

Spektrofotometryczne oznaczanie wanadu w próbkach wody

Barbara Marczevska*

Niezmiernie ważnym zagadnieniem analitycznym jest oznaczanie stężeń śladowych ilości pierwiastków w różnych materiałach, szczególnie w przypadkach, gdy występują one w formach toksycznych. Oznaczanie takich pierwiastków w wodzie, która jest konieczna do życia dla wszystkich istot żyjących, wydaje się podwójnie ważne. Do tej grupy pierwiastków należy wanad. W oznaczaniach stężenia wanadu zarówno bezpośrednio jak i ze wstępnym przygotowaniem próby szeroko są stosowane techniki spektroskopowe. W niniejszej pracy na podstawie wybranych pozycji literaturowych przedstawiono oznaczanie wanadu w wodzie z zastosowaniem metody spektrofotometrycznej.

Wprowadzenie

Wanad stanowi około 0,014% składu skorupy ziemskiej. Wchodzi w skład około 65 minerałów. Do najważniejszych z nich należą: wanadynit $PbCl_2 \cdot 3Pb_3(VO_4)_2$, patronit VS_4 , karnotyt $K_2(UO_2)_2[VO_4]_2 \cdot 3H_2O$. Występuje on w rudach tytanu, żelaza, uranu, w ropie naftowej, w węglu, glebach oraz we wszelkich rodzajach wód występujących na ziemi.

Metaliczny wanad jest wykorzystywany przy produkcji stali, do otrzymywania nadprzewodzących stopów. Wykorzystuje się go do otrzymywania nanomateriałów [1-3] oraz w syntezie organicznej. Tlenek wanadu V_2O_5 jest stosowany jako katalizator.

Dla organizmów żywych wanad może być substancją toksyczną, leczniczą lub konieczną do życia. Pierwszy opis toksyczności wanadu podaje praca Larmutha z 1877 roku [4], natomiast opis korzystnego wpływu na zdrowie po-

jawia się dopiero na przełomie XIX i XX wieku, w którym francuscy lekarze proponują pacjentom z cukrzycą dla poprawienia stanu ich zdrowia podawanie metawanadanu(V) sodu ($NaVO_3$) [5]. Stosunkowo niedawno wanad jako mikroelement stał się przedmiotem zainteresowania dietetyków. Wanad wchodzi w skład wielu organizmów morskich (owoce morza, ryby) [6,7] oraz świeżych owoców, warzyw, grzybów i przypraw [8,9].

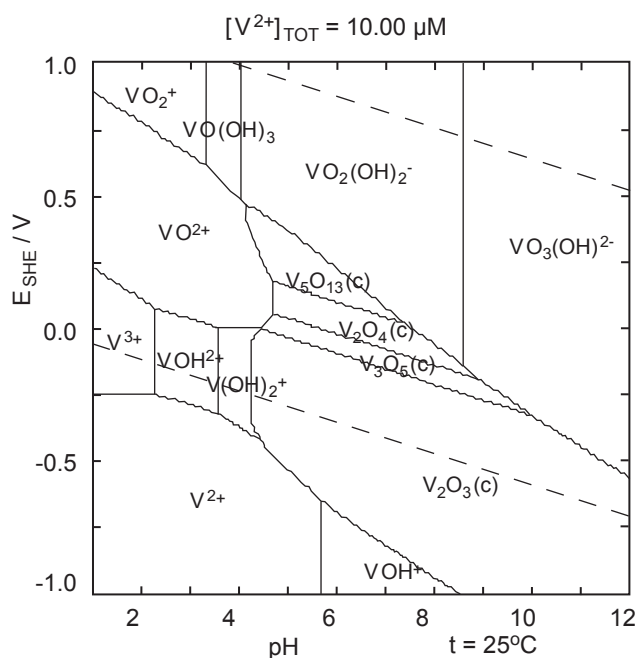
W środowisku naturalnym obecność wanadu związana jest z aktywnością wulkanów, wietrzeniem skał, parowaniem oceanów, pożarami lasów, procesami glebotwórczymi. Groźne wydają się źródła antropomorficzne, związane przede wszystkim z przemysłem chemicznym, spalaniem paliw opałowych i napędowych. Jest to największe źródło wanadu, zanieczyszczające powietrze, gleby i wody.

Woda stanowi główny składnik żywych organizmów,

w których pełni rolę rozpuszczalnika, czynnika transportującego i czynnika związanego z wymianą ciepła. Wodę nie tylko pijemy, służy ona również do produkcji między innymi płynów dializacyjnych, czy infuzyjnych. Skład wody wpły-

wa na zdrowie, a w niektórych przypadkach decyduje o życiu żywych organizmów.

Wody oceanów i morskie mogą zawierać zbyt duże ilości wanadu spowodowane wyciekami z platform, statków, zbiorników oraz doświadczeń



Rys. 1. Diagram Pourbaix postaci wanadu w wodzie
Ta grafika została opublikowana jako własność publiczna przez jego autora, Cadmium, w projekcie angielskim Wikipedii.



nuklearnych. Działalność rolnicza, ścieki przemysłowe i komunalne zanieczyszczają jeziora i rzeki.

Wanad w roztworach wodnych występuje na różnych stopniach utlenienia jako wanad(II), wanad(III), wanad(IV) i wanad(V). Postać wanadu(II) jest nietrwała i ulega łatwo utlenieniu. Wanad na trzecim stopniu utlenienia występuje w roztworach wodnych w postaci związków kompleksowych [10,11]. Wanad na czwartym stopniu utlenienia istnieje w wodzie jako jon oksowanadu(IV) VO_2^{2+} . Wanad(IV) może istnieć w roztworach o charakterze redukującym będąc stabilnym w środowisku o pH poniżej 2. Przy wyższych wartościach pH jest utleniany do V(V). Wanad(V) w zależności od stężenia, pH, zawartości innych jonów oraz wartości potencjału redoks może tworzyć szereg jonów [12]. W środowisku kwaśnym występuje jako jon VO_2^{2+} a w zasadowym i jako VO_4^{3-} . Z badań wynika, że jest on dominującą postacią w dobrze natlenionych wodach. Postaci wanadu w wodzie na różnych stopniach utlenienia w zależności od potencjału redoks i pH dobrze obrazuje diagram Poubaix'a [13,14] przedstawiony na rys. 1.

