

# Możliwości analityczne generowania lotnych wodorków w technice optycznej spektrometrii emisyjnej (HG-ICP-OES)

## Część.2. Oznaczanie arsenu w materiałach glinokrzemianowych

Magdalena PIĄTKOWSKA – Laboratorium Analityczne w Instytucie Chemii Nieorganicznej, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2010, 64, 5, xx-xx

### Wstęp

W współczesnym świecie wiele ważnych opinii i rozstrzygnięć zależy od wyników analizy chemicznej. Dotyczy to zarówno oznaczania makroskładników, ale również pierwiastków i związków występujących w ilościach śladowych. Stężenia te muszą być ściśle kontrolowane i utrzymywane na bardzo niskim poziomie. Jednak, pomimo stosowania nowoczesnej aparatury oraz dobrze określonych procedur analitycznych, problem wiarygodności wyników w nieorganicznej analizie śladowej istnieje i jest ciągle aktualny [1, 2]

Dostępne techniki analityczne pozwalają na bezpośrednią wielopierwiastkową analizę badanej próbki, gdy stężenie oznaczanego składnika znajduje się powyżej granicy oznaczalności danej techniki. W wielu zadaniach analitycznych warunek ten nie jest spełniony i wówczas we wstępnej obróbce próbki, wykorzystywane są różnorodne sposoby wzbogacania i oddzielania badanego składnika od głównych składników matrycy. Pozwala to w efekcie końcowym na podniesienie stężenia analitów w matrycy próbki powyżej granicy oznaczalności przyrządu pomiarowego, uproszczenie składu matrycy i usunięcie z próbki składników przeszkadzających (interferentów), przekładające się między innymi na wzrost czułości metody.

Z tych właśnie względów technika generowania par CVG (ang. *Chemical Vapor Generation*) w połączeniu z absorpcyjną spektrometrią atomową w dwóch odmianach: generowania zimnych par (CV-AAS) do oznaczania Hg oraz lotnych wodorków (HG-AAS), jak również w połączeniu z optyczną spektrometrią emisyjną (ICP-OES), atomową spektrometrią fluorescencyjną (AFS) i spektrometrią mas (MS) dla pierwiastków tworzących lotne wodorki (As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Sn, Se, Te i Tl) stała się podstawową techniką analityczną oznaczania wymienionych pierwiastków [3 ÷ 5]. Pozwalając na wyizolowanie analitów z matrycy środowiskowej lub organicznej, często bardzo silnie interferującej i zniekształcającej wyniki oznaczeń oferuje niskie granice wykrywalności i pozwala na bezpośrednie i selektywne prowadzenie oznaczeń w badanych próbkach [1]. Generacja wodorków jest techniką wprowadzania analitów w postaci gazowej do źródła wzbudzenia, stosowaną w metodach spektrometrycznych do oznaczania pierwiastków, których jony w reakcji z czynnikiem redukującym i w środowisku kwaśnym tworzą lotne oraz trwałe w temperaturze otoczenia gazowe wodorki [1]. W 1978 r. plazmę indukcyjnie sprzężoną ICP po raz pierwszy połączono z techniką generowania lotnych wodorków (HG-ICP-OES) - od tego momentu rozpoczął się szybki rozwój tej techniki w analizie śladowej, a stała nią zainteresowanie jest odzwierciedlone w wielu pracach przeglądowych [1 ÷ 17].

Analiza chemiczna materiałów o matrycy glinokrzemianowej, w tym różnego typu złożonych minerałów i kopaliny, w dalszym ciągu nie należy do łatwych zadań analitycznych. Najważniejszy składnik, krzemionka, występuje tu w dużych ilościach, rzędu 50-70%, a zawartość tlenku glinu waha się w przedziale 20-40% poza tym, w mniejszych ilościach występują tlenki: wapnia, magnezu, tytanu, żelaza, potasu, sodu, manganu, węgla i fosforu oraz w ilościach śladowych (poniżej 0,01%) tlenki cyrkonu, wanadu, chromu, baru, strontu,

siarki, niklu, miedzi oraz inne. Obowiązujące normy normują zawartości głównych składników, na poziomie  $10^{-2}$ - $10^{-1}\%$ , a określanie śladowych zawartości wybranych pierwiastków metodami konwencjonalnymi (kolorymetria, fotometria płomieniowa) jest pracochłonne i również mało precyzyjne.

Arsen należy do grupy pierwiastków o rosnącym znaczeniu dla organizmu człowieka. Związki arsenu stanowią śladowe składniki chemiczne ekosystemów; rzadko osiągają w środowisku stężenia toksyczne, jednakże niewielka rozpiętość dawki przyjmowanej przez organizmy i dawki toksycznej, przy powszechności ich występowania wymaga ścisłej kontroli [18, 19].

Bezpośredni pomiar spektrometryczny śladowych zawartości arsenu techniką optycznej spektrometrii emisyjnej w roztworach badanych matryc nieorganicznych, ze względu na niską efektywność jonizacji w plazmie, charakteryzuje się stosunkowo małą czułością. W prezentowanej pracy podjęto badania nad opracowaniem i zoptymalizowaniem procedury analitycznej oznaczania śladowych zawartości As techniką optycznej spektrometrii emisyjnej sprzężonej z generacją wodorków (HG-ICP-OES) w wybranych materiałach glinokrzemianowych. Jakość opracowanej metodyki oceniono w drodze walidacji poprzez analizę odpowiednich cech charakterystyki metody, takich jak: dokładność, poprawność, precyzja, powtarzalność, odtwarzalność, zakres roboczy stężeń i liniowość, granica wykrywalności i oznaczalności, selektywność, specyficzność, czułość, odporność oraz niepewność pomiaru.

### Metodyka badawcza

#### Charakterystyka substancji badanych

Materiał badawczy, na którym prowadzono eksperymenty, stanowiły próbki glinokrzemianów warstwowych:

- **kaolin** (Egipt) – glinka porcelanowa zawierająca w swym składzie głównie kaolinit (zasadowy krzemian glinu o wzorze:  $Al_4[Si_2O_{10}](OH)_8$ , a także m.in. kwarc i mikię;
- **haloizyt** – uwodniony krzemian glinu o ogólnym wzorze:  $Al_4(OH)_8/Si_4O_{10} \cdot 10 H_2O$ ;
- **bentonit** (Jelsowy Potok) kopalina z grupy smektytów, monomineralna lub prawie monomineralna, zbudowana przede wszystkim z *montmorillonitu* – uwodnionego krzemianu glinu, magnezu i sodu.

