcijai	21
3.1.3. Kalcio tirpalų patvarumas laiko atžvilgiu	22
3.2. Kalibracinės kreivės gavimas.....	22
3.3. Kalcio nustatymas LAAS metodu atrankumo tyrimas	24
3.4 Kalcio nustatymas grybuose LAAS metodu	28
IŠVADOS	30
LITERATŪRA.....	31
SUMMARY	35

SANTRUMPOS

LAAS – liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija;

ICP – OES – induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija;

ICP – MS – induktyviai susietos plazmos masių spektrometrija;

ICP – AES – indukuotos plazmos atominės emisijos spektrometrija;

AAS – atominė absorbcinė spektrometrija;

EDTA – etilendiamintetraacto rūgštis.

IVADAS

Kalcis yra vienas iš žmogaus organizmą sudarančių elementų. Apie 99 % kūno kalcio yra skeleto ir dantų sudėtyje. Skeletas yra kūno struktūrinis pagrindas ir kalcio saugykla. Atsiradus šio elemento deficitui gali būti išskiriamas iš kaulų į kraują ir taip garantuojamas balansas organizme. Apie 1 % kalcio yra kraujotakos sistemoje, tarpląsteliname skystyje, raumenyse ir kituose audiniuose. Kalcis dalyvauja kraujagyslių susitraukime ir išsiplėtime, nervinio impulso perdavime, hormonų išskyrimu, padeda palaikyti teisingą šarmų – rūgščių balansą. Kad organizmas galėtų efektyviai pasiimti ir perdirbti šią mineralinę medžiagą iš maisto produktų, jam būtinai reikia vitamino D. Šis vitaminas žmogaus organizme pasigamina, būnant lauke, kai šviečia saulė, arba valgant, pavyzdžiui, žuvį. Kalcio dažniausiai randama piene ir pieno produktuose, kiaušiniuose, daržovėse, riešutuose ir pupelėse. Grybuose yra ir kalcio, ir vitaminų D, B, B2, C, daug amino rūgščių, mažai riebalų.

Vienas iš svarbiausių kalcio junginių – kalcio fosfatas, nes turi didelę medicininę ir biologinę reikšmę. Žinduoliuose neorganinė dalis kietųjų audinių (kaulų ir dantų) sudaro kalcio fosfatas, daugiausia apatito struktūra. Bet daugumą nepageidaujamų kalkėjimų taip pat sudaro kalcio fosfatas. Pavyzdžiui, aterosklerozę sukelia kraujagyslių nepraeinamumas, kietos sudėties kompozitas iš cholesterolio ir kalcio fosfato. Dantų ėduonis yra sukeliamas kai mažiau tirpus ir sunkus apatitas pakeičiamas į labiau tirpų minkštesnį kalcio vandenilio fosfatą. Kalcio fosfatas plačiai naudojamas medicinoje kaip biologinė medžiaga; juo padengiami klubo sąnario protezai ir dantų pakaitai, siekiant palengvinti kaulų augimą ir padidinti stabilumą [1].

Kalcis svarbus žmogaus organizmui, sumažinti ar padidinti jo kiekiai kenkia sveikatai, todėl jo koncentracija organizme turi būti kontroliuojama kalcio papildais arba maisto produktais. Tam reikalingos patikimos analizės metodikos. Kalcio kiekiui įvairiuose ėminiuose nustatyti dažniausiai taikomas liepsnos atominės absorbcinės spektrometrijos metodas (LAAS).

Darbo tikslas – ištirti ir optimizuoti pagrindines kalcio nustatymo sąlygas ir parengti metodiką kalcio nustatymui grybuose naudojant liepsnos atominės absorbcinės spektrometrijos metodą.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Kalcis

1.1.1. Kalcio cheminės ir fizikinės savybės

Kalcis yra periodinės elementų sistemos II A grupės elementas, priskiriamas šarminių žemių metalų šeimai ir žymimas simboliu Ca. Kalcio eilės numeris 20, atominė masė 40,078(4) g/mol. Šio metalo lydymosi ($t_{lyd} = 842\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir virimo ($t_{vir} = 1494\text{ }^{\circ}\text{C}$) temperatūros. Pagal II A grupės elementus kalcio tankis yra mažiausias $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\rho = 1,55\text{ g/cm}^3$). Junginiuose pastovus oksidacijos laipsnis yra +2. Išorinių elektronų konfigūracija $4s^2$. Kalcis yra šviesiai geltonas, blizgantis, gana minkštas metalas, grynas yra plastiškas, lengvai presuojamas.

Kalcis chemiškai labai aktyvus. Oro deguonis jį lengvai oksiduoja, todėl laikomas hermetiškame inde arba alyvoje. Įkaitintas ore sudega, skleisdamas ryškią oranžiniai raudonos spalvos liepsną, susidaro CaO ir šiek tiek CaO_2 . Kalcis su vandeniu intensyviai reaguoja kambario temperatūroje sudarydamas kietą kalcio hidroksidą. Jis taip pat reaguoja su rūgštimis. Reaguoja su nemetalais, suformuoja, pavyzdžiui, Ca_3N_2 nitridą, taip pat susidaro ir kitokie junginiai halogenidai, hidridas, karbidas, kaitinant kalcį su siera susidaro sulfidas. Su daugeliu metalų (aliuminiu, variu, magniu, ličiu, sidabru, auksu) sudaro metališkuosius junginius. Kalcis tirpsta skystame amoniake.

Metalinį kalcį 1808 metais išskyrė H. Deivis, elektrolizuojant kalcio chlorido tirpalą. Šiuo metu naudojamas ir kitas būdas kalciumi gauti, tai kaitinant CaO ir aliuminį vakuume $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje [2].

Yra žinomi keli stabilūs kalcio izotopai. Didžiausią dalį sudaro ^{40}Ca 96,94 %, daug mažiau ^{44}Ca , ^{42}Ca , ^{43}Ca . ^{45}Ca izotopas yra radioaktyvus, mažiau stabilus ir gana svarbus. Jis naudojamas studijuoti kalcio lokalizaciją ir transportavimą biologinėse sistemose. Šio izotopo pusamžis 8,8 minutės [3].

1.1.2. Kalcio paplitimas ir panaudojimas

Kalcis gamtoje randamas tik mineralų pavidalu. Kalcis yra penktas labiausiai paplitęs elementas žemės plutoje. Didžiausia dalis mineralų yra nuosėdos CaCO_3 , kurios susidarė iš anksčiau gyvavusių jūrinių gyvybių suakmenėjusių liekanų. Nuosėdos sudarytos iš dviejų tipų – kalcito ir aragonito. Būdingiausi mineralai yra kalkakmenis, dolomitas, marmuras, kreida. Dideli klodai CaCO_3 forma susidarė Bahamų salose, Floridoje ir Raudonosios jūros baseine. Koralai, jūros kriauklės, perlai taip pat daugiausiai sudaryti iš CaCO_3 . Kiti svarbūs mineralai yra gipsas ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhidritas (CaSO_4), fluoritas (CaF_2) ir apatitas ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) [2].

Kalcio panaudojimas apima plačią sritį nuo naudojimo kaip minkštasis abrazyvas dantų pastoje, sudedamoji kramtomos gumos, kosmetikos dalis iki metalotermijoje redukuojant metalus (uraną, chromą, vanadį). Su kalciumu iš plieno šalinamas deguonis ir siera, valomi naftos produktai, iš inertinių dujų šalinamos azoto priemaišos, taip pat naudojamas plastikų, dažų, popieriaus gamybai, kaip šveitiklis buitinėse valymo priemonėse, statybose (cemento ir gipso gamyboje). Medicinoje kaip kalcio papildas mityboje ir užpildas kitų tablečių gamyboje. Taip pat naudojama sumažinti dirvožemio ir vandens rūgštingumą. Radioaktyviu ^{45}Ca izotopu tiriama medžiagų apykaita gyvuosiuose organizmuose.

1.1.3. Kalcio biologinis ir toksinis poveikis

Kalcis yra būtinas organizmų gyvybinėms funkcijoms palaikyti. Gyvūnai ir žmonės gauna kalcio su vandeniu ir maistu, o augalai iš dirvožemio. Kalcis yra svarbus, kad augalas užaugtų sveikas. Jis augalams reikalingas stiprinti ląstelių sienelės, ramstiniams audiniams susidaryti, taip pat neutralizuoja šarminių metalų druskas ir organines rūgštis, dėl kalcio trūkumo apmiršta augalų viršūniniai pumpurai ir šaknys, ant jaunų lapų išryškėja tamsūs taškai [4].

Kalcis sudaro apie 2 % žmogaus svorio. 99 % žmogaus kalcio yra dantyse ir kauluose, kita dalis kraujo plazmoje. Ląstelėse esantis beveik visas kalcis yra susijęs su neorganiniais fosfatais, organinėmis rūgštimis, baltymais, fosfolipidais. Kalcis aktyvina fermentus ir sąlygoja ląstelės membranos laidumą. Ca^{2+} jonas skatina širdies darbą, aktyvina kraujo apsauginius baltymus, padeda jam krešėti. Svarbiausia gyvūno skeleto dalis [5].

Kalcis įsiurbiamas plonosiose žarnose, tai skatina tulžies rūgštis. Jo kiekį stuburinių organizmų kraujyje reguliuoja prieskydinės liaukos, skydliaukės hormonai, vitaminas D. Nuo šio vitamino vartojimo priklauso aktyvus kalcio transportavimas. Iš organizmo kalcis šalinamas per

žarnyną. Sutrikus kalcio apykaitai vaikai ir gyvūnų jaunikliai suserga rachitu, suaugę žmonės – osteomaliacija, osteoporoze. Osteoporozė – labiausiai paplitusi skeleto liga, kuriai būdinga struktūriniai kaulinio audinio pakitimai, kaulų masės mažėjimas. Pasireiškia kai kaulai lūžta patyrus nedidelę traumą. Daugelio tyrėjų nuomone būtent kalcis ir jo junginiai svarbūs skeleto mineralizacijai, turi didžiausią įtaką formuojantis kaulo masei. Kiek kalcio bus pasisavinama žarnyne, priklausys nuo jo suvartojimo kiekio. Tyrėjo nuomone, pakankamas kalcio kiekis suaugusiam žmogui per dieną 1000 – 1500 mg. Jo daugiau reikia nėštumo ir žindymo laikotarpiu [6].

Kalcio yra piene bei jo produktuose, mineraliniame vandenyje, jautienoje, riešutuose, rupaus malimo miltuose, slyvose, kopūstuose, kriaušėse. Maisto produktai, kuriuose yra oksalatų (rūgštynės, rabarbarai, špinatai), fosfatų ir fitino (miltai, kruopos), trukdo organizmui pasisavinti kalcį. Riebiosios rūgštys, esančios žarnyne su kalciu sudaro netirpstančius junginius, vadinamus kalcio muilu. Norint sužinoti kalcio muilo reikšmę organizmam ir nustatyti kalcio absorbcijos slopinimą yra atliekami eksperimentai su žiurkėmis. Rezultatai rodo, kad susiformavęs kalcio muilas sumažina kalcio absorbciją [7].