Stężenie wanadu w wodach naturalnych jest zawarte w granicach $0,05-2,5 \mu\text{g l}^{-1}$ [15-19]. Potencjał redoks jest uzależniony od pH, stężenia anionów Cl^- i HCO_3^- i stężenia O_2 . Obecność wanadu na różnych stopniach utlenienia w wodzie odgrywa bardzo ważną rolę w chemii środowiskowej. Badania przedstawiające oznaczanie stężenia

wanadu w wodach to prace dotyczące zarówno zawartości całkowitego wanadu w badanych próbach albo specjacji. W analizie specjacyjnej szczególnie ważne jest zwrócenie uwagi na stabilność form wanadu.

Wanad w wodach naturalnych występuje w postaci V(IV) i V(V). Wykazują się one różnymi właściwościami toksycznymi dlatego dokładne ustalenie ich stężenia dostarcza więcej informacji niż oznaczenie całkowitej zawartości wanadu.

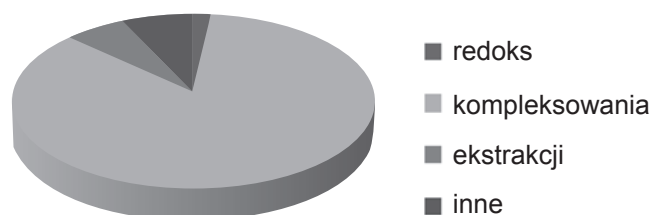
Oznaczanie i monitorowanie stężenia wanadu jest niezmiernie ważnym problemem w badaniach środowiskowych, dlatego wiele ośrodków badawczych zajęło się tym zagadnieniem również w aspekcie oznaczania tego pierwiastka w wodach naturalnych.

Celem niniejszej pracy było przedstawienie możliwości oznaczania wanadu w wodach naturalnych wykorzystując technikę spektrofotometryczną.

Techniki spektroskopowe

Do oznaczania wanadu stosowano wiele różnych technik spektrometrycznych włączając w to spektrofotometrię UV-VIS, atomową spektroskopię absorpcyjną (AAS), atomową spektrometrię absorpcyjną z atomizacją elektrotermiczną (ET AAS), spektrometrię emisji optycznej ze wzbudzeniem w indukowanej plazmie (ICP OES) i spektrometrię mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP MS). Ogólny opis spektrofotometrycznego oznaczania wanadu zawierają prace przeglądowe [20-22].

udział %



Rys. 2. Udział rodzajów procesów wykorzystywanych do oznaczania wanadu metodą spektrofotometryczną. Na podstawie pracy [22]

Bezpośrednia spektrofotometryczna metoda oznaczania wanadu w różnych próbach opiera się na otrzymaniu związków chemicznych absorbujących promieniowanie UV. Do otrzymania tego rodzaju związków wykorzystuje się reakcje redoks, reakcje katalityczne, enzymatyczne, tworzenia kompleksów w tym związków z mieszanymi ligandami. Rys. 2 przedstawia udział rodzajów procesów wykorzystywanych do oznaczania wanadu metodą spektrofotometryczną.

Największą ilość procedur oznaczania wanadu opracowano na podstawie tworzenia się barwnych związków kompleksowych z ligandami organicznymi. Ligandy te powinny spełniać zasadniczo trzy warunki:

- 1) tworzenie kompleksu jest szybkie,
 - 2) związki kompleksowe V(IV) i V(V) są o różnej budowie,
 - 3) utworzony kompleks absorbuje promieniowanie UV.
- Odczynniki, które spełniają te wymagania to między innymi 3-hydroksy-2-(2-tienylo)-4H-

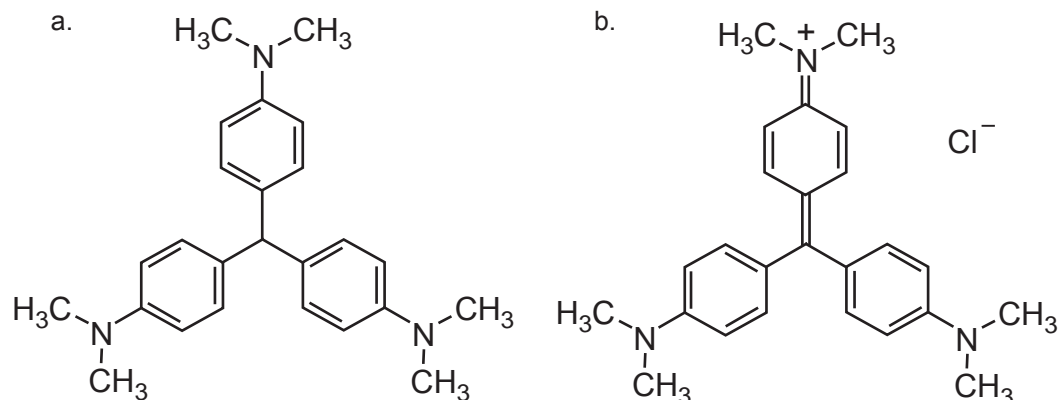
-chromen-4-on (HTC), który tworzy ciemny żółty kompleks z wanadem [23], 6-chloro-3-hydroksy-2-[2-(5-metylofuryl)]-4H-chromen-4-on [24], 2-hydroksy-3-metoksy-benzaldehyd tiosemikarbazon [25], wariamina (VB) niebieski kompleks [26], 1-(2-hydroksy-4-metoksy benzofenono)-4-fenyltiosemi-karbazon (HMBPT) [27] i pirogallol czerwony kompleks [28].

Spektrofotometryczne metody oznaczania wanadu są użyteczne ze względu na ich prostotę i niskie koszty aparatury wykonywanego oznaczenia, co sprawia, że technika jest dostępna dla wielu użytkowników. Mankamentem jest jednak to, że granice wykrywalności w tej metodzie wahają się w granicach od $0,1-0,5 \text{ mg l}^{-1}$, a zatem nie spełniają wymagań dotyczących prób środowiskowych. Dlatego w bezpośrednim oznaczaniu spektrofotometrycznym wody sięgnięto przede wszystkim po metody katalityczne lub metody połączone ze wstępnym rozdzieleniem lub/i zagęszczaniem.