Dodatkowo, w celach walidacji procedury analitycznej, wykorzystano dwa materiały referencyjne o znanej i certyfikowanej zawartości oznaczanych analitów w matrycy glinokrzemianowej (tab. 1):

- **gleba lessowa** RTH 912, (LGC Promochem – Warszawa);
- **kaolin** KK 194, (MBH Analytical Limited - Kraków).

#### Przyrządy pomiarowe i materiały pomocnicze stosowane do badań

Do oznaczeń oraz walidacji cech procedury badawczej wykorzystano równoczesny spektrometr emisyjny ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej ICP-OES *iCAP 6300 MFC Duo* (Thermo Scientific)

Charakterystyka chemiczna materiałów odniesienia stosowanych w badaniach

Charakterystyka CRM (Kaolin D KK 194)		
Skład mineralogiczny		
Kaolinit	85-90%	
Mika, chloryt, kwarc	X,0%	
Montmoryllonit, tourmalin, biotyt, piryt, syderyt, rutyl	< X,0%	
Skład chemiczny		
Składniki matrycowe	Średnia Zawartość, %	Niepewność rozszerzona dla k=2, %
SiO <sub>2</sub>	47,05	0,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,75	0,09
K <sub>2</sub> O	1,07	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,975	0,011
CaO	0,26	0,02
MgO	0,196	0,018
TiO <sub>2</sub>	0,166	0,006
CO <sub>2</sub>	0,164	0,028
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,092	0,006
Na <sub>2</sub> O	0,030	0,003
S	0,019	0,003
MnO	0,015	0,001
Składniki śladowe	Średnia Zawartość, mg/kg	Niepewność rozszerzona dla k=2, %
Pb	116	19
Zn	48,1	4,0
Cr	10	2,1
Cu	9,6	1,8
Co	2,7	0,6
Charakterystyka CRM (gleba RTH 912)		
Skład chemiczny		
Składniki matrycowe	Średnia Zawartość, g/kg	Niepewność rozszerzona dla k=2, %
Si	302	8
Al	64,2	11,16
Fe	36,6	6,2
Ca	6,92	3,48
Składniki śladowe	Średnia Zawartość, mg/kg	Niepewność rozszerzona dla k=2, %
Pb	73,4	17,36
Zn	410	53
Cr	112	19
Cu	127	12
Co	13,7	1,47

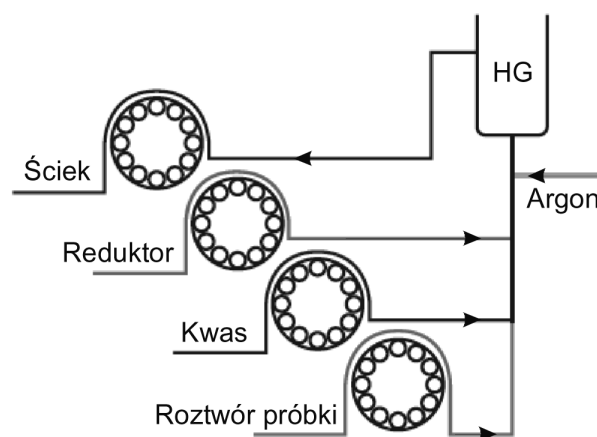
wykorzystujący system optyki typu Echelle z półprzewodnikowym detektorem matrycowym CID, wyposażony w dedykowany dla spektrometru generator wodorków – *Enhanced Vapour System* (z wydzielonym separatorem i regulatorem) (rys. 1). Głównym składnikiem generatora jest zwarta komora akrylowa, o małej martwej pojemności, zawierająca we wnętrzu odpowiednio usytuowane naczynie reakcyjne.

Do mineralizacji badanych próbek zastosowano modułowy system mikrofalowy zapewniający szybki rozkład próbek pod wysokim ciśnieniem (0-60bar) *Multiwave 3000* (Anton Paar GmbH).

**Wykorzystywane odczynniki i roztwory**

W badaniach stosowano następujące odczynniki i roztwory wzorcowe:

- Kwas L(+) askorbinowy, C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub>, cz.d.a., M = 176,13 g/mol, CAS: [50-81-7];



Rys.1. Schemat przepływu reagentów w układzie HG-ICP-OES

- Kwas azotowy ok. 65%, ultraczysty, M = 63,01 g/mol, d=1,40 g/ml (20°C), CAS: [7697-37-2];
- Kwas borowy, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, spectr. cz., M = 61,83 g/mol, d=1,44 g/ml (20°C), CAS: [10043-35-3];
- Kwas chlorowodorowy 30%, ultraczysty, M = 36,46 g/mol, d=1,15 g/ml (20°C), CAS: [7647-01-0];
- Kwas fluorowodorowy 40%, cz.d.a., M = 20,01 g/mol, d=1,13 g/ml (20°C), CAS: [7664-39-3];
- Potasu jodek, KI, M = 166,01 g/mol, d=3,13 g/ml (20°C), CAS: [7681-11-0];
- Sodu borowodurek, NaBH<sub>4</sub>, M = 37,83 g/mol, d=1,07 g/ml (20°C), CAS: [16940-66-2];
- Wodorotlenek sodu, NaOH, cz.d.a., M = 40,00 g/mol, d=2,3 g/ml (20°C), CAS: [1310-73-2];
- ROZTWÓR PREREDUKCYJNY – 10% KI (m/v) + 1% kwas askorbinowy (m/v) w 10% r-rze HCl, trwały w dniu pomiaru,
- ROZTWÓR REDUKCYJNY – 0,5% NaBH<sub>4</sub> w 0,5% roztworze NaOH (m/v); trwały w dniu pomiaru;
- Roztwór kwasu chlorowodorowego 1+1 HCl (v/v) [ok. 5M HCl];
- Nasycony roztwór kwasu borowego (ok. 50g H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>/L) przesączony przez średni sączek;
- Arsen, roztwór wzorcowy do ICP w odniesieniu do SRM z NIST H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> w HNO<sub>3</sub> 2-3%, 1000 mg/L As CertiPUR®;
- Argon o czystości specjalnej 99,99% (gat. 5,0);
- Woda ultraczysta (klasa czystości I wg ASTM).

Do sporządzania roztworów wzorcowych i badanych próbek stosowano szkło laboratoryjne trawione w stężonym kwasie solnym, a następnie gorącym kwasie azotowym(V), a przed użyciem płukane wielokrotnie wodą ultraczystą. Całość układu generatora wodorków wraz z przewodami doprowadzającymi media przepłukiwano rozcieńczonym roztworem wodorotlenku sodu, a dalej rozcieńczonym kwasem chlorowodorowym w celu wypłukania pozostałych po pomiarze śladów jodu. Robocze skale wzorcowe przygotowujemy przed każdą serią pomiarową. Wszystkie roztwory wzorcowe i roztwory próbek przechowywano w dniu pomiaru. Podczas pracy przestrzegano ogólnych zasad obowiązujących w analizie śladowej.