Per didelis kalcio vartojimas gali sukelti hiperkalcemiją. Simptomai pykinimas, vėmimas, pilvo skausmai, vidurių užkietėjimas, inkstų nepakankamumas, pablogėja geležies ir kitų mineralų rezorbcija organizme, tai galima paaiškinti kalcio apsinuodijimo sindromu [8].

1.2. Kalcio nustatymas grybuose AAS metodu

Grybai minta heterotrofiniu būdu – gatavomis organinėmis ir mineralinėmis medžiagomis iš augimo aplinkos. Atliekant jų tyrimus, sužinomi ekologiniai faktoriai. Elementai kaip švinas, kadmis, nikelis pasirinkti nustatyti aplinkos užterštumą. Esminiai metalai, tokie kaip geležis, varis, kalcis vaidina svarbų vaidmenį biologinėse sistemose. Kai kurie grybai auginami laboratorijose, kur tiriamos grybų biologinės, fiziologinės bei gydomosios savybės, nustatomi valgomieji, nuodingieji grybai.

Grybai yra svarbūs ekosistemai, nes jie gali suirti į substratą, todėl naudojami žemės ūkio gamybos atliekų irimui. Pats grybas yra vertinamas ne tik dėl tekstūros ir skonio, bet ir dėl cheminių ir vaistinių savybių. Pripažinti kaip gydomieji maisto produktai, naudojami užkirsti kelią ligoms tokioms kaip hipertenzija, hipercholesterolemija ir vėžio. Šios funkcinės savybės yra daugiausiai dėl cheminės sudėties.

Indijoje atlikus dentūnis genties (*Lentinus cladopus*, *Lentinula edodes*), kreivabudės genties (*Pleurotus florida*, *Pleurotus djamor*) grybų tyrimus atominės absorbcinės spektrometrijos metodu buvo nustatinėjami metalai, tarp jų ir kalcis. Vienas gramas sauso bandinio deginamas krosnyje 5 – 6 val. 450 °C temperatūroje. Gauti pelenai ištirpinami 2 ml koncentruotos HNO₃. Filtruojama, skiedžiama su tris kartus distiliuotu vandeniu 50 ml kolboje. Atlikta analizė parodė, kad kalcis vienas iš pagrindinių elementų, nes turi didelę koncentraciją grybuose nuo 8,27 mg/100g iki 174,9 mg/100g [9].

Straipsnyje [10] aprašytas metodas ieškant vienuolikos elementų šešiose skirtingose grybų rūšyse. Mėginiai buvo imami iš vakarų Gataus, Shimogos regiono miškų. Grybai paruošiami analizei: pirmiausiai sudeginami iki pelenų, paskui veikiami rūgščių mišiniu (HCl, HNO₃, HClO₄). 1 ml mineralizuotos medžiagos skiedžiamas 50 ml kolboje su distiliuotu vandeniu iki žymos. Matuojama kalcio atominė absorbcija 422,7 nm bangos ilgyje. Lentelėje 1 nurodyta kalcio koncentracija skirtingose grybų rūšyse. Koncentracijos skiriasi, nes įvairios grybų rūšys, augimo vietos, skiriasi dirvožemis, ekosistema.

1 lentelė

Kalcio pasiskirstymas grybų rūšyse

Grybo rūšis	Koncentracija mg/kg
Gentis žagarūnas (<i>Clavaria rosea</i>)	1,4
Gentis blizgutis (<i>Ganoderma sinense</i>)	0,36
Plokščiasis blizgutis (<i>Ganoderma applanatum</i>)	0,27
Didysis žvaigždulis (<i>Gaeastrum triplex</i>)	1,3
Gentis guotenė (<i>Hygrocybe parvula</i>)	0,2
Gentis ankštenė (<i>Scleroderma bermudense</i>)	0,22

Grybų mėginiai surinkti Erzurumo provincijoje, Turkijoje, kalcis juose nustatomas tuo pačiu spektrometrijos metodu. Nustatytas kalcio kiekio intervalas 0,17 – 8,80 mg/g [11].

Literatūroje [12] aprašytas kalcio nustatymas 10 skirtingų grybų rūšių iš Sinopo, Turkijos. Išdžiovintas 0,5 g mėginys skaidomas 5 ml HNO₃ (65 %) ir 2 ml H₂O₂ (30 %), veikiama mikrobangomis 17 min, praskiedžiama 25 ml dejonizuotu vandeniu. Kalcis nustatomas tuo pačiu metodu, naudojant liepsnos skaidymą. Jam nustatyti naudojamas bangos ilgis 393,4 nm. Šio elemento randama intervale 69,51 – 99,93 µg/g.

Straipsnyje [13] aprašytas kalcio nustatymas grybuose rinktuose Enugu srityje, Nigerijoje. 2 g kiekvieno mėginio buvo deginami tiglyje, 550 °C mufelinėje krosnyje. Gauti pelenai tirpinami 5 ml HNO₃/HCl/H₂O (1:2:3) ir švelniai šildoma ant plytelės, kol dings rudos dujos. Užpilama 5 ml dejonizuotu vandeniu ir šildoma, kol bus bespalvis tirpalas. Kalcio vidutinė koncentracija grybuose 4,78 ± 0,3 mg/100g.

Mėginiai – keturių rūšių grybai iš Shivamoga vietovės, miškų ir kalvų. Paimamas vienas mililitras suskaidyto grybo ir skiedžiama kolboje distiliuotu vandeniu iki 50 ml žymos. Kalcio absorbcija matuojama 422,7 nm bangos ilgyje. Koncentracijos *M. xanthopus* $0,18 \pm 0,01$ %, *P. arrhizus* $0,20 \pm 0,07$ %, *Ph. linteus* $0,38 \pm 0,02$ %, *Ph. wahlbergii* $0,29 \pm 0,08$ % [14].

[15] Straipsnyje analizuojamos keturios grybų rūšys iš Akoko žemių Ondoje, Nigerijoje. Daugiausiai kalcio randama 216 g/kg *T. mammiformis*, 31 g/kg tikroji ūmėdė (*R. Vesca*).

Tiriama dešimt laukinių grybų rūšių iš Sabaho vietovės. Kiekvieno mėginio 2 g džiovinami, malami, užpilama 10 ml HNO_3 ir 3 ml 60 % HClO_4 , laikoma per naktį. Filtruojama per celiuliozės filtrinį popierių. Pridedama 10 ml 5 % lantano chlorido. Matuojant kalcio koncentraciją atominės absorbcijos spektrometru, naudojama oro – acetileno dujos. Didžiausios kalcio koncentracijos grybuose gentis kempė (*Trametes sp*) $1308,77 \pm 196,31$ mg/kg ir gentis kreivabudė (*Pleurotus sp*) $1691,90 \pm 135,74$ mg/kg [16].

Straipsnyje [17] aprašytas tyrimas metalams, mineralinėms ir maistinėms medžiagoms nustatyti grybo dvisporis pievagrybis (*Agaricus bisporus*) kepurėje ir kote. Kalcio koncentracija kepurėje $1,472 \pm 0,13$ g/kg, kote $2,592 \pm 0,23$ g/kg.

Tiriamas elementų kiekis grybo dalyse. Kalcio nustatymui naudojamas bangos ilgis 422,7 nm, acetileno – oro dujos. Kalcio koncentracija karališkasis trimitas (*Pleurotus eryngii*) grybo kepurėje $60,1 \pm 1,4$ g/kg, žalsvasis baltikas (*Tricholoma equestre*) $22,0 \pm 2,2$ g/kg, atitinkamai kote $35,5 \pm 1,0$ g/kg, $54 \pm 3,0$ g/kg, grybo kempinės plokštelėse $4,42 \pm 0,24$ g/kg, $24,6 \pm 2,0$ g/kg [18].

Visuose minėtuose literatūros šaltiniuose prieš atliekant atominės absorbcinės spektrometrijos metodo analizę, mėginys suardomas jį mineralizuojant. AAS metodas yra greitas, patogus, patikimas, tikslus. Kalciui nustatyti dažniausiai naudojamas bangos ilgis 422,7 nm.

1.3. Kalcio nustatymas maisto produktų ėminiuose AAS ir alternatyviais metodais

Atliekant elementų analizę naudojamas atominės spektroskopijos metodas, nes yra pasiekiami geriausi rezultatai per trumpą laiką su mažu užterštumu ir reagentų suvartojimu. Įvairūs spektroskopijos metodai, tokie kaip liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija, induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrija (ICP – OES) ar induktyviai susietos plazmos masių spektrometrija (ICP – MS), naudojama daug metų nustatyti elementus, nes jie atitiko poreikius reikalingus analizėms. Norint sužinoti įvairių medžiagų sudėtį vienintelis būdas elementų

matavimas. Šie metodai suteikia galimybę atlikti patikimus ir tikslius elementų nustatymus. Straipsnyje [19] pateikiamas tikslus, aiškus, paprastas mėginio paruošimas elemento analizei.

Kalcis nustatomas titrimetrijos metodu devyniuose maisto mėginiuose iš šešių skirtingų miestų, šiaurės Nigerijoje. Medžiagos suskaidomos koncentruotos azoto rūgštis, sieros rūgštis, vandenilio peroksido mišiniu. Paimama 25 ml kiekvieno suskaidyto mėginio ir lašinama 1 mol/l NaOH tirpalo, kol pH bus 12 – 13. Įlašinama mėlynojo solochromo indikatorius ir titruojama 0,01 mol/l EDTA, kol tirpalas bus mėlynas. Nustatoma kalcio masė mg standartinėje kreivėje. Didžiausia koncentracija melione 220 mg/100g, baltose pupelėse 152 mg/100g, kukurūzuose 49 mg/100g, ryžiuose 35mg/100g [20].

Liepsnos atominė absorbcinė spektrometrija plačiai naudojama šiandien metalų analizei įvairiuose maisto produktuose. Straipsnyje [21] išsamiai aprašyta mėsos, žuvies, pieno produktų, žolelių, prieskonių, kai kurių vaisių ir daržovių analizė, nustatant elementų koncentracijas. Kalcio labai daug randama jūros dumbliuose 510,2 mg/100g, kardamone 1769,7 mg/100g, kopūste 20160 mg/kg.

Atliktas įvairių rūšių medaus surinkto Kanarų salose mineralinės sudėties tyrimas atominės absorbcijos spektrometru. Pasverama 5 g medaus, kaitinama naudojant temperatūros programavimą, temperatūra įvairiai keliama iki 500 °C. Gauti pelenai tirpinami 3 ml koncentruotoje azoto rūgštyje. Atskiedžiama 25 ml kolboje dejonizuotu vandeniu iki žymos. Ištirta 116 mėginių, kuriuose buvo 10 metalų. Meduje didžiausia kalcio koncentracija 193 mg/kg [22].

Straipsnyje [23] aprašytas kalcio nustatymas piene ir jo produktuose AAS metodu. Organinės medžiagos suskaidomos sausai deginant 550 °C arba veikiama mikrobangomis ir gauti pelenai turintys kalcio ištirpinami azoto rūgštis tirpale. Sudeginant mikrobangomis galima pridėti HNO₃ reagento ir palaikyti nedidelę mikrobangų galią 30 W, pridedant H₂O₂ galia padidinama iki 60 W. Skysti mėginiai mineralizuojami šlapiai, tiesiog praskiedžiant azoto rūgštimi. Bandymų ir kalibravimo tirpalai suskaidomi su oro – acetileno liepsna atominės absorbcijos spektrometru, absorbcija matuojama 422,7 nm bangos ilgyje. Lieso pieno milteliuose kalcio koncentracijos vidurkis 12,9 g/kg, sušaldytame džiovintame sūryje 11,7 g/kg, lydytame sūryje 2,73 g/kg, nenugriebto pieno milteliuose 9,49 g/kg.