Oznaczanie próbek wody z wykorzystaniem pomiarów spektrofotometrycznych

Poniżej przedstawiono przykłady różnych metod oznaczania wanadu całkowitego lub na IV i V stopniu utlenienia w próbkach wody naturalnej z wykorzystaniem spektrofotometrii. Oznaczenia te prowadziło się wykorzystując reakcje redoks, reakcje kompleksowania często z uprzednim zagęszczaniem lub/i rozdzielaniem a także z wykorzystaniem reakcji katalitycznych.

Przykładem wykorzystania reakcji redoks jest zaproponowana przez Mathew'a i wsp. [29] bezpośrednia spektrofotometryczna metoda oznaczania wanadu. Metoda ta opiera się na właściwościach utleniających wanadu(V). Wanad(V) selektywnie utlenia fiolet leukokryształiczny [rys.3 (a)] do fioletu krystalicznego [rys.3 (b)] w obecności kwasu fosforowego. Otrzymany barwnik wykazuje maksymalną absorpcję przy długości fali 590 nm. Prawo Beer'a jest spełnione w zakresie stężeń wanadu 0,06-0,6 mg^l⁻¹. Do pomiarów stosowano spektrofotometr Systronics 106. Opisaną metodę zastosowano do oznaczania wanadu w wodzie rzeki Shivanath i wody zanieczyszczonej przez przemysł metalowy. Oznaczenia dla wody rzecznej dały wynik



Rys. 3. Wzór fioletu leukokryształicznego - a, fioletu krystalicznego - b

negatywny natomiast oznaczenia stężenia wanadu w wodzie zanieczyszczonej przez zakłady przemysłowe przedstawia tabela 1.

Otrzymane wartości są poniżej maksymalnego dopuszczalnego stężenia (0,1 mg^l⁻¹) zalecanego przez National Academy of Sciences, USA dla wody do nawadniania [30].

Kumar i wsp. [31] zaproponowali spektrofotometryczne oznaczanie wanadu(V) wykorzystując jego właściwości utleniające. W metodzie tej oznaczenie spektrofotometryczne opiera się a na utlenianiu albo 4-aminoantypiryny (4-AAP) przez wanad w środowisku kwaśnym (pH 3) i sprzężeniu z N-(1-naftylo) dichlorowodorem etylenodiaminy (NEDA) – otrzymując pochodną koloru fioletowego albo na utlenianiu chlorowodoru

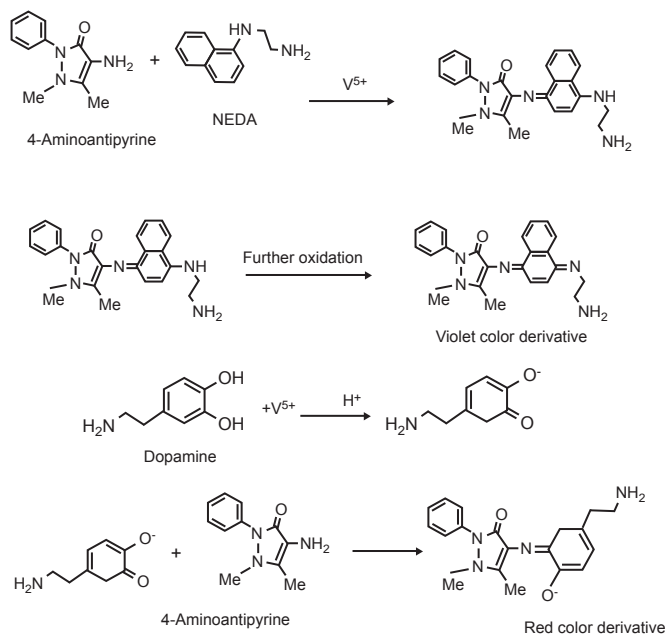
dopaminy (DPH) przez wanad w środowisku kwaśnym i sprzężeniu z 4-AAP – uzyskując pochodną czerwonego koloru co przedstawia rysunek 4. Do pomiarów stosowano spektrofotometr HITACHI U 2001. Związek o kolorze fioletowym posiada maksimum absorpcji przy długości fali 565 nm i jest trwały przez 2 dni. Pochodna o kolorze czerwonym

o maksimum absorpcji przy długości fali 494 nm jest trwała do 9 dni. Prawo Beera jest słuszne dla wanadu w zakresie stężeń 0,025-4,5 μg^{ml}⁻¹ (pochodna o kolorze fioletowym) i 0,045-5,0 μg^{ml}⁻¹ (czerwony kolor pochodnej), Ustalono optymalne warunki reakcji i wpływ interferentów. Proponowane metody były stosowane do analizy wanadu(V).

Tabela 1. Oznaczanie wanadu w wodzie rzecznej i wodzie zanieczyszczonej przez przemysł

Próba	Stężenie wanadu [μg ^l ⁻¹]
Woda rzeczna	-
Woda zanieczyszczonej	76
Woda zanieczyszczonej	90
Woda zanieczyszczonej	83

Na podstawie danych w pracy [29].



Rys. 4. Schemat reakcji utleniania i sprzężenia 4-AAP-NEDA oraz DPH-4AAP [31]



Każdy próba wody naturalnej była filtrowana a następnie analizowana. Test na obecność wanadu był negatywny. Do próbek wody dodawano znane ilości wanadu(V) i analizowano proponowaną procedurą.

Ahmed i wsp. [32] zastosowali bezpośrednią metodę spektrofotometryczną do oznaczania wanadu (V), wykorzystując tworzenie się związku wanadu z 1,5-difenylokarbazydem w słabo kwaśnym środowisku o pH = 4,0 w 50% acetonowym roztworze. Otrzymany związek chelatowy o kolorze czerwono-fioletowym, wykazuje maksimum absorpcji dla fali o długości 531 nm.

Liniowy wykres kalibracyjny uzyskano w zakresie stężeń

Tabela 2. Zawartość wanadu w próbkach wody

Próbka	Stężenie V(V) [$\mu\text{g l}^{-1}$]
Woda wodociągowa	1,6
Woda ze studni	8,0
Woda deszczowa	1,4
Woda rzeczna	12,2 5,0
Woda morska	5,0 6,0
Woda jeziora	18,5
Ścieki wodne	35,0
Eastern refinery	145,0

Na podstawie danych w pracy [32].