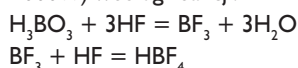
**Procedura badawcza**

Zasada opracowanej procedury analitycznej polegała na wprowadzeniu obecnych w próbce pierwiastków, których jony w reakcji z tetrahydroboranem sodu tworzą lotne oraz trwałe w temperaturze otoczenia gazowe wodorki, do źródła wzbudzenia oraz pomiarze intensywności emitowanego przez nie promieniowania o charakterystycznych dla nich długościach fal, techniką optycznej spektrometrii emisyjnej ICP-OES.

Roztwór reduktora, kwasu oraz próbki przepompowywano za pośrednictwem 3-kanalowej pompy perystaltycznej, wężykami o odpowiednio dobranych (różnych) średnicach do naczynia reak-

cyjnego generatora. W wyniku natychmiastowej reakcji powstawały wodorki zawartych w próbce pierwiastków wraz z dużą ilością gazowego wodoru. Równocześnie strumień argonu kierowany był na powierzchnię naczynia reakcyjnego, przepływał nad powierzchnią roztworu i porywał pęcherzyki wodorków oraz wodór, a następnie przenosił je odpowiednim przewodem do plazmy. Odpowiednio usytuowana przegroda zawierająca teflonową membranę zbierała krople cieczy i oddzielała w ten sposób pierwiastki tworzące wodorki od pierwiastków matrycy. Problem efektu pamięciowego w układzie odpływu wynikający z nadmiaru cieczy niwelowany był przez szybkie odpompowywanie z naczynia reakcyjnego odpływu (ścieku) drugą pompą perystaltyczną.

Próbki materiałów glinokrzemianowych przeprowadzano do roztworu z udziałem energii mikrofalowej. W tym celu 0,25-0,3 g próbek odważano na wadze analitycznej z dokładnością do  $\pm 0,0001$  g i mineralizowano mikrofalowo w ciśnieniowym systemie zamkniętym, w naczyniach teflonowych, w układzie stężonych kwasów mineralnych ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{HF}$  2:5:2 v/v;  $P_1 = 1400\text{W}$ ). Obecne w roztworze jony fluorkowe  $\text{F}^-$  kompleksowano następnie w osobnym cyklu mineralizacji z 12 mL nasyconego kwasu borowego  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (6mL  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /1 mL HF;  $P_2 = 1000\text{W}$ ) według reakcji:



Po zakończeniu programu, naczynia chłodzono i otrzymane mineralizaty przenoszono ilościowo do kolbek miarowych o objętości 100 mL, nie uzupełniając ich do kreski. Równoległe z roztworami próbki badanej przygotowywano próbkę ślepa, w taki sposób, aby podlegała dokładnie tym samym operacjom i zawierała te same reagenty, w stężeniach porównywalnych ze stężeniami roztworów badanych.

### Warunki redukcji wstępnej arsenu

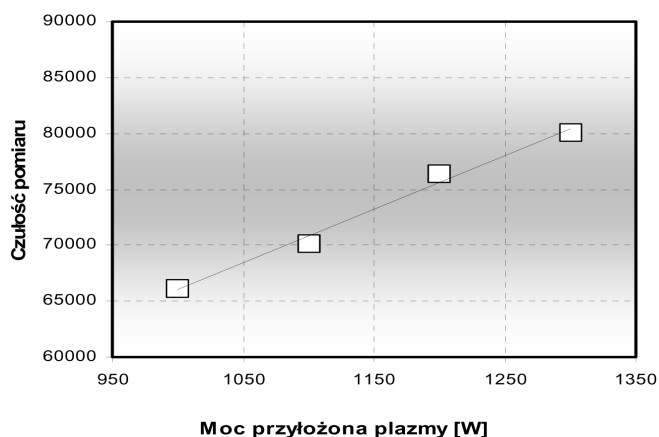
Ponieważ generacja wodorków arsenu w różnym stopniu zależy od kwasowości środowiska reakcyjnego oraz wartościowości pierwiastka, w pierwszym etapie przeprowadzono badania nad ustaleniem kompromisowych warunków redukcji wstępnej, gwarantującej możliwie największą wydajność reakcji tworzenia wodorków. Zaproponowano procedurę, w której arsen obecny w próbce zredukowano poza układem reakcyjnym. W tym celu otrzymany wcześniej mineralizat próbki znajdujący się w kolbkach (poj. 100 mL) rozcieńczano stosując 50 mL roztworu zawierającego: 10% KI (m/v) + 1% kwas askorbinowy (m/v) w 10% r-rze HCl (v/v) i uzupełniano wodą do kreski. Roztwory próbek utrzymywano przez okres ok. 3 h w temp. pokojowej, w ciemnym miejscu, w celu przeprowadzenia całkowitej redukcji As do form na niższych stopniach utlenienia, a następnie podawano do układu generatora równocześnie z czynnikiem redukującym (0,5%  $\text{NaBH}_4$  stabilizowany w 0,5% roztworze NaOH, m/v) oraz 5M roztworem HCl. W podobny sposób przygotowywano roztwory skali wzorcowej arsenu.

### Optymalizacja warunków pomiarowych w plazmie ICP

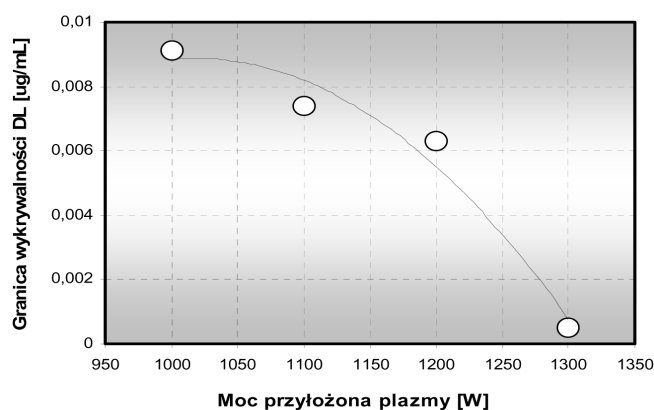
W trakcie badań optymalizacyjnych określono wpływ mocy przyłożonej na wykrywalność i czułość pomiaru As techniką HG-ICP-OES. Do badań zastosowano modelowe roztwory wzorcowe zawierające odpowiednio: 0,00; 0,01, 0,05, 0,10 i 0,20  $\mu\text{g/mL}$  As. Zaobserwowano, że wzrost mocy przyłożonej, w zakresie 1000-1300 W, powodował wzrost czułości (wyrażonej współczynnikiem nachylenia krzywych wzorcowych *b*) oraz wyraźną poprawę wykrywalności (wzrost limitów detekcji arsenu,  $\text{LOD}=3$  s) (rys. 2, 3).