Atlikti tyrimai Nigerijoje, Ojo upėje gyvenantiems krabams, kad nustatyti kalcio, geležies, cinko kiekius juose. Mėginiai buvo suskirstomi į tris dalis: kojas, krūtinės ląstą, pilvą ir veikiami HNO₃/HCl mišiniu. Kalcio koncentracija šiose dalyse svyruoja intervale 850 – 900 µg/g. Metalų kiekis matuojamas naudojant atominę absorbcinę spektrometriją [24].

Liepsnos oro – butano fotometriniu metodu nustatomi kalcis, natris, kalis fermentuoto pieno produktuose, siekiant atlikti efektyviai, greitai, paprastai, pigiai metalo kiekio analizę. Kalcio koncentracijos intervalas pieno produktuose 1102,32 – 1524,20 mg/l [25].

Straipsnyje [26] aprašytas kefyro tyrimas induktyviai susietos plazmos optiniu emisiniu spektrometrijos metodu, nustatoma 20 elementų, tarp jų ir kalcis. Pasveriami 3 g mėginio ir kaitinama krosnyje 550 °C temperatūroje 6 val., pridedama 1 ml 25 % HNO₃ tirpalo. Mišinys skiedžiamas 250 ml kolboje dejonizuotu vandeniu. Absorbicija matuojama 393,366 nm. Vidutinė kalcio koncentracija $1,28 \pm 0,11$ g/kg.

Nustatomas kalcis, kalis, geležis, bromas kivio vaisiuje Rentgeno spindulių fluorescencinės spektrometrijos metodu. Mėginiai perkami vaisių parduotuvėse, Piracikaboje. 500 mg suskaidyto mėginio veikiam 6 ml 65 % HNO₃, dedama H₂O₂ kol tirpalas taps bespalvis ir pridedama 10 ml dejonizuoto vandens. Kalcio koncentracija 80 ± 30 mg/100g [27].

Apžvelgus literatūrą matome, kad kalcis nustatomas maisto produktuose ne tik AAS metodu. Prieš atliekant analizę maisto produktas mineralizuojamas šlapiu, sausu būdu arba suskaidomas mikrobangomis.

1.4. Kalcio nustatymas grybuose kitais alternatyviais metodais

Literatūroje [28] rekomenduojama nustatant kalcį grybuose vietoje AAS metodo, naudoti liepsnos fotometrinį metodą. Kultivuojami grybai turi maždaug 120 mg kalcio 100 g sausos masės. Atliekant analizę apie 1 gramą sauso grybo kaitinama mufelinėje krosnyje 6 valandas 500 °C temperatūroje. Po to į susidariusius pelenus lašinama 10 lašų vandens ir pridedama 3 – 4 ml HNO₃. Vėl kaitinama 4 – 5 valandas 500 °C. Atvėsusius pelenus tirpinama 10 ml HCl, skiedžiama distiliuotu vandeniu 50 ml kolboje. Į 25 ml kolbą pridedama 5 ml mėginio tirpalo, lantano tirpalo, kuris sumažina fosfato trukdžius, ir skiedžiama iki žymos. Naudojama oro – acetileno liepsna. Signalas matuojamas 422,7 nm bangos ilgyje.

Dvylika grybų mėginių surinkta iš įvairių pietinės Nigerijos vietų. Nigerijoje valgomieji grybai yra naudojami medicinos tikslais ir kaip maistas. Kalcis ir kiti metalai grybuose nustatomi liepsnos fotometrijos metodu. Kalcis gausiausias elementas grybuose gentis žiūritis (*T. globulus*) 5,7 mg/100g, didysis kukurdvelkis (*L. giganteum*) 4,9 mg/100g, *T. microcarpus* 3,9 mg/100 g grybuose [29].

Trisdešimt aštuoni elementai įskaitant ir kalcį buvo nustatinėjami indukuotos plazmos atominės emisijos spektrometrijos (ICP – AES) metodu šiaurinėje Lenkijoje augančiuose laukiniuose valgomuose grybuose. Nuvalius žemes nuo grybų, jie džiovinami 48 val. 40 °C temperatūroje, susmulkinami grūstuve. Mėginiai veikiami su koncentruota HNO₃ rūgštimi, paskui suardomi

mikrobanginėje krosnyje uždarytuose politetrafluoretilininiuose induose, praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu. Didžiausia kalcio koncentracija grybuose paprastasis trimitėlis (*Craterellus comucopioides*) $560 \pm 69 \mu\text{g/g}$, auksinė voveraitė (*Cantharellus cibarius*) $340 \pm 130 \mu\text{g/g}$, geltonasis kazlėkas (*Suillus variegatus*) $98 \pm 24 \mu\text{g/g}$ [30].

Grybai gali kaupti daug kartų didesnę kiekį maistinių ir toksinių elementų nei augalai, todėl svarbu žinoti koncentracijų lygius ir pokyčius. Tiriami valgomieji grybai iš Centrinės ir Rytinės Europos teritorijos. Vienuolika biologiškai svarbių ir penki toksiniai elementai nustatomi dvidešimt trejose skirtingose grybų rūšyse. 1 g išdžiūvusio mėginio mineralizuojamas 6 ml 65 % HNO_3 ir 1 ml 30 % H_2O_2 . Mėginiai suardomi mikrobangomis vykdant programavimą iš trijų etapų: pirma galia 600 W, laikas 3 min., temperatūra 100 °C, antra pakeliama tik temperatūra iki 120 °C, paskui galia 1200 W, laikas 8 min., 200 °C. Galiausiai mėginys filtruojamas ir skiedžiamas distiliuotu vandeniu 100 ml kolboje. Kalcio koncentracija nustatoma atominės emisinės spektrometrijos metodu. Jo koncentracijos intervalas 3,98 – 376,55 mg/kg [31].

Remiantis prieš tai minėtu metodu nustatomi metalai grybuose. Kiekvienas grybo mėginys skaidomas mišiniu $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$ (10:1:1) ir šildomas 100 °C temperatūroje apie 10 – 15 minučių. Skiedžiama 50 ml kolboje dejonizuotu vandeniu, filtruojama. Kalcio koncentracija grybuose gentis kreivabudė (*P. ostreatus*) $1,2 \pm 0,1 \text{ g/kg}$, (*P. sajor-caju*) $0,3 \pm 0,1 \text{ g/kg}$, dvisporis pievagrybis (*A. bisporus*) $0,2 \pm 0,1 \text{ g/kg}$ [32].

Tyrimo tikslas įvertinti Abakaliki srityje, Nigerijoje augančių grybų mitybos ypatybes, nustatyti mineralinę sudėtį. Taip pat sužinoti apie grybų rūšis, turtingas žmogaus organizmui reikalingais elementais, apie rizikingus valgyti grybus dėl didelio kiekio toksinių elementų. Kalcis nustatomas naudojant EDTA kompleksometrinį titravimo metodą, kuris parodė, kad grybai yra geras šaltinis svarbių mineralinių elementų, kalcio koncentracija intervale 4,01 – 52,10 mg/100g [33].

Atlikti dviejų iš centrinės Malavi vietovės valgomųjų grybų auksinė voveraitė (*Cantharellus cibarius*), papėdgrybis (*Termitomyces letestui*) ir dviejų kultivuojamų grybų dvisporis pievagrybis (*Agaricus bisporus*) ir gentis kreivabudė (*Pleurotus Florida*) maistingų ir mineralinių medžiagų matavimai. 2,5 g sauso mėginio veikiama 25 ml HNO_3 rūgštimi, šildoma 40 min., po to pridedama 10 ml HCl rūgšties ir vėl šildoma, kol pasirodys balti dūmai. Skiedžiama 250 ml matavimo kolboje. Paimama 5 ml tirpalo ir skiedžiama 100 ml distiliuotu vandeniu, pridedama 15 ml buferinio tirpalo. Sumaišoma ir titruojama EDTA, naudojant eriochromo juodąjį T indikatorį, kol tirpalas virsta iš raudonos į aiškiai mėlyną. Tose vietovėse augančiuose grybuose *C. Cibarius* ir *Termitomyces letestui* randama didžiausia kalcio koncentracija atitinkamai 6,1 ir 5,6 mg/100 g, užaugintuose grybuose *A. bisporus* ir *P. florida* 2,2 ir 2,8 mg/100 g. Nors skiriasi grybų rūšys, matome, kad kalcio koncentracijos natūraliai augančiuose grybuose yra didesnės [34].

Grybas skėtinė žvynabudė (*Macrolepiota procera*) surinktas iš skirtingų Lenkijos vietų ir jame nustatomas įvairių elementų kiekis, tarp kurių ir kalcis, indukuotos plazmos optinės emisinės spektrometrijos metodu. Išdžiovintas 5 g mėginys veikiamas 20 ml 20 % HNO_3 , po 24 val. filtruojama, skiedžiama 50 ml dejonizuotu vandeniu. Grybo kepurėje kalcio randama intervale 54 – 230 $\mu\text{g/g}$, kote 70 – 860 $\mu\text{g/g}$ [35].

Tuo pačiu induktyviai susietos plazmos optinės emisijos spektrometrijos metodu nustatomas kalcio, arseno, kadmio, švino kiekis grybuose. Atliekant analizę mėginys veikiamas 5 ml HNO_3 ir 0,4 ml HF, mišinys paliekamas 12 val. kambario temperatūroje. Paskui pridedama 2 ml H_2O_2 , atliekamas mikrobangų deginimas. Nustatomas kalcis bangos ilgyje 317,933 ir 396,847 nm. Kalcio koncentracija $1,444 \pm 0,099 \text{ mg/g}$ [36].

Literatūroje [37] kalcis nustatomas indukuotos plazmos masės spektrometrijos metodu dvylikoje grybų rūšių, surinktų iš įvairių Suomijos vietovių. Tyrimo tikslas nustatyti elementų kiekį valgomuose grybuose, kad žmonės galėtų pasirinkti kuriuos grybus vartoti. 50 – 100 mg homogenizuotas mėginys veikiamas 5 ml 65 % HNO_3 , deginama mikrobangomis. Mišinys skiedžiamas 25 ml dejonizuotu vandeniu. Nustatant kalcį tikslumas tarp matavimų yra 13,6 %. Aukščiausia kalcio koncentracija grybuose auksinė voveraitė (*Cantharellus cibarius*) 529 mg/kg ir paprastasis trimitėlis (*Craterellus cornucopioides*) 492 mg/kg. Tuo tarpu kitų rūšių grybų kalcio koncentracija patenka į intervalą 83 – 275 mg/kg.