0,1 do 30 $\mu\text{g ml}^{-1}$. Metoda była zastosowana do oznaczania wanadu w wodach naturalnych co przedstawia tabela 2.

W wielu oznaczeniach wykorzystują się proces ekstrakcji. Utworzony barwny kompleks ekstrahuje się najczęściej chloroformem, cykloheksa-

nem, alkoholami, chloroformem czy benzenem.

Proces ekstrakcji kolorowego kompleksu do oznaczania wody wodociągowej zastosowali Abebaw i wsp. [33]. Otrzymany w wyniku reakcji wanadu(V) z kwasem N-fenyllocynamohydroksamowym (PCHA) w obecności azydru

związek kompleksowy koloru niebieskawofioletowego o składzie V(V)-PCHA- N_3 ekstrahowano chloroformem w obecności HCl. Badania ilościowe wykonano spektrofotometrycznie stosując długość fali 370 nm. Do pomiarów stosowano spektrofotometr A Beckman model-24 UV-VIS. Zakres liniowości prawa Beera wynosił 0,06-6 mg l^{-1} . Granica wykrywalności 60 $\mu\text{g l}^{-1}$, RSD 1,3% (dla n=10 w próbkach o stężeniu 4 mg l^{-1}). Stwierdzono, że jony zwykle towarzyszące wanadowi w roztworze nie wpływają na oznaczenie. W badanej wodzie wodociągowej nie wykryto obecności wanadu. Nie jest to dziwne, gdyż limit detekcji tej metody jest dużo powyżej stężeń

THE LINDE GROUP

Linde

Gazy specjalne HiQ®.

Gwarantujemy właściwą jakość.

Wysoka czystość, dokładność przygotowania i pewność co do składu to podstawowe wymagania stawiane gazom specjalnym. Odpowiedzią na te wymagania są gazy specjalne HiQ® – gazy czyste i wysokiej jakości mieszanki gazowe gwarantujące pewność i niezawodność pomiarów i kalibracji. Dla najbardziej wymagających zastosowań oferujemy gazy specjalne HiQ®60 o wydłużonym okresie stabilności a także mieszanki gwarantowane normami ISO 17025 i ISO Guide 34.

HiQ®. Dla nas liczy się precyzja. We wszystkim, co robimy.

Skontaktuj się z nami:
Tel. +48.600.060.914

Linde Gaz Polska Sp. z o.o., al. Jana Pawła II 41a, 31-864 Kraków
Telefon: +48.12.643.92.00, Fax: +48.12.643.93.00; www.linde.pl



HiQ® jest zarejestrowanym znakiem towarowym Grupy Linde.

wanadu, które zazwyczaj występują w próbkach wody.

Przykład ekstrakcyjno-spektrofotometrycznej metody oznaczania wanadu(V) w wodzie podaje praca Gavazov i wsp. [34]. Metoda polega na ekstrakcji do chloroformu związku V(V)-PAR-INT [PAR-sól disodowa 4-(2-pirydyla-zo)rezorcyny, (INT)-chlerek 2-(4-jodofenylo-3-(4-nitrofenylo)-5-fenylo-tetrazolowy], który otrzymywano w obecności kwasu cykloheksanodiaminotetraoctowego (CDTA) i NH_4F jako substancji maskujących o pH w granicach 5,5-7,5. Pomiary spektrofotometryczne wykonywano przy pomocy spektrofotometru Specol (Carl Zeiss, Germany) stosując długość fali 560 nm. Metoda oznaczania V(V) w wodach pitnych mogła być z powodzeniem stosowana do oznaczania wanadu powyżej zawartości $3 \mu g l^{-1}$ bez dodatkowego zatężania. Prawo Beera było spełnione w zakresie stężeń V(V) 3-300 $\mu g l^{-1}$. Dla wykonanych pomiarów uzyskano zadowalającą dokładność i precyzję. Otrzymana wartość względnego odchylenia standardowego (RSD) zawarta była w zakresie 6,5-23,2% przy oznaczaniu $6,3 \mu g l^{-1}$ V(V) dla $n=5$. Tylko obecność Ca(II) zakłócała oznaczenie. Usuwano go przez wytrącenie i odsączenie w postaci CaF_2 . Proponowany sposób oznaczania umożliwia również oznaczanie wanadu(IV) metodą pośrednią, z różnicy pomiędzy całkowitym stężeniem wanadu, a stężeniem wanadu(V). Całkowitą ilość wanadu otrzymano po utlenieniu V(IV)

Tabela 3. Oznaczanie wanadu(V) w próbkach wody pitnej

Rodzaj próbki wody	Stężenie wanadu [$\mu g l^{-1}$]
1. wodociągowa	$6,3 \pm 7,5\%$
2. wodociągowa	$3,8 \pm 19,5\%$
3. wodociągowa	$4,2 \pm 23,2\%$
4. mineralna	$4,0 \pm 11,9\%$

Na podstawie danych w pracy [34].

Tabela 4. Stężenie wanadu (IV) i (V) w próbkach wody podziemnej

Badana próbka	Stężenie wanadu [$\mu g l^{-1}$]	
	V(IV)	V(V)
1	6,9	6,3
2	5,7	5,1
3	6,0	5,2
4	5,7	5,6

Na podstawie danych w pracy [35].

przy pomocy $KBrO_3$. W tabeli 3 przedstawiono oznaczone stężenia wanadu(V) w wodzie mineralnej i wodociągowej w różnych miejscowościach w Bułgarii w rejonie Płowdiw. Otrzymane wartości stężenia wanadu wyżej opisaną metodą są w dobrej zgodności z wartościami uzyskanymi metodą ICP-MS.

Przykładem oznaczania w wodzie podziemnej obu postaci wanadu na IV i V stopniu utlenienia stosując zatężanie i rozdzielanie jest praca Bosque-Sendra i wsp. [35]. W pracy zastosowano stały wymiennicz jonowy Sephadex DEAE A-25 z eriochromocyjaniną R (ECR). Oznaczanie wykonywano w dwóch etapach. Pierwszy etap to zatężanie i oddzielanie wanadu(IV). Drugi etap to redukcja do wanadu V(IV) oddzielonego wanadu(V) kwasem askorbowym.