### Optymalizacja stężeń reagentów w układzie HG-ICP-OES

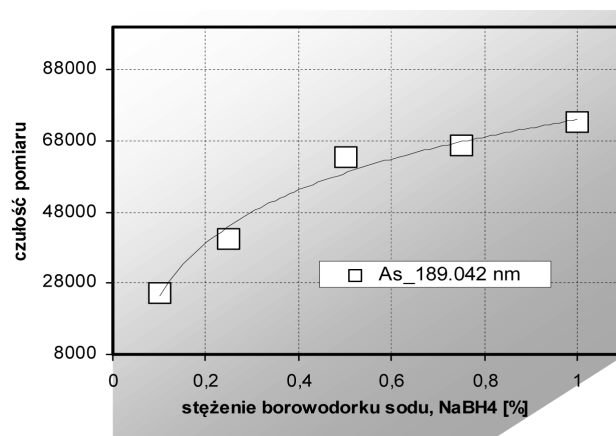
W kolejnym etapie optymalizacji określono wpływ stężenia borowodorku sodu (reduktora) w zakresie od 0,1 do 1,0%  $\text{NaBH}_4$  na czułość pomiaru i wykrywalność As. wykorzystując modelowe roztwory



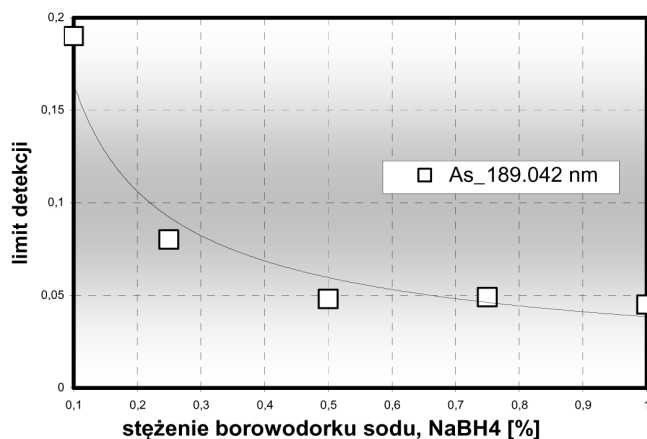
Rys. 2. Wpływ mocy przyłożonej na czułość pomiaru arsenu techniką HG-ICP-OES



Rys. 3. Wpływ mocy przyłożonej na wykrywalność arsenu techniką HG-ICP-OES



Rys. 4. Wpływ stężenia czynnika redukcyjnego na czułość pomiaru arsenu techniką HG-ICP-OES

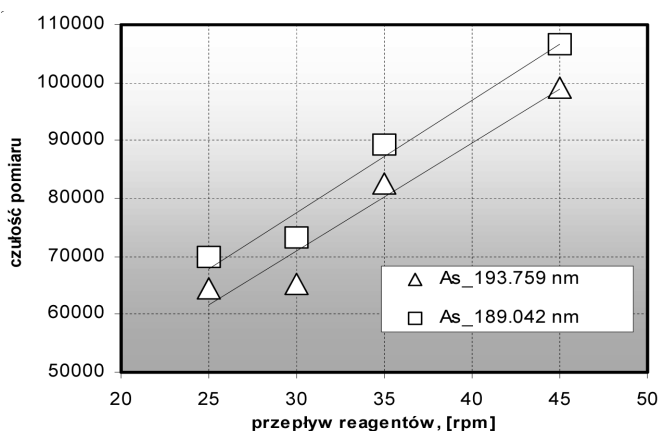


Rys. 5. Wpływ stężenia czynnika redukcyjnego na wykrywalność arsenu techniką HG-ICP-OES

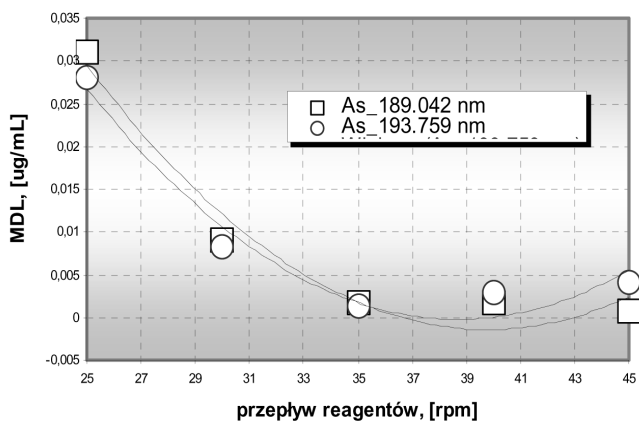
wzorcowe, zawierające odpowiednio 0,0; 0,01, 0,05, 0,10 i 0,20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  As. Zaobserwowano, że wzrost stężenia czynnika redukcyjnego w założonym zakresie stężeń wpływa korzystnie na czułość pomiaru i wykrywalność oznaczeń As ( $\text{LOD}=3\text{ s}$ ) (rys. 4, 5).

### Optymalizacja szybkości przepływu reagentów w układzie HG-ICP-OES

Następnie określono wpływ szybkości przepływu poszczególnych reagentów (roztworu próbki, reduktora i kwasu) w układzie generatora wodorków HG, w przedziale od 25 do 45 rpm, na czułość pomiaru i wykrywalność analitu. Do badań zastosowano modelowe roztwory wzorcowe, zawierające odpowiednio: 0,00; 0,01, 0,05, 0,10 i 0,20  $\mu\text{g}/\text{mL}$  As. Zaobserwowano, iż zwiększanie szybkości przepływu wszystkich trzech reagentów, w założonym zakresie obrotów/min pompy, powodowało wyraźny wzrost czułości oznaczeń arsenu (współczynników nachyleń prostych regresji  $b$ ); jednak, wraz ze wzrostem szybkości podawania reagentów do układu generatora, wykrywalność oznaczeń ( $\text{LOD}=3\text{ s}$ ) obniżała się tylko do pewnej ustalonej wartości (35 rpm), po czym obserwowano jej systematyczne pogarszanie się (rys. 6, 7).



