



Oznaczanie zawartości pierwiastków i jonów w próbkach odpadów lub próbkach środowiskowych

Zastosowanie metod spektroskopowych do oznaczania zawartości pierwiastków i jonów

Agnieszka Malec¹⁾, Gabriel Borowski²⁾

W artykule przedstawiono najczęściej stosowane metody spektroskopowe służące do oznaczania zawartości pierwiastków i jonów w materiałach stałych i ciekłych. Wyjaśniono sposób prowadzenia oznaczeń w każdej metodzie oraz omówiono jej wady i zalety. Przedstawiono procedurę przygotowania próbek materiałów do analizy. Zaprezentowano również przykładowe wyniki oznaczeń pierwiastków w spektroskopie emisyjnym ICP-OES w porównaniu do wyników referencyjnych. Stwierdzono dużą zgodność zmierzonych zawartości pierwiastków z wartościami referencyjnymi, co potwierdza bardzo dużą dokładność wybranej metody spektroskopowej.

Wprowadzenie

W badaniach odpadów stałych i ciekłych oraz w monitoringu wody, gleby i powietrza bardzo istotna jest możliwość wykonania oznaczeń zawartości pierwiastków i jonów, w tym zawartości metali ciężkich. Do tego typu oznaczeń od wielu lat stosowane są m.in. metody spektroskopowe, takie jak atomowa spektroskopia absorpcyjna, spektroskopia fluorescencji rentgenowskiej, spektroskopia mas ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej i inne [Cygański 2014; Gonzalez 2009; Małek, Proniewicz 2005]. Każda z metod ma wiele zalet oraz ograniczeń, przez co jej wybór podyktowany jest konkretnym zadaniem analitycznym, np. rodzaj oznaczanego pierwiastka i oczekiwany zakres stężeń.

Wybór odpowiedniej metody analitycznej zależy także od postaci próbki, jej właściwości fizycznych, obecności składników towarzyszących, czasu wykonania analizy oraz kosztów aparatury oraz odczynników [Balcerzak 2002; Kocjan 2013; Michalski, Kanarski 2008].