Iš šiaurės Portugalijos regioninių miškų surenkami septynių skirtingų rūšių grybų mėginiai, kad ištirti žmonių veiklos pasekmes aplinkai: pesticidų bei trąšų naudojimo vynuogynuose, medicininių atliekų sudeginimo, transporto eismo. Įvairūs metalų elementai nustatomi Rentgeno spindulių fluorescencinės spektrometrijos metodu. Šis metodas nereikalauja kalcio pervedimo į tirpalą. Išdžiovinti grybai susmulkinami ir suspaudžiami į 2 cm skersmens tabletes be cheminio apdorojimo. Standartinio nuokrypio vertė beveik visų tirtų elementų mažiau nei 5 %. Matavimo rezultatai parodė, kad kalcio koncentracija nėra didesnė prie intensyvaus transporto eismo, prie medicininių atliekų sudeginimo. Skirtingo augimo vynuogynuose (2,4,12 metų) surinktuose grybuose kalcio koncentracija mažai kuo skiriasi. Iš įvairių vietų paimtų grybų didžiausios kalcio koncentracijos gentis voveraitė (*Cantharellus edulis*) $453 \pm 49 \mu\text{g/g}$, (*Cantharellus tubalformis*) $412 \pm 49 \mu\text{g/g}$, žalsvasis baltikas (*Tricholoma equestre*) $350 \pm 145 \mu\text{g/g}$ [38].

Remiantis prieš tai minėtu metodu tiriami penki grybai gentis kempinė *Phellinus* iš šiaurės rytų Tailando. Išdžiovinti mėginiai, sudeginami iki pelenų naudojant deginimo programavimą. Kalcio kiekis nustatomas kaip CaO, didžiausia koncentracija grybuose kietoji kempinė (*Phellinus igniarius*) 0,960 %, tamsiarudė kempinė (*Phellinus nigrolimitatus*) 0,788 %, *Phellinus conchatus* 0,702 %. Tyrimo rezultatai rodo, kad *Phellinus* grybai yra geras mineralinių medžiagų šaltinis.

Ypač, *Phellinus* grybai naudojami kaip tradicinė medicina rytietiškosiose šalyse dėl skrandžio skausmo, uždegimų, kelio artrito, virškinimo sutrikimo gydymui [39].

Apžvelgus literatūrą matome, kad kalcis grybuose gali būti nustatomas įvairiais metodais. Dažniausiai mėginys suardomas mineralizacijos būdu, bet kai kuriais atvejais mėginio suardymas nereikalingas.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Darbo metodika

2.1.1. Reagentai, tirpalai ir aparatūra

2.1.1.1. Reagentai ir tirpalai

Tirpalų ruošimui naudojami „ypatingai grynas“, „švarus analizei“, „chemiškai švarus“ klasifikacijos reagentai:

Druskos rūgštis: koncentruota, praskiesta (1:1) ir 2 mol/l

Sieros rūgštis: koncentruota ir 2 mol/l

Azoto rūgštis: koncentruota, praskiesta (1:1) ir 2 mol/l

Karališka degtinė: koncentruotos azoto rūgšties ir druskos rūgšties mišinys (3:1)

Bidistiliuotas vanduo

Etaloninio kalcio tirpalo ruošimas: 1,3992 g CaO ištirpinama 10 ml praskiestoje HCl rūgštyje (1:1). Kaitinama kol bus skaidrus tirpalas. Paskui praskiedžiama matavimo kolboje su bidistiliuotu vandeniu iki 1000 ml žymos. Šio tirpalo viename mililitre yra 1 mg (1000 µg) kalcio.

Etaloninio darbinio kalcio tirpalo I ruošimas: 10 ml etaloninio kalcio tirpalo (1 mg/ml) praskiedžiama matavimo kolbutėje bidistiliuotu vandeniu iki 100 ml. Šio tirpalo viename mililitre yra 0,1 mg (100 µg) kalcio.

Etaloninio darbinio kalcio tirpalo II ruošimas: 1 ml etaloninio kalcio tirpalo (1 mg/ml) praskiedžiama matavimo kolbutėje bidistiliuotu vandeniu iki 100 ml. Šio tirpalo viename mililitre yra 0,01 mg (10 µg) kalcio.

Priemaišinių metalų (Na, K, Sr, Mg, Ba, Ni, Fe, Zn, Al, Mn, Pb, Cu, Bi, Co, Cd, Cr) tirpalų ruošimas: tirpalams ruošti naudojami svėriniai, kuriuose yra 1 g metalo.

Metalinio Mn, Fe, Co, Cu, Cd, Pb svėriniai kaitinant juos ištirpinami 10 ml praskiestoje azoto rūgštyje (1:1).

Mg, ZnO svėriniai ištirpinami 10 ml praskiestoje druskos rūgštyje (1:1).

Fe, Bi ir Ni₂O₃ svėriniai kaitinant ištirpinami 10 ml koncentruotų druskos rūgšties ir azoto rūgšties mišinyje (3:1).

NaCl, KCl, BaCl₂ · 2 H₂O, Al(NO₃)₃ · 9 H₂O, Sr(NO₃), K₂Cr₂O₇ svėriniai, kuriuose yra 1 g metalo, ištirpinami nedideliame bidistiliuoto vandens tūryje ir matavimo kolbutėse praskiedžiami iki 50 ml.

Visų gautų tirpalų 1 ml yra $2,0 \cdot 10^4$ µg metalo.

Visi tirpalai, kurie gaunami tirpinant metalus druskos, azoto rūgštyse nugarinami iki minimalaus tūrio ir tik tuomet praskiedžiama iki 50 ml bidistiliuotu vandeniu, išskyrus bismuto tirpalą, kuris skiedžiamas 2 mol/l druskos rūgštimi iki 50 ml žymos.

2.1.1.2. Aparatūra

- Atominis absorbcinis spektrofotometras (japonų firma „HITACHI“, modelis 170 - 50)
- Analizinės svarstyklės Ohaus (Šveicarija)
- Elektrinė plytelė (Vokietija)
- Džiovinimo krosnis SNOL-3.5 (Lietuva)
- Deginimo krosnis SNOL-8.2/1100 (Lietuva)

2.1.2. Duomenų apdorojimo ir įvertinimo būdai

2.1.2.1. Tyrimų rezultatų statistinis įvertinimas

Tyrimų rezultatų apdorojimui ir tikslumui įvertinti naudojama matematinė statistika. Atskiro matavimo rezultatas – tai atsitiktinis dydis. Gavus keletą nustatomo parametro reikšmių, rezultatų aritmetinis vidurkis skaičiuojamas pagal lygtį:

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

Formulėje pateiktos reikšmės:

$\bar{x}$ – matavimo rezultatų aritmetinis vidurkis;

n – matavimų skaičius;

x_i – pavienio matavimo rezultatas.

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (2)$$

d_i – absoliutinė paklaida, t.y. atskiro matavimo nukrypimas nuo aritmetinio vidurkio.

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

S^2 – dispersija, tai statistinė imties charakteristika, atspindinti atsitiktinio dydžio nukrypimą nuo aritmetinio vidurkio. Kuo ji didesnė, tuo mažesnis matavimų tikslumas. Dispersija charakterizuoja sklaidą kvadratiniais vienetais. Norint, kad sklaida būtų charakterizuojama tokiais pat vienetais kaip ir matuojamas atsitiktinis dydis, naudojama kita charakteristika – standartinis nuokrypis:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4)$$

Standartinio nuokrypio dimensija yra lygi atsitiktinio dydžio dimensijai. Dėl šios priežasties šis dydis labiau tinkamas naudoti praktikoje negu dispersija.

Žinant S ir $\bar{x}$ galime apskaičiuoti kitą parametą:

$$S_r = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (5)$$

Standartinio nuokrypio ir matavimų rezultatų aritmetinio vidurkio santykis vadinamas santykinu standartiniu nuokrypiu S_r .

2.1.2.2. Kalibracinės kreivės skaičiavimas

Kalibracinės kreivės lygčiai apskaičiuoti panaudojamas mažiausių kvadratų metodas. Skaičiavimui imama n porų atominės absorbcijos y ir koncentracijos x atitinkamų reikšmių $\{(x_1, y_1), (x_2, y_2), \dots, (x_n, y_n)\}$.

Tiesinė priklausomybė, susiejanti absorbciją y su koncentracija x , išreiškiama lygtimi:

$$y = a + bx \quad (6)$$

Kiekvienas kalibracinės kreivės taškas skaičiuojamas pagal kelis rezultatus. Gauti duomenys išreiškiami lygčių sistema:

$$y_1 = a + bx_1$$

$$y_2 = a + bx_2$$

.....

$$y_i = a + bx_i$$

.....

$$y_n = a + bx_n$$

x_i – nustatomos medžiagos koncentracija;

y_i – tirpalo, kurio koncentracija x_i , absorbcija;

a ir b – dydžiai apskaičiuojami formulėmis, gautomis mažiausių kvadratų metodu:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i y_i \cdot \sum_{i=1}^n x_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (7)$$

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} \quad (8)$$

Iš gautų a ir b reikšmių kiekvienai koncentracijai x_i buvo surandamas optinis tankis y_i .

2.1.2.3. Koreliacijos koeficiento skaičiavimas

Koreliacija yra statistinis ryšys tarp kintamųjų. Vieno iš šių kintamųjų pokytis sukelia kito kintamojo pokytį. Koreliacijos koeficientas – tai dviejų dydžių tarpusavio priklausomybės statistinis įvertinimas [40]. Kuo koreliacijos koeficiento įverčio r reikšmė arčiau ± 1 , tuo tiesesnė priklausomybė tarp kintamųjų yra stipresnė. Koreliacijos koeficiento įvertis randamas:

$$r = \frac{\sum_i \{(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})\}}{\{[\sum_i (x_i - \bar{x})^2][\sum_i (y_i - \bar{y})^2]\}^{1/2}} \quad (9)$$

Čia $\bar{x}$ ir $\bar{y}$ atitinkamai yra stebėjimų x ir y vidurkiai.

Koreliacijos koeficientas turi šias savybes:

- koreliacijos koeficientas visada yra skaičius iš intervalo nuo -1 iki 1;
- kai $r = 1$, tai visi taškai (x_i, y_i) yra tiesėje, kurios krypties koeficientas yra teigiamas;
- kai $r = -1$, tai visi taškai (x_i, y_i) yra tiesėje, kurios krypties koeficientas yra neigiamas;
- kai $r = 0$, kintamieji yra tiesiškai nepriklausomi.