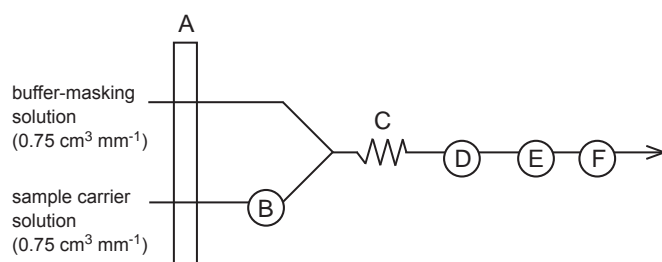
Do określenia stężenia wanadu stosowano spektrofotometr A Perkin Elmer Lambda 2 UV-Vis. Wanad oznaczano metodą dodatku wzorca. Absorbancję utworzonego kompleksu V(IV)-ECR oznaczano

stosując długość fali 563 nm dla V(IV), 585 nm, dla V(V) i dla obu postaci 750 nm. Do wartości $150 \mu g l^{-1}$ wykres krzywej kalibracyjnej był liniowy. RSD wynosił 4,7% dla V(IV) i 4,0% dla V(V) ($n=4$), a granice wykrywalności 1,6 i $1,4 \mu g l^{-1}$ odpowiednio dla V(IV) i V(V). Próbkę do badań pobierano co 5 miesięcy. Przed przystąpieniem do pomiaru próbkę 1 zakwaszono kwasem azotowym ($pH=2,2$), a następnie przesączono przez filtr o wielkości porów membrany $0,45 \mu m$. Próbkę 2 przesączono i zaraz analizowano. Próbkę trzecią zakwaszono kwasem azotowym ($pH 2,2$), następnie filtrowano i analizowano (w ciągu

24 godzin). Czwartą, przed analizą przesączono i zakwaszono ($pH=2,2$). Tabela 4 przedstawia otrzymane wyniki.

Naturalne wody podziemne zawierały zarówno V(IV) jak i V(V). Stężenia wanadu na obu stopniach utlenienia były prawie jednakowe, a całkowite stężenie wanadu wynosiło około $11 \mu g l^{-1}$.

Matsuoka i wsp. [36] zastosowali do oznaczania wanadu w próbkach naturalnej wody wstrzykową analizę przepływową (WAP) stosując wymiennicz jonowy i spektrofotometryczny-VIS detektor przepływowy. Wanad(IV) i wanad(V) reaguje z oranżem ksylenolowym (XO). Barwnik ten immobilizowano na anionowym wymienniczu jonowym AG 1-X2 umieszczanym w zestawie WAP. Absorbancję utworzonego w żywicy kompleksu wanad-XO mierzono stosując detekcję spektrofotometryczną przy długości fali 532 nm. Interferencje innych jonów likwidowano stosując kwas cykloheksanodiaminotetraoctowy i winian amonu. Limit detekcji wynosił $80 ng l^{-1}$. W ciągu godziny można było oznaczać 3 próbki. Schemat zestawu stosowanego w oznaczeniach przedstawia rys. 5.



Rys. 5. Schemat zestawu WAP. A - pompa, B - Urządzenie wstrzykujące (wprowadzanie próbki), C - układ mieszający, D - wprowadzanie barwnika, E - wprowadzenie roztworu regenerującego, F - wymiennicz jonowy i detektor spektrofotometryczny [36]



Pobrane próbki wody filtrowano przez filtr o wielkości porów 0,22 μm . Próbki były przechowywane w polipropylenowych kanistrach bez zakwaszania. Otrzymane wyniki przedstawia tabela 5.

Do oznaczania wanadu w wodzie stosowano również procesy katalityczne. Przykłady spektrofotometrycznego oznaczenia wanadu w wodzie z wykorzystaniem reakcji katalitycznych przedstawia tabela 6. Spektrofotometryczne metody oznaczania substancji z wykorzystaniem reakcji katalitycznych są zwykle bardziej czułe niż oznaczenia prowadzone z wykorzystaniem stechiometrycznej reakcji. Metoda określania stężenia wanadu (IV) i wanadu (V) zaproponowana przez Nakano i wsp. [37] opiera się na katalizowaniu przez wanad reakcji sprzęgania 4-aminoantypiryny z N,N-dimetyloaniliną w obecności bromianu i kwasu sulfosalicylowego. Stężenie wanadu można określić przez pomiar absorbancji barwnika utworzonego w określonym czasie. Do pomiarów stosowano spektrofotometr Hitachi Model 200-10. Wanad(V) oznaczano w granicach stężeń 0,1-1,0 $\mu\text{g l}^{-1}$. Wanad (IV) był utleniany do wanadu(V) przez bromian(V) i mógł być również oznaczony. W obecności

Tabela 5. Oznaczanie stężenia wanadu w wodzie rzecznej, deszczowej i morskiej

Próbka	Stężenie V(V) [$\mu\text{g l}^{-1}$]
Woda z rzeki Kasuya	0,61
Woda z rzeki Seburī	1,78
Wiosenna woda deszczowa – Yamaguhi	0,41
Woda morska Fukuoka	0,50

Na podstawie danych w pracy [36].

Tabela 6. Stosowane odczynniki w bezpośrednim spektrofotometrycznym oznaczaniu wanadu w wodzie z wykorzystaniem procesów katalitycznych

Odczynniki	pH	Długość fali [nm]	Stężenie [$\mu\text{g l}^{-1}$]	literatura
Aminoantypiryna + metyloanilina + bromian(V)potasu	2,6	555	0,05-2	[37]
Aminohydroksy antrachinon	0-2	450	0,5-5	[38]
Amino(hydroksyfenyloazo) merkaptopyrymidynol	1	500	6-40	[39]
Kwas amino-merkaptobenzenosulfonowy	1	550	1-40	[40]
Bordeaux + bromian(V)potasu	1-2	515	5-200	[41]
Kwas galusowy amonium + Peroxydisulfate	1-2	415	0,1-8	[42,43].
Czerwień Pirogallolowa + bromian(V) potasu	4	490	0,61-2000	[44,45]

bromianu(V) 4-aminoantypiryną (4-amino-2,3-dimetylo-1-fenylo-5-pirazolon) reaguje z N,N-dimetyloaniliną tworząc barwnik ($I_{\text{max}}=555 \text{ nm}$). Kolorowa reakcja jest katalitycznie przyspieszana przez wanad (V). Otrzymany podczas reakcji wanad(IV) jest utleniany do wanadu(V) przez bromian(V). RSD dla $n=10$ dla próbek 0,2; 0,6 i 1,0 $\mu\text{g l}^{-1}$ wanadu(V) wynosiło odpowiednio 1,8; 2,4 i 1,6%. Tabela 7 przedstawia otrzymane wyniki dla wanadu V w różnych próbkach wody naturalnej wykonane tą metodą.