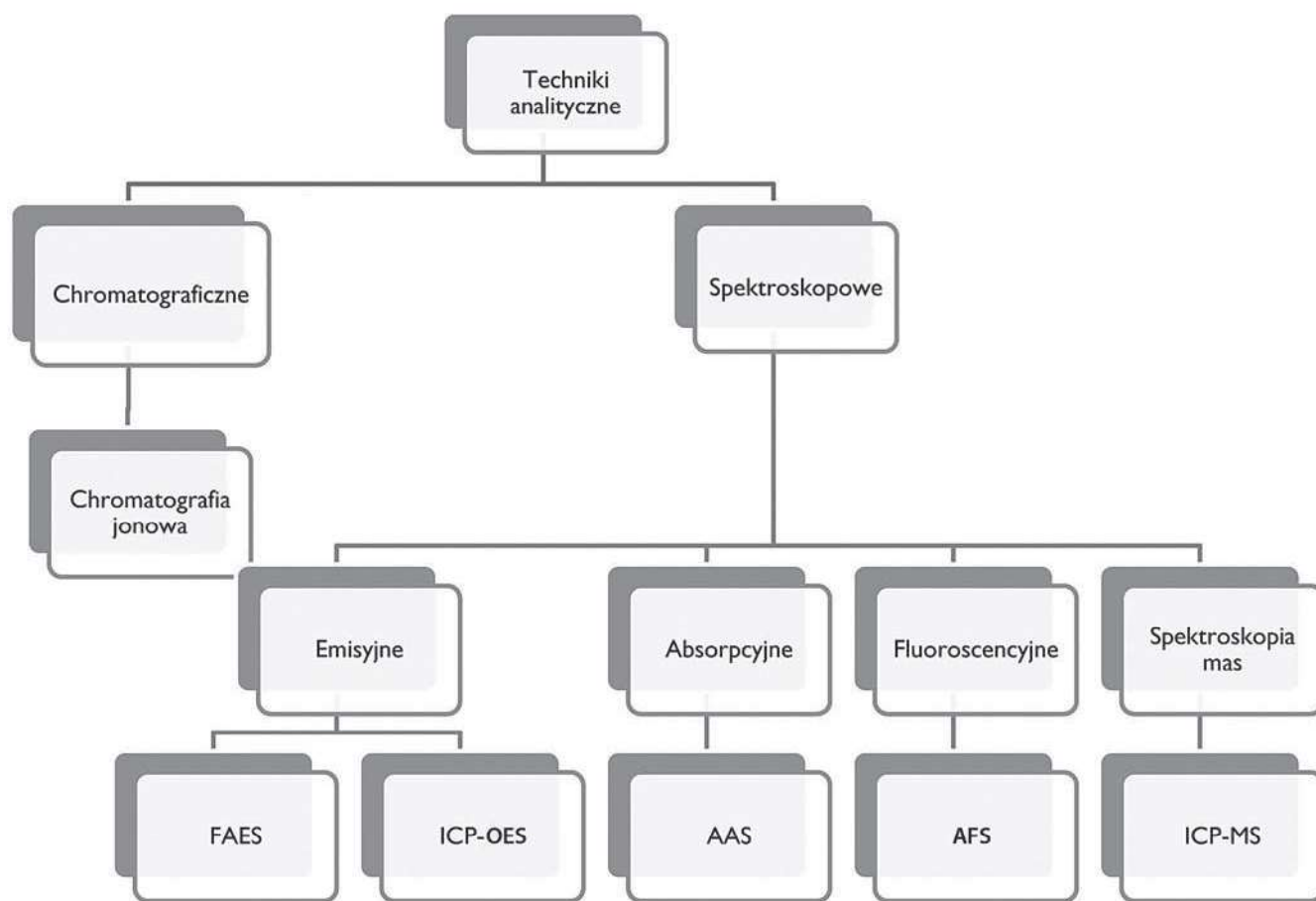
Bardzo ważne jest przestrzeganie procedury przygotowania próbki do analizy. W przypadku stosowania spektroskopii fluorescencji rentgenowskiej nie ma konieczności przygotowania próbki i analizie poddaje się bezpośrednio próbkę materiału. Natomiast wykorzystanie atomowej spektroskopii absorpcyjnej wymaga w większości przypadków dodatkowej procedury mineralizacji próbki [Żyrnicki i in. 2010].

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie najczęściej stosowanych metod spektroskopowych używanych do oznaczania zawartości pierwiastków i jonów w próbkach odpadów lub próbkach środowiskowych, a także określenie dokładności wybranej metody spektroskopowej.

Procedura przygotowania próbek

Poprawny wynik analizy spektroskopowej zależy od właściwego przygotowania próbki oraz od jej zabezpieczenia przed zanieczyszczeniem. Ryzyko zanieczyszczenia próbki wzrasta podczas długiego procesu jej przygotowywania w wyniku kontaktu próbki z naczyniem. Aby zmniejszyć to ryzyko należy zapewnić czyste środowisko w laborato-

rium, używać czystych naczyń i odczynników. Przygotowanie próbki do badań zaczyna się już w momencie jej poboru (nieodpowiedni sposób pobierania próbki może znacząco wpłynąć na wynik analizy). Następnym, nie mniej ważnym etapem, jest transport i przechowywanie materiału badawczego. Ostatnim etapem przygotowywania jest preparatyka, która ma na celu doprowadzenie próbki do takiej postaci, aby można było ją wprowadzić do analizatora. W zależności od urządzenia, w którym planuje się badanie próbki, zmiany mogą ulec odczynniki dodawane w ostatnim etapie przygotowań [Błażewicz 2011, Szmidt 2013]. Probki do oznaczania zawartości pierwiastków i jonów mogą mieć postać ciał stałych