Rys.6. Wpływ szybkości podawania reagentów na czułość pomiaru arsenu techniką HG-ICP-OES



Rys.7. Wpływ szybkości podawania reagentów na wykrywalność oznaczeń arsenu techniką HG-ICP-OES

Jako optymalną szybkość przepływu mediów (roztworu reduktora, kwasu i próbki) podawanych do układu generatora HG przez pompę nr 1, w ustalonych wcześniej warunkach plazmy ( $P=1200\text{ W}$ ) i przy stężeniu borowodorku sodu wynoszącym 0,5%  $\text{NaBH}_4$  – przyjęto wartość równą 35 rpm. Przy tej wielkości obrotów pompy nr 1, zoptymalizowano również szybkość odbierania nieprzereagowanej cieczy (ścieku) z układu reakcyjnego pompą perystaltyczną nr 2 – zastosowanie podwójnego systemu odbierania z szybkością wynoszącą 50 rpm okazało się wystarczające, by nadmiar nieprzereagowanej cieczy oraz produktów ubocznych nie przedostawał się wraz z strumieniem gazowych wodorków do źródła wzbudzenia i nie zakłócał pomiaru spektrometrycznego. Optymalne parametry pracy spektrometru HG-ICP-OES przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2

### Optymalne parametry pracy spektrometru ICP-OES (iCAP 6300 Duo, Thermo) sprzężonego z układem do generacji lotnych wodorków

Parametr pracy	Wartość parametru
Częstotliwość wzbudzenia	27,12 MHz
Moc wzbudzenia	1200 W
Obserwacja	Axialna
Detektor półprzewodnikowy	CID (Charge Injection Device)
Rodzaj palnika	Palnik HF Duo, Thermo
Rurka centralna	Ceramiczna 2.0 mm
Rodzaj komory mgielnej	brak
Rodzaj nebulizera	brak
Generator wodorków	tak
Szybkość przepływu argonu:	
-nebulizer argon pressure	-
-auxiliary gas flow	0.5 L/min
-plasma gas flow	12.0 L/min
-coolant gas flow	14.0 L/min
Szybkość pompowania (obroty):	
-próbka (pompa nr 1)	1x35 rpm
-kwas (pompa nr 1)	1x35 rpm
-reduktor (pompa nr 1)	1x35 rpm
-ściek (pompa nr 2)	2x50 rpm
Czas płukania próbki	60 s
Czas stabilizacji	5 s
Szybkość analizy	40 rpm
Czas integracji linii emisyjnych	
-Low (166-230 nm)	15 s
-High (230-847 nm)	5 s
Ilość powtórzeń/pomiar	3 - 6
Background correction	tak

Tablica 3

### Wpływ składników matrycowych na odzysk As w fortyfikowanych mieszaninach modelowych

Stosunek Analit: interferent (A/I)	Odzysk arsenu,%			
	As 189.0 nm	As 193.7 nm	As 197.2 nm	As 228.8 nm
1:0	103	102	103	103
1:1	104	104	104	103
1:10	98	98	99	98
1:100	103	103	104	103
1:1000	105	105	105	105

Tablica 4

### Badania CRM LGC Promochem Swiss Loes Soil RTH 912

As_189.0 nm	As_193.7 nm	As_197.2 nm	As_228.8 nm
Stężenie nominalne, mg/kg			
21.6 ± 3.5			
Oznaczona wartość średnia stężenia, mg/kg (n=9)			
22.56	22.30	22.42	22.43
Wartość średnia odzysku,%			
104.4	103.3	103.8	103.9

### Wpływ interferentów

W kolejnym etapie badań oszacowano odporność opracowanej metodyki analitycznej na wpływ potencjalnych interferentów. W tym celu przygotowano 5 fortyfikowanych mieszanin modelowych o rosnącej zawartości interferentów (Fe, Mn, Cr, Zn, Co, Cd, Cu, Ni, Pb), według doniesień literaturowych najsilniej zakłócających pomiar

Tablica 5

Badania CRM MBH Analytical Ltd. Kaolin KK

As_189.0 nm	As_193.7 nm	As_197.2 nm	As_228.8 nm
Stężenie nominalne, mg/kg			
15.2 ± 3.4			
Oznaczona wartość średnia stężenia, mg/kg (n=9)			
12.62	12.50	12.70	12.64
Wartość średnia odzysku, %			
83.00	82.27	83.52	83.12

Tablica 6

Wyniki oznaczeń arsenu w wybranych glinokrzemianach warstwowych techniką HG-ICP-OES ( $\bar{x} \pm ts$ , v, %)

As_189.0 nm	As_193.7 nm	As_197.2 nm	As_228.8 nm
Oznaczona wartość średnia stężenia, mg/kg (n=9)			
Bentonit (Jelsowy Potok)			
48.45 ± 1.432 5.34	49.19 ± 1.664 6.16	49.11 ± 1.277 4.67	49.23 ± 1.548 5.71
Kaolin (Egipt)			
<MDL	<MDL	<MDL	<MDL
Haloizyt			
<MDL	<MDL	<MDL	<MDL

spektrometryczny oraz stałej, znanej zawartości arsenu (0,01 mg/L As). Następnie zmierzono odzysk As w poszczególnych mieszaninach techniką HG-ICP-OES według ustalonej procedury. Zaobserwowano, że w założonym zakresie stężeń interferentów, odzysk arsenu mieścił się w dopuszczalnym przedziale 95-105%, co świadczyło o braku potencjalnych koincydencji spektralnych oraz zakłóceń od składników matrycowych (tab. 3.).

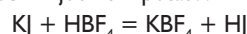
## Wyniki badań i dyskusja

Przeprowadzone w ramach niniejszej pracy badania potwierdziły możliwość spektrometrycznego oznaczania arsenu (As) w wybranych matrycach glinokrzemianowych (glebie, bentonicie, kaolinach) z wykorzystaniem techniki generowania lotnych wodorków (HG-ICP-OES) w stosunkowo prostych warunkach chemicznych i aparaturowych (tab. 4÷6). Ponieważ kinetyka tworzenia wodorków jest ściśle uzależniona od formy, w jakiej pierwiastek występuje w próbce i odmiennie przebiega tworzenie wodorków dla różnych stopni utlenienia anionów, oznaczenie całkowitej zawartości arsenu wymagało wstępnej przygotowania próbki do analizy (redukcji wstępnej do As(III)) i narzucało konieczność optymalizacji szeregu parametrów procesu generacji oraz warunków pomiarowych gwarantujących uzyskanie maksymalnej wydajności tworzenia wodorków w układzie analitycznym.