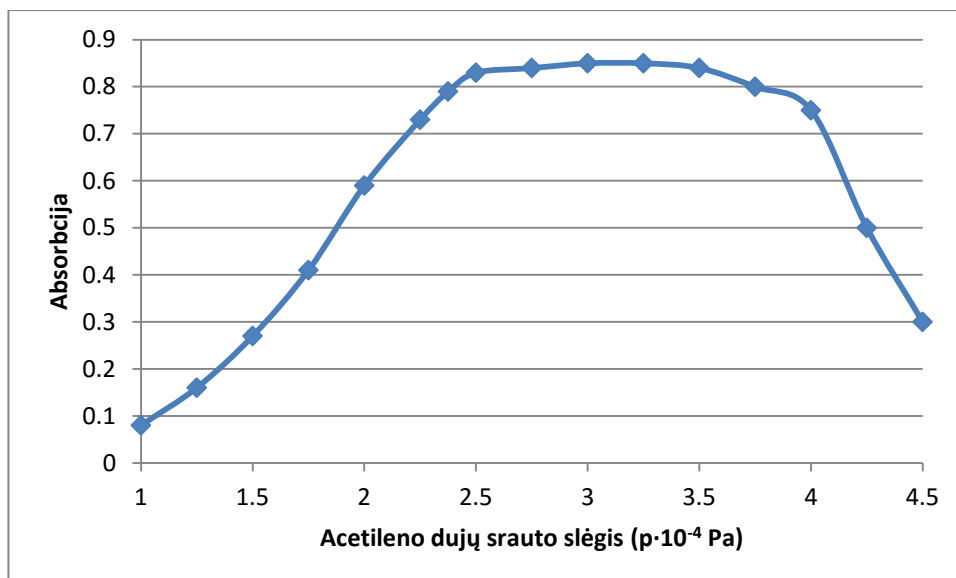
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Įvairių faktorių įtaka kalcio atominei absorbcijai

3.1.1. Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo degiojo mišinio sudėties

Metallų atominė absorbcija priklauso nuo atomizacijai naudojamo degiojo mišinio sudėties. Tiriama atominės absorbcijos priklausomybė nuo acetileno dujų slėgio (kai oro slėgis pastovus) ir priklausomybė nuo oro slėgio (kai acetileno slėgis pastovus). Į 100 ml matavimo kolbą pilama 2 ml darbinio etaloninio kalcio tirpalo I ($c_{Ca} = 100 \mu\text{g/ml}$), 2 ml 2 mol/l HCl ir praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Kalcio koncentracija 2 $\mu\text{g/ml}$.

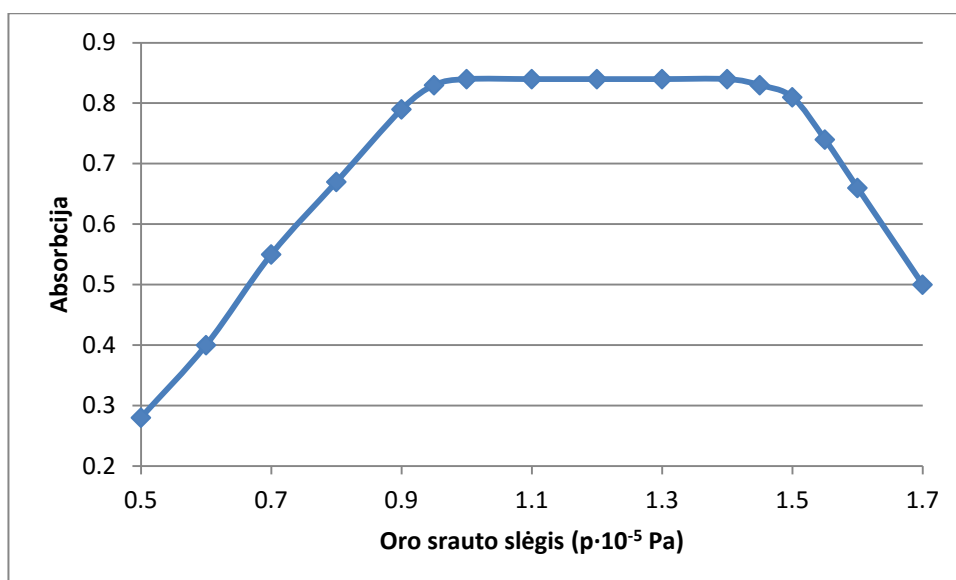
Oro slėgis palaikomas pastovus ($1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$), o acetileno dujų slėgis keičiamas. Išmatavus šio tirpalo absorbciją, brėžiama kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo acetileno dujų srauto slėgio.



1 pav. Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo acetileno dujų srauto slėgio ($p_{\text{oro}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$, $c_{Ca} = 2,0 \mu\text{g/ml}$, $c_{HCl} = 0,04 \text{ mol/l}$)

Iš 1 paveikslėlio matyti, kad kalcio atominė absorbcija tampa pastovi, kai acetileno dujų slėgis yra nuo $2,5 \cdot 10^4$ iki $3,5 \cdot 10^4 \text{ Pa}$. Pasirinktas optimalus acetileno dujų slėgis yra $2,75 \cdot 10^4 \text{ Pa}$.

Tiriant oro srauto slėgio įtaką kalcio atominei absorbcijai, taip pat buvo pasigaminamas 2 $\mu\text{g/ml}$ kalcio tirpalas. Acetileno dujų srauto slėgis palaikomas pastovus $2,75 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, o oro srauto slėgis keičiamas nuo $0,5 \cdot 10^5$ iki $1,7 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Iš 2 paveikslėlio matyti, kad kalcio atominė absorbcija tampa pastovi, kai oro slėgis nuo $0,95 \cdot 10^5$ iki $1,45 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Parinktas optimalus oro srauto slėgis yra $1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.



2 pav. Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo oro srauto slėgio ($p_{\text{acetilenas}} = 2,75 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, $c_{\text{Ca}} = 2,0 \text{ } \mu\text{g/ml}$, $c_{\text{HCl}} = 0,04 \text{ mol/l}$)

3.1.2. Rūgšties prigimties įtaka kalcio atominei absorbcijai

Atliekant rūgšties prigimties kalcio atominei absorbcijai įtakos tyrimą naudojamos vienodos koncentracijos (2 mol/l) HCl, HNO₃, H₂SO₄. Į keturias 100 ml matavimo kolbutes pilama po 2 ml darbinio etaloninio kalcio tirpalo I (100 $\mu\text{g/ml}$), į tris iš jų dar pilama po 2 ml rūgšties. Į vieną kolbutę pilama druskos rūgšties, į antrą – azoto rūgšties, o į trečią – sieros rūgšties. Visų kolbučių turinys praskiedžiamas bidistiliuotu vandeniu iki žymos, gaunami 2 $\mu\text{g/ml}$ koncentracijos kalcio tirpalai. Matuojama šių tirpalų atominė absorbcija. Matavimų rezultatai parodė, kad rūgšties prigimtis neturi įtakos kalcio atominei absorbcijai.

3.1.3. Kalcio tirpalų patvarumas laiko atžvilgiu

Kalcio tirpalų patvarumui laiko atžvilgiu nustatyti ruošiami 2 kalcio tirpalai. Į 100 ml matavimo kolbutę pilama 2 ml etaloninio darbinio kalcio tirpalo I ($c_{Ca} = 100 \mu\text{g/ml}$), gaunama $2 \mu\text{g/ml}$ koncentracijos kalcio tirpalas. Į antrą 100 ml matavimo kolbutę įpilama 2 ml to pačio etaloninio darbinio tirpalo ir papildomai pridedama 2 ml 2 mol/l druskos rūgšties, gaunamas parūgštintas tirpalas ($0,04 \text{ mol/l HCl}$). Tirpalai praskiedžiami bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Paruošti kalcio tirpalai paliekami pastovėti. Prieš matuojant absorbciją paruošiami iš naujo tokie patys tirpalai ir išmatuojama visų tirpalų kalcio atominė absorbcija praėjus fiksuotam laiko tarpui nuo pirmųjų tirpalų paruošimo pradžios. Kalcio atominė absorbcija matuojama dviejų mėnesių laikotarpyje. Rezultatai parodė, kad nei parūgštintų, nei neparūgštintų kalcio tirpalų atominė absorbcija per du mėnesius nepakito.

3.2. Kalibracinės kreivės gavimas

Kalcio atominė absorbcija matuojama atominiu absorbciniu spektrofotometru, esant šioms optimalioms matavimo sąlygoms:

Kalcio analizinė linija: $\lambda = 422,7 \text{ nm}$

Srovės stipris: 10 mA

Dujos: acetilenas – oras

Acetileno slėgis: $2,75 \cdot 10^4 \text{ Pa}$

Oro slėgis: $1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

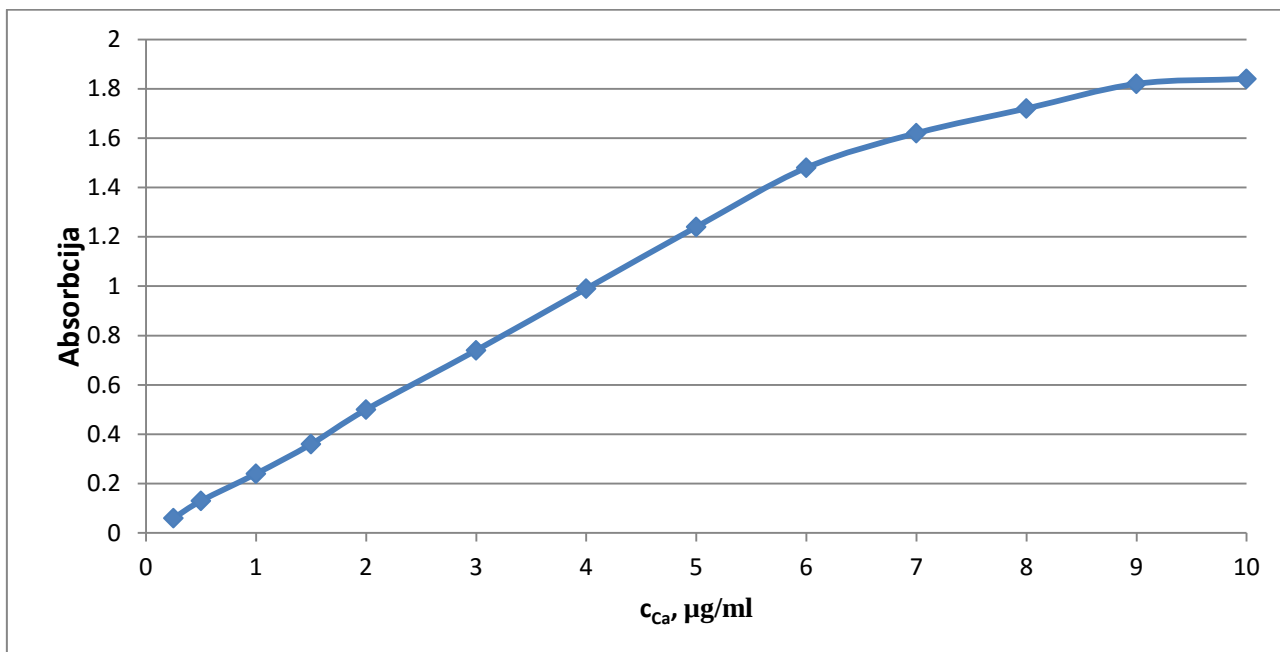
Naudojant dujas acetilenas – oras gauta kalibracinė kreivė. Į 100 ml matavimo kolbutes įpilama po 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0; 10,0 ml darbinio etaloninio kalcio tirpalo I, kurio koncentracija yra $100 \mu\text{g/ml}$, 2 ml 2 mol/l koncentracijos HCl ir skiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Gaunama serija kalibracinių tirpalų, kuriuose kalcio koncentracija nuo 0,25 iki $10,0 \mu\text{g/ml}$.

Atlikus matavimus pagal gautus rezultatus brėžiama šviesos absorbcijos priklausomybė nuo kalcio koncentracijos tirpale (3 pav.).