Rys. 1. Rodzaje technik analitycznych oraz podział metod spektroskopowych

lub cieczy. Pobrane próbki cieczy poddaje się sączeniu przez filtr membranowy o średnicy porów 0,45 μm . Pierwsze 100 ml przesącza usuwa się. Następną porcję przelewa się do kolbki szklanej o pojemności 100 ml i zakwasza dodając 0,5 ml 65% kwasu azotowego V o czystości Suprapur. Wszystkie naczynia szklane muszą być naczyniami klasy A i nie należy używać naczyń ze szkła borowo-krzemowego, ponieważ może mieć negatywny wpływ na wyniki analiz [Szmidt 2013].

Próbki w postaci stałej w pierwszej kolejności suszy się w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 103°C. Po wysuszeniu próbkę uciera się

w moździerzu i poddaje procesowi mineralizacji w mineralizatorze mikrofalowym [Piaścik 2004]. Do mineralizacji pobiera się porcję 0,5 g utartego pyłu, przesypuje do naczynia mineralizacyjnego, a następnie zalewa się wodą królewską (wodę królewską uzyskujemy mieszając kwas chlorowodorowy i azotowy w stosunku objętościowym 3:1, a w przypadku analiz metali miesza się 9 ml HCl i 3 ml HNO₃ i pozostawia na 10 minut w otwartym naczyniu. Po upływie wyznaczonego czasu dokręca się zakrętki w naczyniach, wstawia do mineralizatora i uruchamia program do mineralizacji. Proces mineralizacji trwa około 25 minut, jednak przed przy-

stąpieniem do dalszej analizy próbki należy studzić przez godzinę. Przestudzony roztwór, po przesączeniu do szklanej kolbki o pojemności 50 ml przez sączelek karbowany, jest kierowany do oznaczania.

Przegląd metod spektroskopowych

Na rysunku 1 przedstawiono rodzaje technik analitycznych oraz wybrane metody spektroskopowe najczęściej obecnie stosowane w laboratoriach badawczych.

Metoda FAES (Flame Atomic Emission Spectrometry) polega na pomiarze energii emitowanej po wzbudzeniu atomów pierwiastka za pomocą energii cieplnej płomie-

nia acetylenowo tlenowego (~2300°C). Służy do szybkiego oznaczania sodu, potasu i wapnia w próbkach biologicznych i klinicznych oraz farmaceutycznych. Zaletami tej metody są względna prostota urządzenia i duża szybkość pomiarów, natomiast wadą jest zależność natężenia emitowanego promieniowania od zmian temperatury [Krzystek i in. 2004].

Metoda AAS (Atomic Absorption Spectrometry) służy do oznaczania pierwiastków chemicznych w próbkach stałych, ciekłych i gazowych. Zasada pomiaru opiera się na zjawisku absorpcji promieniowania o określonej długości fali przez wolne atomy metali.



Sposób oznaczenia polega na wprowadzeniu próbki do aparatu atomizera, pomiarze absorbancji i obliczeniu na jej podstawie stężenia związku lub pierwiastka. Zastosowanie metody absorpcyjnej wymaga wykonania krzywej wzorcowej przed przystąpieniem do pomiarów. Niezbędne jest również posiadanie odpowiedniej lampy dla każdego rodzaju oznaczanego pierwiastka. Omawiana metoda jest selektywna, ma bardzo dobrą czułość i można nią oznaczyć około 70 pierwiastków dla których zostały opracowane bardzo szczegółowe procedury. Niestety, metoda ta jest relatywnie droga (duży koszt zakupu lamp), a samą analizę utrudniają interferencje i zakłócenia atomizacji oraz duże stężenia oznaczanych pierwiastków [Murad i in. 2001].