Określono, że proces wstępnej redukcji As(V) do As(III), prowadzony bezpośrednio w układzie reakcyjnym *on-line* za pomocą jodku potasu podawanego w roztworze reduktora – borowodorku sodu, nie gwarantuje satysfakcjonującej wydajności tworzenia wodorków – może być natomiast z powodzeniem realizowany poprzez zastosowanie mieszaniny redukującej (10% KI (m/v) + 1% C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (m/v) w 10% roztworze HCl) dodawanej do roztworu próbki badanej w stosunku 1:1, na okres ok. 3 h przed pomiarem. Zauważono, że przeprowadzenie pierwiastków do form na niższych stopniach utlenienia wymaga czasu, a jodek potasu wykazuje właściwą zdolność do redukcji wyłącznie w roztworze silnego kwasu mineralnego (ok. 5 M HCl), natomiast dodatek kwasu askorbinowego zabezpiecza przed utlenianiem jodu tlenem z powietrza.

Wyznaczone eksperymentalnie stężenia i przepływy reagentów warunkujące odpowiednią czułość i wykrywalność pomiaru arsenu w plazmie to: szybkość przepływu równa 35 rpm dla roztworów próbki, kwasu (5 M HCl) i reduktora (0,5% NaBH<sub>4</sub>) oraz 100 rpm dla ścieku, przy mocy plazmy wynoszącej 1200 W.

Zaproponowana procedura rozkładu matrycy próbki glinokrzemianowej była prosta i obejmowała zastosowanie stosunkowo krótkiego programu mineralizacji mikrofalowej w ciśnieniowym systemie zamkniętym, w układzie stężonych kwasów mineralnych i kompleksowania obecnych w roztworze jonów fluorkowych F<sup>-</sup>, w osobnym cyklu mineralizacji z nasyconym kwasem borowym H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Stwierdzono, że dodatek kwasu borowego w dużych ilościach (dla próbek o wysokiej zawartości SiO<sub>2</sub>) powoduje niekorzystne strącanie osadów: fluoroboranu potasu (rozpuszczalność: 0,44g/100g H<sub>2</sub>O w temp. 20°C) i kwasu jodowodorowego, podczas redukcji wstępnej mineralizatu próbki z jodkiem potasu:



Efekt ten był szczególnie niekorzystny w przypadku kaolinu charakteryzującego się stosunkowo dużą zawartością krzemionki, wpływając w konsekwencji na większą niepewność oznaczeń arsenu.

W serii eksperymentów z fortyfikowanymi roztworami modelowymi oraz podczas analizy certyfikowanych materiałów odniesienia CRM potwierdzono, że efekty interferencyjne wywoływane obecnością pierwiastków, które w warunkach reakcji generowania wodorków również mogą tworzyć lotne indywidua (metale grup przejściowych: Fe, Mn, Cr, Zn, Co, Cd, Cu, Ni, Pb), nie stanowią istotnego problemu analitycznego podczas oznaczania As w stężeniach nawet do 1000 razy przewyższających zawartość arsenu. Ponadto, oznaczenia wykonywane mogą być za pomocą krzywych wzorcowych otrzymywanych na drodze kalibracji metodą serii wzorców, przygotowanych identycznie jak roztwory próbek badanych (uwzględniając etap redukcji wstępnej).

Ostatecznie możliwości analityczne metodyki oznaczania śladowych zawartości As techniką HG-ICP-OES sprawdzono i scharakteryzowano na drodze walidacji poprzez wyznaczenie kolejnych cech charakterystyki metody, takich jak: granice wykrywalności i oznaczalności, zakres roboczy i liniowość stężeń, precyzja, dokładność oraz niepewność pomiaru przy zastosowaniu certyfikowanych materiałów odniesienia, próbek fortyfikowanych oraz archiwalnych próbek rzeczywistych o dobrze scharakteryzowanej matrycy (tab. 7). Za kryterium weryfikacji ocen statystycznych przyjęto poziom ufności P=0,95, a do weryfikacji hipotez statystycznych przyjmowano z zasady tylko wyniki pomiarów nieobarczone błędem grubym (po sprawdzeniu surowych danych pomiarowych i odrzuceniu wszystkich wyników odbiegających z zastosowaniem testu Q Dixon-Deana).

Stwierdzono, że w założonych zakresach roboczych stężeń (0,01–1,00 mg/L As) krzywe kalibracji dla różnych linii emisyjnych arsenu charakteryzowały się bardzo dobrą liniowością – współczynniki korelacji liniowej *r* były w każdym przypadku większe od 0,9995, a wartości ich statystyk *t* istotnie różne od zera. Obliczone wartości parametrów statystycznych prostych regresji, to jest: współczynników przecięcia prostej z osią zmiennej zależnej  $a \pm \Delta a$  i współczynników kierunkowych (nachylenia prostej)  $b \pm \Delta b$  potwierdzały, że opracowana metodyka jest czuła i specyficzna (brak stałego błędu systematycznego niezależnego od stężenia oraz błędu proporcjonalnego wskazywał z dużym prawdopodobieństwem na brak wpływu zmian łącznego składu matrycy na wartość sygnałów analitycznych). Niepewność kalibracji wyrażona współczynnikiem zmienności była w każdym przypadku niższa od wartości granicznej równej 3%. Analiza reszt (różnic między zmierzoną wartością intensywności roztworu wzorcowego, a wartością obliczoną z krzywej kalibracji dla tego roztworu) wskazywała na ich równomiernie rozłożone wokół wartości zero i brak istnienia trendu w funkcji stężenia, co potwierdziło dodatkowo liniowość wyznaczonych krzywych. Otrzymane wartości stężeń roz-