Ci sami autorzy [46] wykorzystali powyższą reakcję do oznaczania wanadu stosując system ciągłego przepływu zapewniający określony i powtarzalny czas przebiegu

reakcji. Otrzymane wyniki oznaczania stężenia wanadu w próbkach wody tą metodą przedstawia tabela 8.

Sugiyama i wsp. [47] do oznaczania zawartości wanadu V(IV) i V(V) zastosowali zestaw LC-CA składający się z chromatografu cieczonego z detekcją wykorzystującą katalityczną reakcję. Rozdział chromatograficzny prze-

prowadzono w roztworze o pH = 3,0 stosując jako eluent etylenodiaminę w kwasie winowym (pH=3), kolumna rozdzielająca zawierała grupy sulfonowe. Eluent był wprowadzany do systemu ciągłej analizy przepływowej z segmentowaniem strumienia cieczy powietrzem i oznaczany opierając się na katalitycznej reakcji z 4,-bis(dimetylamino)

Tabela 7. Oznaczanie wanadu w różnych próbkach wody

Próbka	Stężenie wanadu(V) [$\mu\text{g l}^{-1}$]
Woda wodociągowa	0,32
Woda z rzeki Sandai-gawa	0,47
Woda z rzeki Tenji-gawa	0,53
Woda z jeziora Koyama-ike	0,23
Woda z jeziora Togo-ike	0,98
Woda morska przybrzeżna (tottori)	1,78

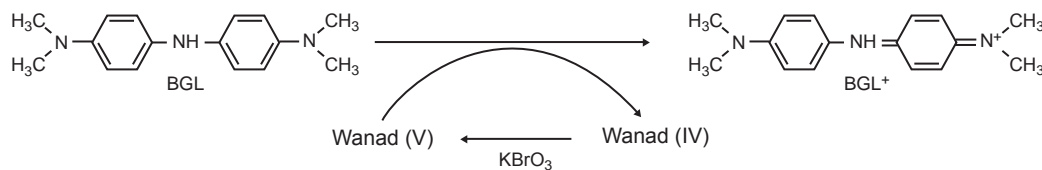
Na podstawie danych w pracy [37].

Tabela 8. Otrzymane stężenie wanadu w wodzie rzecznej i jezior metodą katalityczną z zastosowaniem wstrzykowej analizy przepływowej

Miejsce pobierania próby	Stężenie wanadu całkowitego [$\mu\text{g l}^{-1}$]
Rzeka Gamou-gawa	0,3
Kyufukuro-gawa	0,2
Sendai-gawa	0,3
Jezioro Koyama-ike	0,1
Togo-ike	0,2

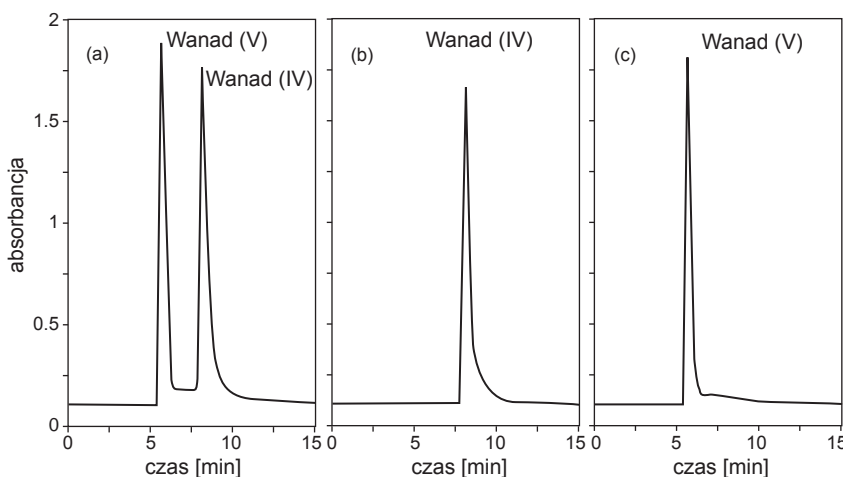
Na podstawie danych w pracy [46].

difenylaminą (BGL). Kontrolę czasu przebiegu reakcji zapewniano stosując technikę analizy przepływowej. Rys. 6 podaje schemat katalitycznej reakcji utleniania BGL [47].



Rys. 6. Katalityczne utlenianie BGL [47]

Reakcja utleniania BGL jest katalizowana przez wanad, który oznacza się spektrofotometrycznie mierząc absorbancję BGL⁺ (długość fali 720nm). Tą metodą można oznaczać obie formy wanadu co obrazują chromatogramy przy zastosowaniu układu LC-CA dla wanadu(V) i wanadu(IV) (rys.7.).

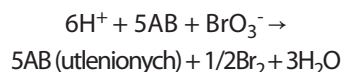
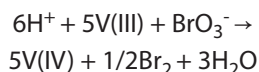
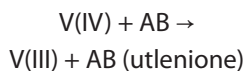


Rys. 7. Chromatogramy wanadu(IV) i (V). Stężenia wanadu: 10,2 µg l⁻¹; eluent: mieszanina 0,2 mM etylenodiaminy i 1,0 mM kwasu winowego (pH 3,0) (za zgodą Wydawnictwa Elsevier [47])

Stosując system LC-CA. granica wykrywalności wynosiła 0,01 µg l⁻¹ dla obu form wanadu(IV) i (V). RSD dla 10 pomiarów przy stężeniu wanadu 1 µg l⁻¹ wynosiła dla wanadu(IV) 4% a dla V(V) 3,1%. Krzywe kalibracyjne dla obu form wanadu wykazały liniowość, a ich współczynniki korelacji wynosiły 0,985 dla wanadu(IV) i 0,997 dla wanadu(V) w zakresie 0,10-1,02 µg l⁻¹.

wynosiła 2,0 µg l⁻¹, RSD przy stężeniu 60-200 µg l⁻¹ V(IV) ok. 3% (n=3).