Metoda AFS (Atomic Fluorescence Spectrometry) jest stosowana głównie w analizie związków biologicznie czynnych takich jak hormony i alkaloidy, związków farmaceutycznych (antybiotyki i barbiturany), a także środków spożywczych i toksyn [Daniel i in. 2002]. Opiera się na zjawisku emisji promieniowania fluorescencyjnego przez wolne atomy oznaczanego pierwiastka. Wielkość fluorescencji jest miarą stężenia pierwiastka w badanej próbce. Metoda atomowej spektroskopii fluorescencyjnej jest jedną z najczulszych metod analizy instrumentalnej [Silverstein 2013].

W metodzie ET-AAS (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) do atomizacji

elektrotermicznej stosowany jest piec grafitowy. Pozwala to uniknąć długotrwałego przygotowania próbki przy jednoczesnej kontroli czasu i temperatury procesu. Cykl pomiarowy rozpoczyna się od wprowadzenia od 20 do 50 ml objętości roztworu próbki do atomizera i uruchomieniu programu temperaturowego złożonego z kilku etapów, w których określone są czas wzrostu i utrzymania temperatury oraz wielkość przepływu i rodzaj gazu. Podstawowe etapy programu temperaturowego to [Piaśnik 2004]:

Suszenie – ogrzewanie wprowadzonej próbki w sposób umożliwiający odparowanie rozpuszczalnika. Temperatura powinna być tak dobrana, aby odparowanie zachodziło łagodnie, zapobiegający tym samym rozpryskiwaniu się roztworu. Przy doborze temperatury suszenia należy kierować się przede wszystkim temperaturą parowania danego rozpuszczalnika. Dla roztworów wodnych zalecane jest stosowanie dwóch etapów suszenia w zakresie temperatur od 100°C do 130°C. W pierwszym – w temperaturze około 100°C następuje wstępne odparowanie, a w drugim – w temperaturze około 130°C następuje usunięcie wody z zagęszczonej próbki. W przypadku roztworów organicznych temperaturę suszenia dobiera się zgodnie z temperaturą parowania obecnego w próbce rozpuszczalnika.

Rozkład termiczny (piroliza) – ma na celu rozkład organicznych i nieorganicznych składników próbki. Temperatura

tego etapu z jednej strony powinna być jak najwyższa, umożliwiająca usunięcie największych ilości składników matrycy, a z drugiej strony niższa od temperatury parowania oznaczanego pierwiastka lub jego soli, aby nie następowały straty analitu przed etapem atomizacji. Dobranie odpowiedniej temperatury pirolizy nie jest zadaniem prostym w przypadku pierwiastków łatwo lotnych, takich jak: Hg, Se, As, Sb, Pb, Cd, ponieważ już w niskich temperaturach następuje ich odparowanie, natomiast temperatury te nie zawsze są wystarczające do efektywnego rozkładu składników matrycy. Problem ten można rozwiązać poprzez zastosowanie modyfikatorów chemicznych.

Chłodzenie – etap polecany, kiedy rurka grafitowa ogrzewana jest poprzecznie i rozkład temperatury w czasie atomizacji nie jest równomierny. W pierwszym przypadku końce rurki grafitowej mają niższą temperaturę w porównaniu do centralnej części rurki, w wyniku czego może następować wtórna rekombinacja atomów w fazie gazowej oraz osadzanie się atomów na chłodniejszych częściach rurki. Dlatego też w układach wyposażonych w atomizer ogrzewany poprzecznie zasadne jest wprowadzenie przed atomizacją etapu chłodzenia, najczęściej do 200 °C.

Atomizacja – następuje wytworzenie wolnych atomów i pomiar absorbancji, przy czym temperatura powinna zapewniać całkowitą dysocjację odparowanych cząsteczek. Przepływ gazu zostaje za-

trzymany w celu wydłużenia czasu przebywania wolnych atomów w atomizerze i uzyskania maksymalnej czułości. Wysoka temperatura powoduje szybsze usuwanie atomów z atomizera. Istotne jest dobranie temperatury jak najmniejszej, ale wystarczającej do dysocjacji cząsteczek;

Wypalanie – usuwane są ewentualne pozostałości analitu i matrycy poprzez zastosowanie temperatury wyższej od temperatury atomizacji.