Parametry walidacyjne metody oznaczania arsenu techniką HG-ICP-OES

Lp.	Cecha charakterystyczna metody badawczej	Wynik walidacji	Kryteria akceptacji cechy oraz wynik oceny
1.	<b>Selektywność i specyficzność</b>	$a \pm t_{a(0,6;4)} S_a = -195.611 \pm 407.964 \text{ Cts/S As}$ $t_{r(0,6;4)} < t_{kryt} (1.332 < 2.777)$	Wartości statystyk <i>t-Studenta</i> nieistotne (bliskie zeru) – <b>brak wpływu zmian łącznego składu matrycy na wartość sygnału analitycznego</b> , metoda specyficzna, prawdopodobnie nie obciążona stałym błędem systematycznym
2.	<b>Liniowość</b>	$r^2 = 0,9999$ ; $t_{r(0,6;4)} > t_{kryt} (226.897 > 2.777)$	Wartości statystyk <i>t-Studenta</i> istotne (bliskie jedności) – <b>metoda jest liniowa w założonym zakresie roboczym stężeń</b>
3.	<b>Granica wykrywalności</b>	LOD=0,003 mg/L As	Zaakceptowano
4.	<b>Granica oznaczalności</b>	LOQ=0,01 mg/L As	Zaakceptowano
5.	<b>Granica oznaczania ilościowego procedury</b>	MDL=0,0002 <b>Źródła błędów w technice generowania wodorków% As</b>	Zaakceptowano
6.	<b>Czułość metody</b>	$b \pm t_{b(0,6;4)} S_b = 71608 \pm 876$ $\left[ \frac{\text{Cts} / \text{S}}{\text{mg} / \text{L}} \right]$ $t_{r(0,6;4)} > t_{kryt} (226.897 > 2.777)$	Wartości statystyk <i>t-Studenta</i> istotne (bliskie jedności) – <b>metoda jest czuła</b>
7.	<b>Niepewność kalibracji</b>	$V_m = 1,27\%$	< 3% <b>poniżej wartości granicznej</b>
8.	<b>Niepewność współczynnika odzysku z badań materiałów CRM</b>	$\frac{\text{Gleba RTH 912}}{R} = 1.03 \pm 0.20$ $\frac{\text{Kaolin KK}}{R} = 0.83 \pm 0.09$	Dla CRM Gleba RTH 912 współczynnik odzysku jest nieistotny, zawiera w przedziale wartości 1 Dla Kaolin KK współczynnik odzysku jest istotny, nie zawiera w przedziale wartości 1 W każdym przypadku oznaczona średnia wartość stężenia As w materiale kontrolnym mieści się w przedziale niepewności obu materiałów CRM – można przyjąć, że <b>metoda nie jest obciążona błędem systematycznym spowodowanym, np. niecałkowitym wydzieleniem analitu z matrycy</b>
9.	<b>Średnia niepewność odzysku</b>	$\overline{V_R} = 5,1\% \text{ As (gleba RTH 912)}$ $\overline{V_R} = 4,1\% \text{ As (kaolin KK)}$	< 8-11% <b>poniżej wartości granicznej</b> dla poziomu stężenia analitu równego 100 -10 ppm wg GeoPT
10.	Średnia wartość obciążenia metody (błędu systematycznego)	$\overline{B} = 3.9\% \text{ As (gleba RTH 912)}$ $\overline{B} = 17.8\% \text{ As (kaolin KK)}$	Zaakceptowano
11.	<b>Precyzja w warunkach powtarzalności</b>	$V_r = 2.64\% \text{ As (gleba RTH 912)}$ $V_r = 4.58\% \text{ As (kaolin KK)}$	< 11-15% <b>poniżej wartości granicznej</b> dla poziomu stężenia analitu równego 1000 -100 ppb wg AOAC < 8-11% <b>poniżej wartości granicznej</b> dla poziomu stężenia analitu równego 100 -10 ppm wg GeoPT
12.	<b>Niepewność złożona metody</b>	$u_c = 7,1\% \text{ As (gleba RTH 912)}$ $u_c = 18.9\% \text{ As (kaolin KK)}$	<b>Zaakceptowano</b>
13.	<b>Niepewność rozszerzona metody (k=2),</b>	$U = 15\% \text{ As (gleba RTH 912)}$ $U = 38\% \text{ As (kaolin KK)}$	Zaakceptowano

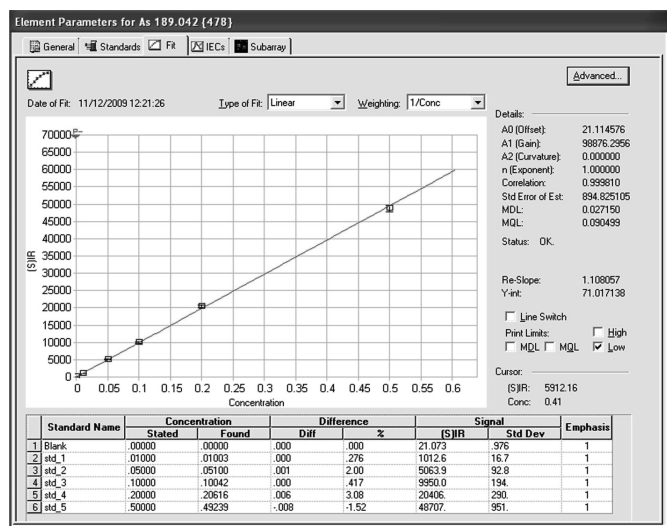
tworów wzorcowych mieściły się w dopuszczalnych granicach błędu, co świadczyło, iż są wiarygodne (rys. 8).

Oznaczenia spektrometrycznie arsenu wykonywano stosując 4 linie emisyjne (189.0 nm; 193.7 nm; 197.2 nm i 228,8 nm), stosunkowo wolne od interferencji spektralnych i matrycowych (rys. 9). Niestety dla wszystkich linii emisyjnych wariacje i współczynniki zmienności granic zakresu roboczego (stężeń) różniły się istotnie statystycznie, wskazując na zmienną precyzję pomiarów w założonym zakresie stężeń (korelacja odchylenia standardowego w funkcji stężenia była istotna). Ze względu na pomiary w pobliżu granic oznaczalności me-

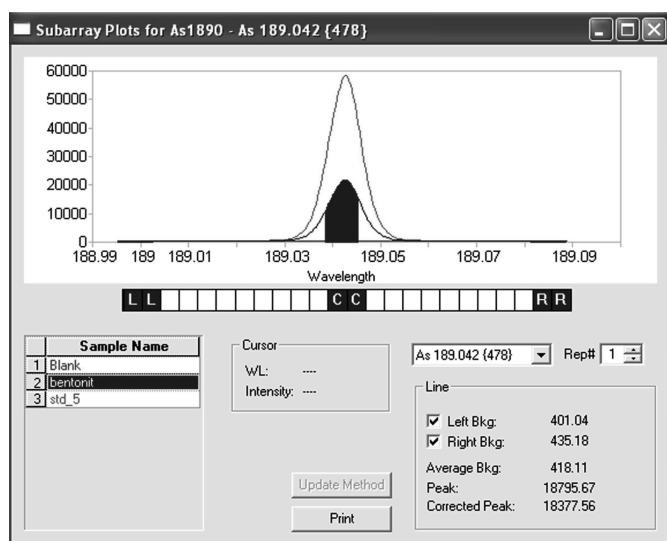
tody, zakresy robocze stężeń zaakceptowano, jednak w niektórych przypadkach (np. dla bardzo czułych linii emisyjnych arsenu: 189.0 i 193.7 nm) rozważyć można dalsze obniżenie granicy proponowanego zakresu stężeń.

Opracowana metoda charakteryzowała się również dość niskimi granicami wykrywalności i oznaczalności, wyznaczonymi w oparciu o tzw. ślepe mineralizacje poddawane równoległe z próbkami badanymi procedurze analitycznej (LOD = 0,01 mg/L As).