Mechanizm procesu przedstawiono poniżej



Podsumowanie

Wanad, w zależności od ilości przyjmowanej przez organizm żywy, ma właściwości toksyczne lub sprzyjające zdrowiu. Stężenie wanadu w wodach naturalnych jest zawarte najczęściej w granicach 0,05-2,5 µg l⁻¹

Tabela 9. Stężenie wanadu w wodzie jeziora i rzecznej

Próbka wody	V(IV) [µg l ⁻¹]	V(V) [µg l ⁻¹]
Rzeka Seta	Nie wykrywalny	0.55
Rzeka Katsura	Nie wykrywalny	0.79
Północny basen jeziora Biwa	Nie wykrywalny	0.24
Południowy basen jeziora Biwa	Nie wykrywalny	0.45

Na podstawie danych w pracy [47].

Tabela 10. Zawartość wanadu w wodzie rzecznej

Próbki wody rzecznej	Rejon Azji	Stężenie V(V) [µg l ⁻¹]	Literatura
1	Bangladesz	12,5	32
2	Bangladesz	5,0	32
3	Japonia	0,3	37
4	Japonia	0,2	37
5	Japonia	0,3	37
6	Japonia	0,61	36
7	Japonia	1,78	36
8	Indie	76	29
9	Indie	90	29
10	Indie	83	29



jednak mogą być one zanieczyszczone zarówno ze źródeł pochodzenia naturalnego jak i antropomorficznego. Oznaczanie wanadu w wodach naturalnych jest więc istotnym zadaniem dla analityków.

Wybierając technikę do oznaczania substancji stawiane są najczęściej wymagania, aby oznaczenie było przeprowadzone w sposób prosty, precyzyjny, dokładny szybki i tani. Te wymagania do oznaczeń wody naturalnej są spełniane przez technikę spektrofotometrii bezpośredniej lub spektrofotometrii ze wstępnym rozdzielaniem i zagęszczaniem. Aby uzyskać wysoką czułość metody wprowadzono do oznaczeń procesy katalityczne.

Oznaczane wody charaktery-

zowały się stosunkowo niskim stężeniem wanadu. Obrazuje to tabela 10, w której przedstawiono wyniki oznaczonych stężeń wanadu(V) w wodach różnych rzek Azji, z których najczęściej pobiera się wodę do picia. Otrzymane stężenia z wyjątkiem zanieczyszczonych wód w Indiach są niskie. W przedstawionych pracach stężenie wanadu w wodach wahało się w granicach 0,1 - 145 $\mu\text{g l}^{-1}$. Woda o dużym stężeniu występowała w okolicach zakładów przemysłowych. W większości przypadków wykrywano tylko wanad na V stopniu utlenienia co wiąże się z dobrym natlenieniem badanych wód.

Opisane przykłady w pracy nie wyczerpują oczywiście

wszystkich zaproponowanych możliwości oznaczeń. Omówiono te, które wydawały się najbardziej reprezentatywne dla ukazania różnicowania zawartości wanadu w wodach naturalnych słodkich i słonych wykorzystując w oznaczeniach procesy redoks, kompleksowania i katalityczne.

Literatura

- [1] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, I. Gorzkowska, M. Wasiucionek, J.L. Nowiński, S. Gierlotka, P. Joźwiak: J. Power Sources, 194 (2009) 73.
- [2] T.K. Pietrzak, J.E. Garbarczyk, M. Wasiucionek, I. Gorzkowska, J.L. Nowiński, S. Gierlotka, Solid State Ionics, 192 (2011) 210.
- [3] T.K. Pietrzak, I. Gorzkowska, J.L. Nowiński, J.E. Garbarczyk,

M. Wasiucionek, Functional Materials Letters, 4 (2011) 143.

[4] L. Larmuth, J. Anat. Physiol., 11 (1877) 251.

[5] B. Lyonnet, X. Martz, E. Martin, La Presse Med.; 1 (1899) 191.

[6] M. Almedeida, S. Filipe, M. Hunianes, M.F. Mala, R. Melo, N. Severino, J.A. Silva, J.J. Frueesto da Silva, R. Wever, Phytochemistry, 57 (2000), 633.

[7] J.P. Nriagu, Vanadium in the Environment, Part 2: Health Effects, John Wiley and Sons, New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto 1998.

[8] D.G. Barceloux, J. Toxicol. Clin. Toxicol., 37 (1999) 265.

[9] D.G. Barceloux, J. Toxicol. Clin. Toxicol., 38 (2000) 813.

Dokończenie na str. 62.

SZKOLENIA

- ISO/IEC 17025 - System zarządzania i kompetencje techniczne laboratoriów
- Sterowanie jakością i materiały odniesienia
- Walidacja metod badań i wzorcowań
- Wyznaczanie niepewności pomiarów
- Warsztaty - walidacja i niepewność pomiarów
- Pobieranie próbek. Walidacja, niepewność i sterowanie jakością
- Nadzorowanie wyposażenia i spójność pomiarowa
- Badania biegłości i porównania międzylaboratoryjne

www.prolabgliwice.com.pl

PROLAB
Biuro Naukowo Techniczne
Józef Izydorczyk

44-100 Gliwice, ul. Sowińskiego 5
tel./faks: 32 380 331
biuro@prolabgliwice.com.pl
prolab@poczta.one.pl