Podstawowymi zaletami omawianej metody są niskie granice wykrywalności, a także niewielka ilość próbki potrzebnej do analizy. Metoda ta jest stosowana nie tylko do oznaczania próbek środowiskowych, ale także składników krwi takich jak erytrocyty i limfocyty.

Metoda ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) jest jedną z najnowocześniejszych technik stosowanych w analizie śladowej. Charakteryzuje się dużą czułością i precyzją, możliwością jednoczesnego oznaczania wielu pierwiastków, selektywnością pozwalającą na oznaczanie poszczególnych izotopów danego pierwiastka w złożonych matrycach, niskimi granicami wykrywalności (dla roztworów na poziomie pg/l) uzyskanymi dzięki dużej wydajności jonizacji w plazmie oraz szerokim zakresem prostoliniowości krzywych kalibracyjnych, dzięki czemu można w jednym pomiarze oznaczać zarówno pierwiastki śladowe, jak i makroskładniki. Metoda ta polega na otrzymaniu z obojętnych cząsteczek próbki dodatnio



naładowanych jonów i rozdzieleniu ich według wartości stosunku masy do ładunku (m/z). Spektroskop plazmowy ICP-MS składa się z: układu wprowadzenia próbki, palnika pozwalającego na utrzymanie plazmy (zwykle argonowej o temperaturze 6000–10000 K), w której następuje wytworzenie jonów pierwiastków znajdujących się w próbce; systemu stożków zbierających i soczewek skupiających; analizatora mas, gdzie rozdzielane są jony według wartości stosunku m/z oraz detektora (wykrywanie i zliczanie jonów, np.: powielacz elektronowy z szeregiem katod wtórnych). Opisywana metoda jest bardzo czuła i znajduje zastosowanie w testowaniu i diagnostyce nowych metod analitycznych a także w certyfikacji materiałów odniesienia [Bulska, Krata 2005].

Metoda ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry) polega na pomiarze emisji atomowej z zastosowaniem optycznej techniki spektroskopowej. Próbkę doprowadza się do postaci mgły, a wytworzony aerozol przenoszony jest do palnika plazmowego, gdzie następuje wzbudzenie plazmy.

W plazmie wzbudzonej indukcyjnie powstają charakterystyczne widma atomowych linii emisyjnych. Widma te ulegają rozszczepieniu na siatce dyfrakcyjnej spektroskopu, a ich intensywności monitorowane są za pomocą detektorów. Sygnały pochodzące z detektorów są przetwarzane i kontrolowane przez układ komputerowy [Cygański 2014].

Pracę na spektroskopie metodą ICP-OES rozpoczyna się od wygrzewania sprzętu w czasie 20 minut, aż do ustabilizowania wszystkich parametrów. Kolejnym krokiem jest włączenie plazmy i sprawdzenie palnika za pomocą specjalnego roztworu firmy Ultra Scientific. Następnie wybiera się pierwiastki do analizy, a także zakres stężeń i ilość roztworów używanych do wykonania krzywej kalibracyjnej. Potem tworzy się listę próbek do analizy zaczynając zawsze od pomiaru „ślepej próby” (woda destylowana zakwaszona 0,5 ml kwasu azotowego V). Na końcu każdej listy także umieszcza się wodę w celu wypłukania spektrometru przed jego wyłączeniem [Emisyjne spektrometry optyczne...].

Przed każdą analizą wykonywana jest krzywa kalibracyjna. W tego celu używa się roztworów wielopierwiastkowych ICP-IV i ICP-VI firmy MERCK. Odpowiednią ilość roztworu wlewa się do kolby o pojemności 100 ml, dodaje się 0,5 ml kwasu azotowego V i uzupełnia się wodą destylowaną do kreski.