Dokładność i poprawność metodyki analitycznej sprawdzona poprzez zbadanie odzysku na jednym (przeciętnym) poziomie stężenia



Rys. 8. Krzywa wzorcowania dla As 189.042 nm



Rys. 9. Sygnał analityczny As 189.04 nm dla ślepej próby, próbki analitycznej i wzorca

analitu z zastosowaniem dwóch certyfikowanych materiałów odniesienia: gleby – traktowanej jako materiał glinokrzemianowy z dodatkiem substancji organicznych oraz kaolinu, była poprawna i mieściła się w przedziale granicznym: (0,8–1,1) wg kryteriów dotyczących jakości badań geochemicznych wyznaczonych przez organizację GeoPT (Geostandards and Geoanalytical Research). Poza tym, średnia wartość odzysku wyznaczona w oparciu o wyniki wielokrotnych analiz materiału kontrolnego, zawierała się w przedziale niepewności podanej przez producenta materiału CRM i wskazywała z dużym prawdopodobieństwem, że metoda nie jest obciążona stałym błędem systematycznym.

Powtarzalność metody wyznaczona w oparciu o rozstępy wyników pomiarowych uzyskiwanych przez tę samą osobę, dla tej samej próbki rzeczywistej i w krótkim odstępie czasu potwierdziła akceptowalną precyzję w warunkach powtarzalności (11%, kryteria GeoPT), ulegała jednak stopniowemu pogarszaniu wraz ze zbliżaniem się mierzonych wartości stężeń analitu w kierunku granic oznaczalności metody LOQ. Serie oznaczeń analitów wykonywane równolegle nie różniły się istotnie statystycznie pod względem dokładności.

Niepewność rozszerzona metody wyrażona zgodnie z prawem propagacji niepewności, jako suma niepewności standardowych: kalibracji, odzysku analitu z matrycy próbki, obciążenia metody oraz precyzji w warunkach powtarzalności, wyznaczona w oparciu o analizy CRM wynosiła odpowiednio: 15% As (gleba RTH 912) oraz 38% As (kaolin KK).

Podsumowując, należy stwierdzić, że zastosowanie równoczesnego spektrometru emisyjnego ICP z poziomą geometrią palnika

plazmowego i generacją wodorków umożliwiło znaczną poprawę oznaczalności arsenu w porównaniu do stosowanych wcześniej metod konwencjonalnych, a opracowana metodyka cechuje się licznymi zaletami, z których najważniejsze to: dobra powtarzalność wyników analitycznych, wysoka czułość i selektywność oraz niska granica oznaczalności. Należy jednak pamiętać, że niezależnie od wszelkich zalet metody generowania wodorków jej stosowanie związane jest z koniecznością optymalizacji szeregu parametrów w celu uzyskania maksymalnej wydajności generowania wodorków poprzez, między innymi: dobór optymalnych parametrów związanych ze stężeniem kwasu oraz stężeniem i ilością reduktora (wartościowość oznaczanych pierwiastków ma znaczny wpływ na czułość pomiaru); zapewnienie skutecznego transportu wytworzonego wodorku do źródła wzbudzenia uwzględniając trwałość wodorku; a także dobór warunków pomiarowych gwarantujących odpowiednią czułość i precyzję oznaczeń (moc wyładowania plazmy, przepływy gazów plazmowych, położenie palnika plazmowego, dobór linii analitycznych, granica oznaczalności).

## Literatura

- Jakubowska M.: *Metody Sprawdzania Wiarygodności Wyników Analizy Chemicznej*. AGH Kraków 2001.
- Sargent, MacKay G.: *Guidelines for Achieving Quality in Trace Analysis*. ISSN: 0 85404 402 7, RSC 1995.
- PN-EN 14546:2005: *Artykuły żywnościowe – Oznaczenie pierwiastków śladowych – Oznaczenie całkowitej zawartości arsenu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generacją wodorków HGAAS) po mineralizacji suchej*.
- PN-EN 14627:2005: *Artykuły żywnościowe – Oznaczenie pierwiastków śladowych – Oznaczenie całkowitej zawartości arsenu i seleniu metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej z generacją wodorków (HGAAS) po mineralizacji ciśnieniowej*.
- Garboś S., Wojtczak M.: *Zastosowanie atomowej spektrometrii i technik łączonych w analizie śladowej i specyjacyjnej z elementami walidacji*. Aktualne zagadnienia związane z kontrolą jakości wody, PZH Warszawa 2003.
- Niedzielski P.: *Źródła błędów w technice generowania wodorków*. GBC Ślesin 2002.
- Thompson M., Pahlavanpour B., Walton S.J., Krikbright G.F.: *Analyst* 1978, **102**, 568.
- Nakahara T.: *Hydride Generation Techniques in Atomic Spectroscopy* [w]: *Advances in Atomic Spectroscopy* 2, Greenwich 1995, 139-153.
- Narasaki H.: *Hydride Generation Sample Introduction for Spectroscopic Analysis in Environmental Samples*. [w]: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, Wiley 2000, 2643-266.
- Sturgeon R.E., Mester Z.: *Anal. Chem.* 2002, **56**, 202A.
- Takase I., Pereira H.B., Luna A.S., Grinbergi P., Calixto de Campos R.: *Quim. Nova* 2002, **25**, 1132.
- Bolea E., Laborda F., Castillo J.R., Sturgeon R.E.: *Spectrochimica Acta* 2004, **B 59**, 505-513.
- Pohl P.: *Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry*. *Trends in Analytical Chemistry* 2004, **23**, 87.
- Ribeiro A.S., Vieira M.A., Curtius A.J.: *Spectrochimica Acta* 2004, **B 59**, 243.
- Zoltan T., Benzo Z., Murillo M., Marcano E., Gómez C., Salas J. and Quintal M.: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2005, **382**, 1419.
- Narasaki H., Cao Jun-Yan.: *Atomic Spectroscopy* 1996, **17(2)**, 77.
- Hong-Bing H., Hisatake N.: *Atomic Spectroscopy* 1998, **19(1)**, 23.
- Kabata-Pendias A., Szeke B.: *Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego*. Wyd. Eduk. Zofii Dobkowskiej, Warszawa, 1998.
- Niedzielski P., Siepak M., Siepak J.: *Rocznik Ochrony Środowiska* 2000, **2**, 317-341.

Mgr inż Magdalena PIĄTKOWSKA ukończyła wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach (1999). Jest specjalistą badawczo-technicznym i kierownikiem Laboratorium Analitycznego w Oddziale Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach. Specjalność – chemia analityczna, analiza instrumentalna.