Naudojantis formulėmis (7) ir (8) aprašytomis 2.1.2.2 skyriuje, apskaičiuoti kalibracinės kreivės parametrai a ir b. Iš skyriaus 2.1.2.3 formulės (9) apskaičiuotas koreliacijos koeficientas. Pateikta 2 lentelėje.

Kalibracinės kreivės parametrai (n = 5)

$c_{Ca}, \mu\text{g/ml}$	$y = a + bx$		Kalcio aptikimo riba, $\mu\text{g/ml}$	Koreliacijos koeficientas
	a	b		
0,25 – 6,0	-0,003	0,249	0,08	0,9998

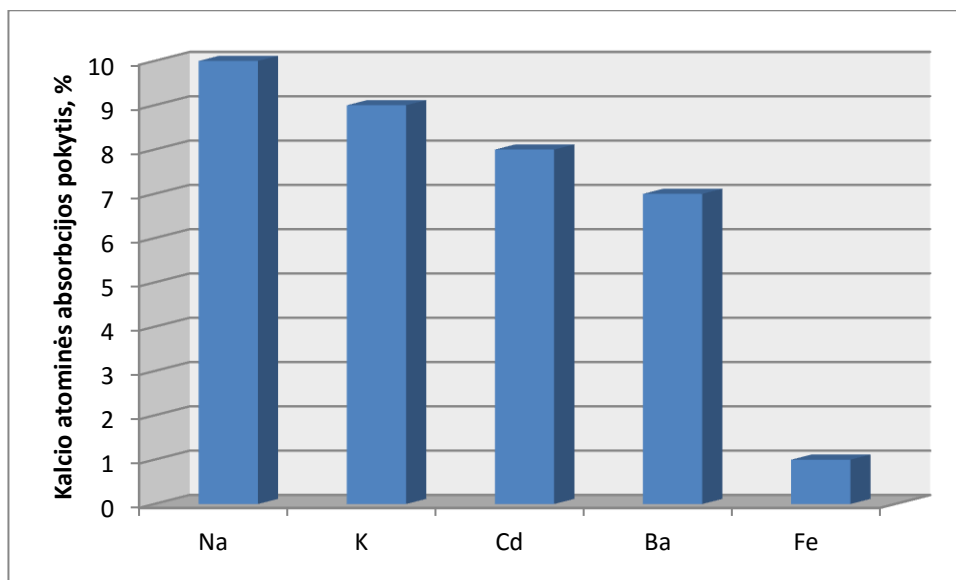
**3 pav.** Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo kalcio jonų koncentracijos tirpale

$$(p_{\text{acetilenas}} = 2,75 \cdot 10^4 \text{ Pa}, p_{\text{oro}} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}, c_{\text{HCl}} = 0,04 \text{ mol/L})$$

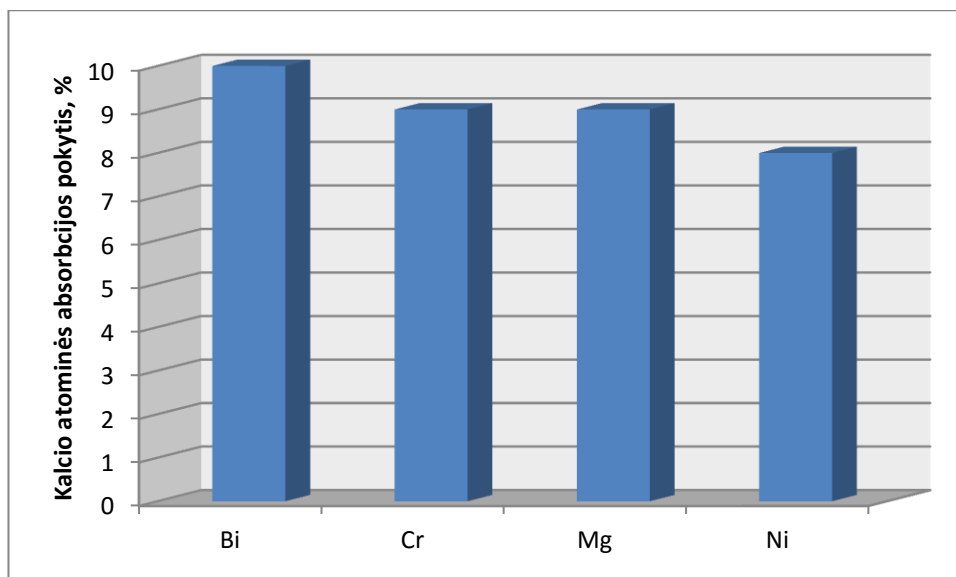
Iš kalibracinės kreivės nustatyta, kad intervale nuo 0,25 $\mu\text{g/ml}$ iki 6 $\mu\text{g/ml}$ galioja tiesinė priklausomybė. Kai kalcio koncentracija didesnė nei 6,0 $\mu\text{g/ml}$ kalibracinės kreivės taškai nukrypsta nuo tiesės. Kalcio aptikimo riba 0,08 $\mu\text{g/ml}$.

3.3. Kalcio nustatymas LAAS metodu atrankumo tyrimas

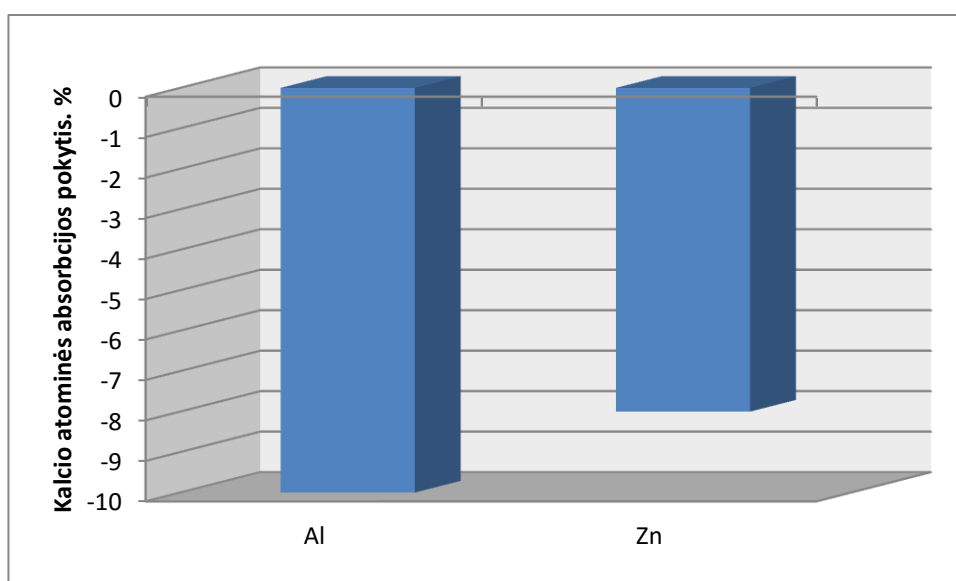
Tiriama įvairių metalų jonų įtaka kalcio nustatymui. Į 50 ml matavimo kolbutes pilama po 1 ml etaloninio darbinio tirpalo II ($10 \mu\text{g/ml}$), 5 ml priemaišinio metalo tirpalo ($2,0 \cdot 10^4 \mu\text{g/ml}$) ir praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Gaunami $0,2 \mu\text{g/ml}$ koncentracijos kalcio tirpalai su atitinkamomis priemaišomis. Palyginimui paruošiami du $0,2 \mu\text{g/ml}$ kalcio tirpalai be priemaišinio metalo, pridedama po 2 ml 2 mol/l HCl. Išmatuojama tirpalų kalcio atominė absorbcija. Ribiniais Ca:Me santykiais laikomi tie, kuriems esant nustatymo paklaidos neviršija $\pm 10 \%$. Jei nustatymo paklaida gaunama didesnė nei $\pm 10 \%$, mažinamas priemaišinio metalo kiekis. Atrankumo tyrimo rezultatai pateikti 4 – 10 paveikslėliuose.



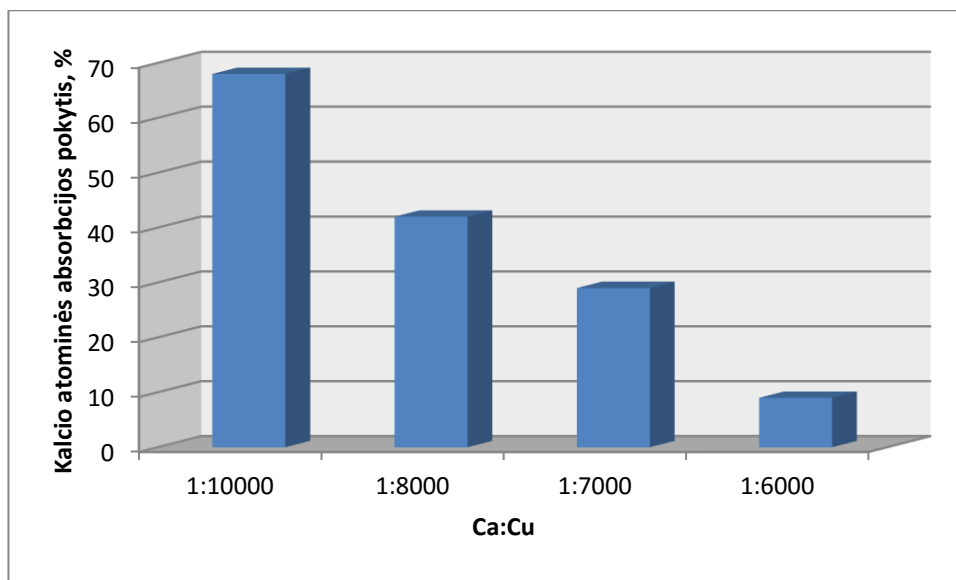
4 pav. Kalcio atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Na, K, Cd, Ba ir Fe jonų koncentracijos tirpale (Ca:Me = 1:10000)



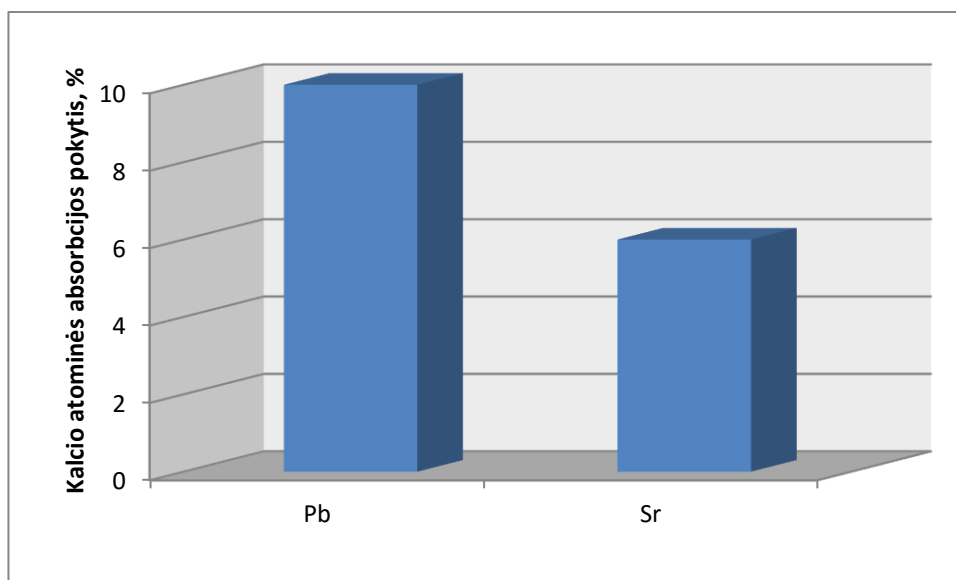
5 pav. Kalcio atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Bi, Cr, Mg ir Ni jonų koncentracijos tirpale (Ca:Me = 1:10000)