W analizie za pomocą metody ICP-OES wszystkie pomiary są wykonywane dla zdublo-

wanych próbek w trzech powtórzeniach. Po zakończeniu pomiarów ich wyniki są uśredniane oraz przedstawiane w postaci raportu. Ostateczny wynik podaje się z uwzględnieniem niepewności dla danego pierwiastka [PN-EN ISO 11885:2009].

Podstawowymi zaletami metody ICP-OES są wysoka czułość i selektywność, a także szybki czas analizy. Metoda ta jest wydajna z uwagi na możliwość jednoczesnego analizowania wielu pierwiastków po uwzględnieniu interferencji między poszczególnymi pierwiastkami. Jej wadą jest wrażliwość na wysokie temperatury otoczenia w którym znajduje się aparat, co wymaga zainstalowania klimatyzacji.

Przykładowe wyniki analizy spektroskopowej metodą ICP-OES

Raport z analizy zawartości pierwiastków wykonanej za pomocą spektroskopu metodą ICP-OES zawiera podstawowe parametry pracy urządzenia, takie jak wielkość przepływu czynnika chłodzącego, czas odczytu próbki oraz dane dotyczące atomizatora i plazmy (tab. 1). Kolej-

nym elementem raportu są informacje na temat krzywej kalibracyjnej, ilości wzorców z których jest wykonana, a także stężenia poszczególnych pierwiastków w każdym ze wzorców – jeśli analizowany jest więcej niż jeden pierwiastek (tab. 2).

Ostatnią częścią raportu są wyniki zawartości poszczególnych pierwiastków, przedstawione jako średnia z kilku pomiarów wraz z zakresem odchyłek wyników. W standardowej analizie wykonywane są trzy powtórzenia, ale istnieje możliwość ustawienia większej ilości powtórzeń. W tabeli 4 przedstawiono dla przykładowej próbki porównanie uzyskanych wyników oznaczeń oraz wyników referencyjnych określonych normą Standard Reference Material (SRM 1640) z zastosowaniem metody ICP-OES. W badanej próbce stwierdzono dużą zawartość potasu, która wynosiła 1099 g/dm³ 30,1 g/dm³ również była o ok. 10% wyższa od referencyjnej. Poza wymienionymi dwoma pierwiastkami, odchylenie zgodności zawartości zmierzonej i referencyjnej wynosiło najwyżej około $\pm 5\%$. Największą zgodność

Tabela 1. Parametry pracy spektroskopu typu ICP [www.spektroscopyonline.com]

Moc	1450 W
Przepływ czynnika chłodzącego	13 dm ³ /min
Przepływ pomocniczy	0,7 dm ³ /min
Przepływ atomizatora	0,8 dm ³ /min
Przepływ dodatkowy	0,25 dm ³ /min
Wskaźnik aspiracji próbki	2,0 cm ³ /min
Palnik plazmowy	Kwarcowy, osadzony z 3,0 mm rurką wtryskującą
Komora rozpryskowa	Cyklonowa
Atomizator	Zmodyfikowany atomizator Lichte
Czas czytania powtórnego pomiaru	50 s na powtórzenie

Tabela 2. Zawartość pierwiastków we wzorcach użytych do wykonania krzywej kalibracyjnej [www.spektroscopyonline.com]