- [4] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 1 października 2008 r. w sprawie wymagań Dobrej Praktyki Wytwarzania (Dz.U. Nr 184, poz. 1143 z późniejszymi zmianami).
- [5] Farmakopea Polska (FP) Wydanie IX, Tom 1. 2011.
- [6] E. Stefaniuk, E. Młodzińska, Szczepy referencyjne do wewnętrznej kontroli jakości i zapewnienia spójności pomiarowej w laboratorium mikrobiologicznym – definicje i postępowanie. Aktualności bioMérieux, marzec 2012.
- [7] Farmakopea Amerykańska, USP 29, suppl. 2, rozdz. <1117>
- [8] Materiały Szkoleniowe „Mikrobiologia Farmaceutyczna” Zakopane 2009. Transpharmacia Education.
- [9] PN-EN 12353, Lipiec 2006, Chemiczne środki dezynfekcyjne i antyseptyczne – Przechowywanie organizmów testowych stosowanych do określenia działania bakteriobójczego, prątkobójczego, sporobójczego i grzybobójczego.
- [10] F. Durand, S. Pitard, Walidacja procesów dezynfekcji. Pharmaceutica nr 22, czerwiec 2003.
- [11] Raport Komisji SFSTP Dobra praktyka mikrobiologiczna w laboratorium. Pharmaceutica nr 19, wrzesień 2002.
- [12] USP 36 /1116/ Microbiological control and monitoring of aseptic processing environments.
- [13] Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 1 października 2008 r. w sprawie wymagań Dobrej Praktyki Wytwarzania (Dz.U. Nr 184, poz. 1143 z późniejszymi zmianami). Aneks 1.
- [14] Materiały szkoleniowe: „Mikrobiologia Farmaceutyczna” Kraków 2010. Transpharmacia Education.

* Dr Jadwiga Marczevska - jmarczewska@interia.pl; mgr Krystyna Mysłowska - krystynamyslowska@gmail.com

Dokończenie ze str. 29.

- [10] A. Kabata Pendias, H. Pendias, Biogeochemia pierwiastków śladowych, PWN Warszawa 1999.
- [11] A. Bielański, Podstawy chemii nieorganicznej, PWN, Warszawa, 2007.
- [12] D. Rehder, Bioinorganic Vanadium Chemistry (Inorganic Chemistry: A Textbook), Wiley 2008.
- [13] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, London 1966.
- [14] G.K. Schweitzer, L.L. Pesterfield, The Aqueous Chemistry of the Elements, Oxford University Press. USA, 2010.
- [15] R.W. Collier, Nature, 309 (1984) 441.
- [16] A.M. Shiller, E.A. Boyle, Deep Sea Res. 35 (1988) 1319.
- [17] M. Sugiyama, Geochem. J., 23 (1989) 111.
- [18] Y. Nozaki, EOS, 78 (1997) 221.
- [19] G.V.R. Murthy, T.S. Reddy, S.B. Rao, Analyst, 114 (1989) 493.
- [20] K. Pyrzyńska, Microchim Acta, 149 (2005) 159.
- [21] Z. L. Chen, G. Owens, Anal. Chim. Acta, 607 (2008) 1.
- [22] M. J. C. Taylor, J. F. van Staden, Analyst, 119 (1994) 1263.
- [23] N. Agnihotri, R. Dass, J.R. Mehta, J. Indian Chem. Soc., 75 (1998) 514.
- [24] N. Agnihotri, R. Dass, J.R. Mehta, J. Indian Chem. Soc., 77 (2000) 246.
- [25] N. Agnihotri, J.R. Mehta, J. Indian Chem. Soc., 79 (2002) 68.
- [26] T.N.K. Kumar, H.D. Revanasiddappa, J. Indian Chem. Soc. 2 (2005) 161.
- [27] M.A. Alk, A.A. El-Asmy, W.M. Yossef, Anal. Sci., 21 (2005) 1325.
- [28] A. Abbaspour, R. Mirzajani, Spectrochim. Acta Part A, 64 (2006) 646.
- [29] S. B. Mathew, G. Pataila, A. K. Pillai, V.K. Gupta, Spectrochim. Acta Part A, 81 (2011) 774.
- [30] IAWPC, Newsl. Nagpur, 7 (198) 11.
- [31] K.S. Kumar, K. Suvadhan, L. Krishnaiah, D. Rekha, K. Kiran, K. Janardhanam, B. Jayaraj, P. Chiranjeevi, Talanta, 71 (2007) 588.
- [32] M. Ahmed, S. Banoo Talanta, 48 (1999) 1085.
- [33] A. Abebaw, B. S. Chandravanshi. Chem. Anal. (Warsaw), 43,33 (1998).
- [34] K. Gavazov, Zh. Siemionova, A. Aleksandrov, Talanta, 52 (2000) 539.
- [35] J. Bosque-Sendra, M.C. Valencia, S. Boundra, Fresenius J. Anal. Chem., 360 (1998) 31.
- [36] S. Matsuoka, K. Yoshimura, A. Tateda, Anal. Chim. Acta, 317 (1995) 207.
- [37] S. Nakano, M. Tago, T. Kawashima, Anal. Sci., 2 (1989) 61.
- [38] F. Salinas, F. Garcia Sanchez, C. Genestar, An. Quim., Ser. B, 77 (1981) 254.
- [39] P. Tarin, M. Blanco, An. Quim., Ser. B., 78 (1982) 257.
- [40] A.K. Chakraborti, Indian J. Chem., Sect. A, 21 (1982) 63.
- [41] C.W. Fuller, M.J. Ottaway, Analyst, 95 (1970) 28.
- [42] M.J. Fishman, M.W. Skougstad, Anal. Chem., 36 (1964) 1643.
- [43] Q. Weiguo, Anal. Chem., 55 (1983) 2043.
- [44] A. Sevillano-Cabeza, J. Medina-Escriche, F. Bosch-Reig, Analyst, 109 (1984) 1559.
- [45] M. Loreto Lunar, S. Rubio, D. Perez-Bendito, Anal. Chim. Acta, 237 (1990) 207.
- [46] S. Nakano, M. Tago, T. Kawashima, Anal. Sci., 5 (1989) 69.
- [47] M. Sugiyama, T. Tamadab, T. Hori Anal. Chim. Acta, 431 (2001) 141.
- [48] A. Safavi, M.R. Hormozi Nezhad, E. Shams, Anal. Chim. Acta, 409 (2000) 283.

* Prof. Barbara Marczevska, KUL, Instytut Inżynierii Środowiska, Katedra Chemii Analitycznej Środowiska, Stalowa Wola

Praca została zaprezentowana na konferencji "Nauka i Przemysł - metody spektroskopowe w praktyce, nowe wyzwania i możliwości", Lublin, 4-6 czerwca 2013 r.