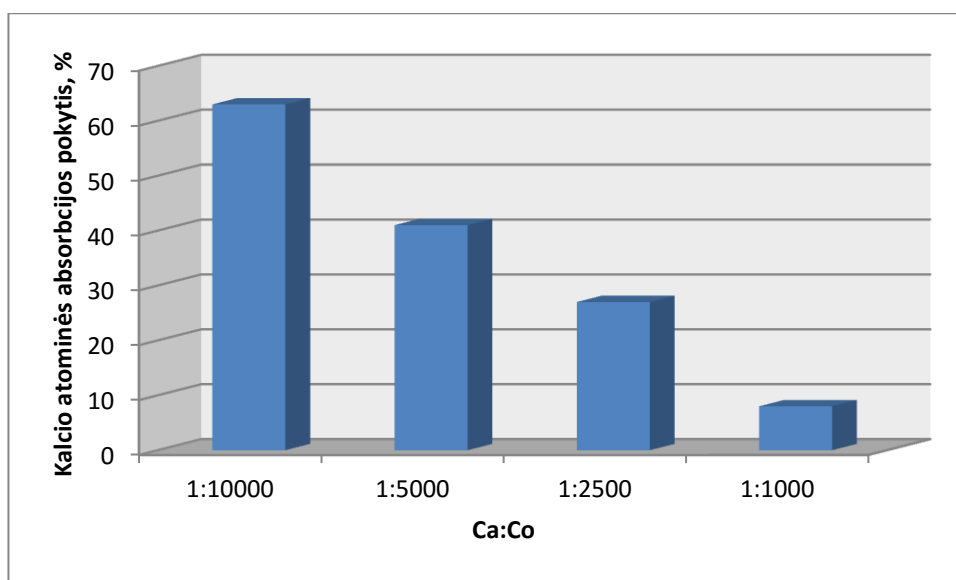
6 pav. Kalcio atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Al ir Zn jonų koncentracijos tirpale (Ca:Me = 1:10000)



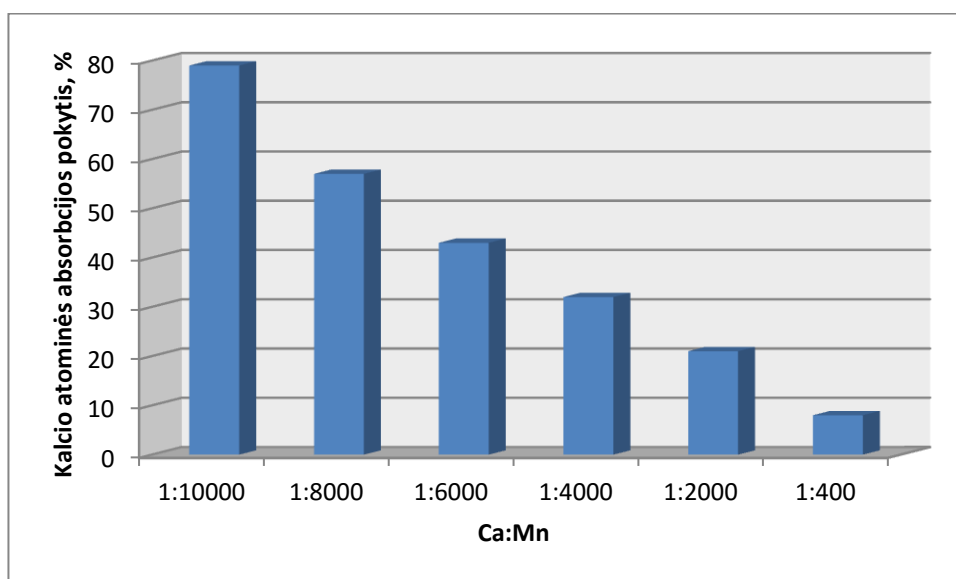
7 pav. Kalcio atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Cu jonų koncentracijos tirpale



8 pav. Kalcio atominės absorbcijos pokyčio priklausomybė nuo Pb ir Sr jonų koncentracijos tirpale (Ca:Me = 1:4000)



9 pav. Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo Co jonų koncentracijos tirpale



10 pav. Kalcio atominės absorbcijos priklausomybė nuo Mn jonų koncentracijos tirpale

Iš 4 – 6 paveikslėlių matyti, kad mažiausią įtaką kalcio atominei absorbcijai turi Na, K, Cd, Ba, Fe, Bi, Cr, Mg, Ni, Al, Zn jonai, kurie netrukdo kalcio nustatymui, kai jų koncentracijos 10000 kartų didesnės už kalcio koncentraciją tirpale. Kalcio atominei absorbcijai įtakos turi Cu jonai (7 pav.), kurie netrukdo kalcio nustatymui, kai jų koncentracija 6000 kartų didesnė nei kalcio. Pb ir Sr jonai taip pat netrukdo kalcio nustatymui, kai jų koncentracijos 4000 kartų didesnės už kalcio (8 pav.). Šiek tiek didesnę įtaką daro Co jonai (9 pav.). Jie netrukdo nustatyti kalcį, kai jų koncentracija 1000 kartų didesnės už kalcio koncentraciją tirpale. Ir iš 10 paveikslėlio duomenų

matyti, kad didžiausią įtaką kalcio nustatymui turi Mn jonai. Jie neturi įtakos kalcio nustatymui, kai jų koncentracija yra 400 kartų didesnė nei kalcio koncentracija tirpale.

Pagal trukdantį poveikį tirtus metalo jonus galima surikiuoti į tokią eilutę:

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

3.4 Kalcio nustatymas grybuose LAAS metodu

Ištyrus ir optimizavus kalcio nustatymo sąlygas LAAS metodu, atliekama grybų analizė. Analizei naudojama trijų rūšių grybai: pievagrybiai, voveraitės ir baravykai. Visų grybų kilmės šalis Lietuva.

Analizuojamas mėginys homogenizuojamas malant. Analizei atsveriami 0,25 g sumaltų sausų grybų, suberiama į porcelianinę lėkštelę ir 1 val. įstatoma į džiovinimo krosnį, kurioje yra 105 °C temperatūra. Po džiovinimo mėginys sudeginamas mufelinėje krosnyje ir kaitinamas 1 val. 500 – 550 °C temperatūroje. Po deginimo į pelenus pridedama 5 ml praskiestos (1:1) HNO₃ ir kaitinant ant plytelės išgarinama iki 2 – 3 ml. Gautas tirpalas filtruojamas per popierinį filtrą ir supilamas į 25 ml matavimo kolbutę. Lėkštelė praplaunama bidistiliuotu vandeniu, vėl filtruojama ir supilama į tą pačią kolbutę. Praskiedžiama bidistiliuotu vandeniu iki žymos. Matuojama tirpalų atominė absorbcija ir iš kalibracinės kreivės nustatoma kalcio koncentracija, kuri perskaičiuojama į kalcio mikrogramus grybų kilograme. Analizės rezultatai pateikti 3 lentelėje.

3 lentelė

Kalcio kiekio nustatymo grybuose rezultatai (n = 5)

Grybų rūšis	Kalcio kiekis, mg/kg	
	$\bar{X}$	S_r , %
Pievagrybiai	100	4,4
Voveraitės	115	3,4
Baravykai	105	4,4

3 lentelėje pateikti rezultatai rodo, kad kalcio kiekis skirtingose grybo rūšyse skiriasi ir yra intervale nuo 100 iki 115 mg/kg. Santykinis standartinis nuokrypis S_r reikšmės nuo 3,4 iki 4,4 %.

Rezultatų patikimumui įvertinti naudojamas priedų metodas. Į 0,25 g homogenizuotą mėginį pridedama toks kalcio kiekis, kuris atitinka kalcio koncentracijos padidėjimui 50 mg/kg. Mėginio paruošimas yra analogiškas aprašytam. Taip pat ruošiamas mėginys be priedo. Matuojama

absorbicija ir iš kalibracinės kreivės nustatoma kalcio koncentracija. Rezultatai pateikiami 4 lentelėje.

4 lentelė

Kalcio kiekio nustatymo grybuose priedų metodu rezultatai (n = 5)

Grybų rūšys	Kalcio kiekis, mg/kg			Išgava, %
	Nustatytas	Priedas	Nustatyta suma	
Pievagrybiai	96	50	140	96
Voveraitės	118	50	165	98
Baravykai	108	50	161	102

4 lentelėje pateikti rezultatai rodo, kad nustatant kalcį pagal aprašytą metodiką LAAS metodu gaunami patikimi rezultatai, išgava nuo 96 iki 102 %.

IŠVADOS

1. Ištirtos pagrindinės kalcio nustatymo charakteristikos.

- Nustatyta, kad optimalus acetileno dujų srauto slėgis $2,75 \cdot 10^4$ Pa, bei optimalus oro srauto slėgis $1,2 \cdot 10^5$ Pa.
- Panaudojant 2 mol/l druskos, azoto ar sieros rūgštis, nustatyta, kad rūgšties prigimtis neturi įtakos kalcio atominei absorbcijai.
- Ištirtas kalcio parūgštintų bei neparūgštintų etaloninių tirpalų patvarumas laiko atžvilgiu. Nustatyta, kad nei vienu, nei kitų tirpalų atominė absorbcija per 2 mėnesius nepakito.
- Nustatyta, kad naudojant dujas acetilenas – oras, tiesinė priklausomybė tarp absorbcijos ir kalcio koncentracijos tirpale yra intervale 0,25 – 6,0 $\mu\text{g/ml}$. Mažiausia kalcio aptikimo riba 0,08 $\mu\text{g/ml}$. Kalibracinės kreivės koreliacijos koeficientas 0,9998.

2. Įvertinamas kalcio nustatymo metodikos atrankumas. Nustatyti leidžiamieji ribiniai Ca:Me santykiai, kuriems esant pašaliniai metalų jonai kalcio atominei absorbcijai trukdo kiek leidžiama ($\pm 10\%$). Metalų jonus pagal trukdomąjį poveikį galima surašyti į eilę:

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

3. Parengta ir praktikoje pritaikyta metodika kalciui grybuose nustatyti atominės absorbcijos spektrometrijos metodu. Siūloma metodika yra sparti, paprasta, atranki ir tiksli (S_r vertės 3,4 – 4,4 %, išgava 96 – 102 %). Kalcio kiekis grybuose yra nuo 100 iki 115 mg/kg.