Pierwiastek	Wzorec 1 [mg/dm ³]	Wzorec 2 [mg/dm ³]	Wzorec 3 [mg/dm ³]	Wzorec 4 [mg/dm ³]
Ag	0	0,025	0,125	0,25
Al	0	0,1	0,5	1
As	0	0,1	0,5	1
B	0	0,1	0,5	1
Ba	0	0,1	0,5	1
Be	0	0,1	0,5	1
Ca	0	0,1	0,5	1
Cd	0	0,1	0,5	1
Co	0	0,1	0,5	1
Cr	0	0,1	0,5	1
Cu	0	0,1	0,5	1
Fe	0	0,1	0,5	1
Hg	0	0,1	0,5	1
K	0	0,5	2,5	5
Li	0	0,1	0,5	1
Mg	0	0,1	0,5	1
Mn	0	0,1	0,5	1
Mo	0	0,1	0,5	1
Na	0	0,1	0,5	1
Ni	0	0,1	0,5	1
P	0	0,5	2,5	5
Pb	0	0,1	0,5	1
Sb	0	0,1	0,5	1
Se	0	0,1	0,5	1
Si	0	0,1	0,5	1
Sn	0	0,1	0,5	1
Sr	0	0,1	0,5	1
Tl	0	0,1	0,5	1
V	0	0,1	0,5	1
Zn	0	0,1	0,5	1

wyników oznaczeń odnotowano dla boru (100,5%), kadmu (100,5%) oraz arsenu (99,1%). W próbce zanotowano małą zawartość srebra wynoszącą 7,71 g/dm³, jednak zgodność wyników oznaczeń była duża i wynosiła 101,2%.

Z porównania przedstawionych wyników pomiarów zawartości pierwiastków w przy-

kładowej próbce z wartościami referencyjnymi wynika duża zgodność oznaczeń, co świadczy o dokładności zastosowanej metody spektroskopowej.

Podsumowanie

Przedstawione wybrane metody spektroskopowe mają zastosowanie przede wszystkim do oznaczania pierwiast-

Tabela 3. Porównanie wyników zmierzonych oraz wyników referencyjnych określonych normą SRM 1640 [www.spektroscopyonline.com]

Pierwiastek	Wartość referencyjna [g/dm ³]	Przedział zmienności [g/dm ³]	Wartość zmierzona [g/dm ³]	Zgodność [%]
Al	52,0	±1,5	53,4	102,7
Ag	7,62	±0,25	7,71	101,2
As	26,67	±0,41	26,43	99,1
B	301,1	±6,1	302,5	100,5
Ba	148,0	±2,2	150,4	101,6
Be	34,94	±0,41	36,0	103,0
Cd	22,79	±0,96	22,90	100,5
Co	20,28	±0,31	20,6	101,6
Cr	38,6	±1,6	36,7	95,1
Cu	85,2	±1,2	86,5	101,5
Fe	34,3	±1,6	32,6	95,0
K	994	±27	1099	110,6
Li	50,7	±1,4	52,6	103,7
Mn	121,5	±1,1	118,3	97,4
Mo	46,75	±0,26	45,8	98,0
Ni	27,4	±0,8	30,1	109,8
Pb	27,89	±0,14	27,3	97,9
Sb	13,79	±0,42	13,3	96,4
Se	21,96	±0,51	23,1	105,2
Sr	124,2	±0,7	128,9	103,8
V	12,99	±0,97	13,3	102,4
Zn	53,2	±1,1	54,1	101,7

ków w próbkach materiałów stałych oraz ciekłych dla celów badawczych i monitoringowych. W szczególności zalecane jest stosowanie spektroskopów emisyjnych typu ICP, które należą obecnie do najnowocześniejszych, mają dużą czułość i precyzję oraz umożliwiają jednoczesne oznaczenie zawartości wielu pierwiastków.

Przykładowy raport uzyskanych wyników metodą ICP-OES wykazał dużą zgodność zmierzonych zawartości pierwiastków z wartościami referencyjnymi określonymi nor-

mą SRM 1640. Interpretacja tych wyników potwierdziła bardzo dużą dokładność zastosowanej metody spektroskopowej.

Artykuł ukazał się w „Inżynieria Ekologiczna” Vol. 40, 2014, 228–238, DOI:10.12912/2081139X.85

¹⁾ Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska w Lublinie, ul. Obywatelska 12, 20-092 Lublin, e-mail: aga_malec@interia.pl

²⁾ Wydział Podstaw Techniki, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 38, 20-618 Lublin, e-mail: g.borowski@pollub.pl