LITERATŪRA

1. Sergey V. Dorozhkin, Matthias Epple. Biological and Medical Significance of Calcium Phosphates. 2002. Vol. 41. Issue 17. P. 3130 – 3146.
2. N.N. Greenwood and A. Earnshaw. Chemistry of the Elements. Second Edition. School of Chemistry University of Leeds, U.K. 1997. P. 107 – 109.
3. Sture Forsen and Johan Kordel. Calcium in biological systems. Physical Chemistry 2, Chemical Centre, University of Lund. 1994. P. 108.
4. Anthony K. Campbell. Intracellular calcium. School of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, Cardiff University ,UK and Welston Court Science Centre, UK. 2014. Vol. 15. P. 443 – 445.
5. Chengcheng Zhang, Peng Tian. Determination of Calcium Element In Natural Huazi Mushroom by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. 2014. Vol. 707. P. 168 – 171.
6. V. V. Povorozniuk, N. V. Grigorjeva. Kalcio ir vitamino D preparatai osteoporozės profilaktikai ir gydymui. Ukrainos MMA Gerontologijos institutas, Ukrainos osteoporozės problemų mokslo medicinos centras, Kijavas, Ukraina. 2006. P. 38 – 41.
7. G. Gacs, D. Barltrop. Significance of Ca-soap formation for calcium absorption in the rat. US National Library of Medicine. National Institutes of Health. 1977. Vol. 18. N. 1. P. 64 – 68.
8. Kuhn M., Widder W., Gartmann J., Hartmann G. Acute hypercalcemia syndrome in sarcoidosis. US National Library of Medicine. National Institutes of Health. 1985. Vol. 115. N. 39. P. 1365 – 1367.
9. S. E. Mallikarjuna, A. Ranjini, Devendra J. Haware, M. R. Vijayalakshmi, M. N. Shashirekha, S. Rajarathnam. Mineral Composition of Four Edible Mushrooms. Journal of Chemistry. Department of Fruit and Vegetable Technology, Central Food Technological Research Institute. India. 2013. P. 1 – 5.
10. Ashok Chittaragi, Raja Naika. Determination of trace elements on some wild mushroom samples encountered from Western ghats of Karnataka. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. Department of Post Graduate Studies and Research in Applied Botany, Mycology Laboratory, Bio-Science Complex, Jnana Sahyadri, Kuvempu University, Shankaraghatta, Shivammogga Karnataka, India. 2014. Vol. 6. N. 7. P. 2124 – 2135.
11. Huseyin Genccelep, Yusuf Uzun, Yusuf Tunc Turk, Kenan Demirel. Determination of mineral contents of wild-grown edible mushrooms. 2009. Vol. 113. P. 1033-1036.

12. Bilge Sener. *Innovations in Chemical Biology*. 2008. P. 247 – 251.
13. Eze, Chuma Sylvester, Amadi, Jude Ezejiofor, Emeka, Adaeze Nnedinma. Survey and proximate analysis of edible mushrooms in Enugu State, Nigeria. 2014. Vol. 2. N. 3. P. 52 – 57.
14. R. Meghalatha, C. Ashok, S. Nataraja, M. Krishnappa. Studies on chemical composition and proximate analysis of wild mushrooms. *World Journal of Pharmaceutical Sciences*. 2014. Vol. 2. N. 4. P. 357 – 363.
15. Adejumo T. O., Awosanya O. B. Proximate and mineral composition of four edible mushroom species from South Western Nigeria. *African Journal of Biotechnology* 2005. Vol. 4. N. 10. P. 1084 – 1088.
16. Chong Kian Shin, Chye Fook Yee, Lee Jau Shya, Markus Atong. Nutritional Properties of Some Edible Wild Mushrooms in Sabah. *Journal of Applied Sciences* 2007. P. 2216 – 2221.
17. F. Nasiri, B. Ghiassi Tarzi, A. R. Bassiri, S. E. Hoseini, M. Aminafshar. Comparative Study on the Main Chemical Composition of Button Mushrooms (*Agaricus Bisporus*) Cap and Stipe. 2013. Vol. 3. P. 41 – 48.
18. Antonio Baeza, Fco. Javier Guillen, Alejandro Salas, Jose Luis Manjon. Distribution of radionuclides in different parts of a mushrooms: influence of the degree of maturity. 2006. P. 255 – 266.
19. Maja Welna, Anna Szymczycha – Madeja, Pawel Pohl. Quality of the Trace Element Analysis: Sample Preparation Steps. Wroclaw University of Technology, Chemistry Department , Analytical Chemistry Division, Wroclaw, Poland. 2011. P. 53 – 70.
20. Samuel Adetunji Lawani, Abdur-rahin Adebisi Giwa, Isah Adewale Bello, Erasmus O. Okwonkwo. Titrimetric Determination of Calcium Content of Some Staple Foodstuffs in North-Central Nigeria. 2014. Vol. 28. P. 50 – 57.
21. Mary Millikan. *Nutritional Metals in Foods by AAS*. Sch. of Engineering and Science, FOHES and ISI, Victoria University, Australia. 2012. P. 143 – 166.
22. O. M. Hernandez, J. M. G. Fraga, A. I. Jimenez, F. Jimenez, J. J. Arias. Characterization of honey from the Canary Islands: determination of the mineral content by atomic absorption spectrophotometry. 2005. Vol. 93. P. 449 – 458.
23. Mazdoor Kisan, Shakti Sangathan, Jawaharlal Nehru. Milk and milk products – determination of calcium, sodium, potassium and magnesium contents – atomic absorption spectrometric method. 2012. P. 1 – 15.
24. B. A. Moronkola, R. A. Olowu, O. O. Tovide, O. O. Ayejuyo. Determination of proximate and mineral contents of crab (*Callinectes amnicola*) living on the shore of Ojo river, Lagos, Nigeria. 2011. Vol. 1. N. 1. P. 1 – 6.

25. Snežana Ž. Kravic, Zvonimir J. Suturovic, Ana D. Durovic, Tanja Ž. Brezo, Spasenija D. Milanovic, Radomir V. Malbaša, Vladimir R. Vukic. Direct Determination of calcium, sodium and potassium in fermented milk products. 2012. P. 43 – 49.
26. Tulay Ozcan. Determination of minerals in kefir by Inductively coupled plasma – optical emission spectrometer (ICP-OES). Asian Journal of Chemistry. 2010. Vol. 22. N. 8. P. 6589 – 6594.
27. Ana Claudia S. Oliveira, Marcia L. de Oliveira, Lucia C. A. S. Silva, Eduardo Almeida, Valter Arthur. Analysis of kiwi fruit (*Actinidia deliciosa*) by energy dispersive X-ray fluorescence spectra. Belo Horizonte, MG, Brazil. 2011. P. 24 – 28.
28. T. H. Quimio, S. T. Chang. Tropical Mushrooms: Biological Nature and Cultivation Methods. Chinese University Press. 1982. P. 97 – 99.
29. Jonathan Gbolagade, Adetolu Ajayi, Ikpebie Oku and Donbebe Wankasi. Nutritive Value of Common Wild Edible Mushrooms from Southern Nigeria. Global Journal of Biotechnology and Biochemistry. 2006. Vol. 1. N. 1. P. 16 – 21.
30. Jerzy Falandysz, Katarzyna Szymczyk, Hideki Ichihashi, Leszek Bielawski, Magdalena Gucia, Aneta Frankowska, Shin-Ichi Yamasaki. ICP/MS and ICP/AES elemental analysis (38 elements) of edible wild mushrooms growing in Poland. Food Additives and Contaminants. 2001. Vol. 18. P. 503 – 513.
31. Mirosław Mleczek, Zuzanna Magdziak, Piotr Golinski, Marek Siwulski, Kinga Stuper-Szablewska. Concentrations of minerals in selected edible mushroom species growing in Poland and their effect on human health. Acta Sci. Pol., Technol. Aliment. Department of Chemistry, Poland. 2013. Vol. 12. N. 2. P. 203 – 214.
32. Mehmet Akyuz, Sevda Kirbag. Nutritive value of wild edible and cultured mushrooms. Department of Biology, Faculty of Arts and Science, Bitlis Eren University, Turkey. 2010. P. 97 – 102.
33. Afiukwa Celestine A, Oko Augustine O, Afiukwa Joseph N, Ugwu Okechukwu PC, Ali Fredrick U, Ossai Emmanuel C. Proximate and Mineral Element Compositions of Five Edible Wild Grown Mushroom Species in Abakaliki, Southeast Nigeria. Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences. 2013. Vol. 4. N. 2. P. 1056 – 1064.
34. K. G. Masamba, R. Kazombo - Mwale. Determination and comparison of nutrient and mineral contents between cultivated and indigenous edible mushrooms in Central Malawi. African Journal of Food Science. 2010. Vol. 4. N. 4. P. 176 – 179.
35. Magdalena Gucia, Grazyna Jarzynska, Elzbieta Rafal, Magdalena Roszak, Anna K. Kojta, Irena Osiej, Jerzy Falandysz. Multivariate analysis of mineral constituents of edible Parasol

- Mushroom (*Macrolepiota procera*) and soils beneath fruiting bodies collected from Northern Poland. *Environ Sci Pollut Res*. 2012. Vol. 19. P. 416 – 431.
36. Gina Chew, Lay Peng Sim, Sin Yee Ng, Yi Ding, Richard Y. C. Shin, Tong Kooi Lee. Development of a mushrooms powder Certified Reference Material of calcium, arsenic, cadmium and lead measurements. *Food Chemistry*. 2016. Vol. 190. P. 293 – 299.
37. Riina Pelkonen, Georg Alfthan, Olli Jarvinen. Element Concentrations in Wild Edible Mushrooms in Finland. Finnish Environment Institute. 2008. P. 1 – 42.
38. M. L. Carvalho, A. C. Pimentel, B. Fernandes. Study of Heavy Metals in Wild Edible Mushrooms under Different Pollution Conditions by X-Ray Fluorescence Spectrometry. *Analytical sciences*. 2005. Vol. 21. P. 747 – 750.
39. O. Chenghom, J. Suksringarm, N. Morakot. Mineral Composition and Germanium Contents in Some *Phellinus* Mushrooms in the Northeast of Thailand. *Science Alert*. 2010. Vol. 2. P. 24 – 34.
40. J. N. Miller and J. C. Miller. *Statistics for Analytical Chemistry*. New York: Ellis Horwood Ltd. 2000. P. 107 – 147.

DETERMINATION OF CALCIUM IN MUSHROOMS BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

Rūta Černiauskaitė

Department of Analytical and Environmental Chemistry, Vilnius University

Research advisor: **prof. S. Tautkus**

SUMMARY

The main analytical characteristics for the determination of calcium by the atomic absorption spectrometric method have been evaluated. The calibration graph for calcium was linear the concentration range from 0.25 to 6.0 $\mu\text{g ml}^{-1}$. The detection limit for calcium determination is 0.08 $\mu\text{g ml}^{-1}$. An attempt was also made to examine the effects of representative potential interfering species on the determination of calcium with flame AAS. The Ca/M interfering ratios were considered as limiting when an error of the determination did not exceed $\pm 10\%$. According to the interfering effect, the examined metals can be ordered as:

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

The proposed procedure was applied to the determination of calcium in 3 species of edible mushrooms. The relative standard deviation ($n = 5$) was in the range from 3.4 to 4.4 %. A simple method for the flame atomic absorption spectrometry determination of calcium in mushrooms has been suggested. This method is fast and showed an excellent reproducibility, sufficient accuracy and high selectivity.