

Wpływ przygotowania próbki na wyniki analityczne

Krystyna Jakimowicz-Hnatyszak*, Stanisław Rubel**

Droga prowadząca od pobrania próbki do uzyskania wyniku jest długa i obejmuje kilka etapów: pobieranie próbki i jej zabezpieczenie (np. utrwalenie próbek wody), dostarczenie do laboratorium, przygotowanie mechaniczne, **przygotowanie chemiczne**, analizę instrumentalną (pomiar) oraz opracowanie wyników pomiaru. Analityk zwykle nie ma wpływu na sposób pobrania i dostarczenia próbki do laboratorium. Jednak błędy popełnione na tym etapie są nie do odrobienia. Sposób mechanicznego przygotowania próbki powinien uwzględniać jej specyfikę oraz wymagania analizy i być tak dobrany, żeby nie spowodować żadnych zanieczyszczeń, a zwłaszcza zanieczyszczeń oznaczanymi składnikami.

Próbka analityczna powinna być reprezentatywna dla analizowanego materiału i dobrze zhomogenizowana.

Przeprowadzanie próbek do roztworu jest bardzo ważnym etapem analizy, decydującym o jakości otrzymanych wyników. Na potrzeby nowoczesnych technik instrumentalnych najczęściej stosuje się kwasowe roztwarzanie próbek.

Chemiczne przygotowanie próbki do analizy jest podstawowym etapem, decydującym o jakości i skuteczności analizy, z jakim mamy do czynienia w laboratorium.

Roztworzenie próbek powinno być: ilościowe, stosunkowo szybkie (zwykle decyduje o łącznym czasie wykonania analizy), w miarę proste i dostosowane do metody oznaczania poszczególnych pierwiastków, ograniczające do minimum możliwości zanieczyszczenia próbki, ograniczające do minimum straty oznaczanych pierwiastków (Bock, 1972; Thompson & Walsh, 1983; Potts, 1987; Houba i in., 1993; Kane i in., 1993; Alfasi, 1994; Poradnik..., 1994)

Sposoby roztwarzania próbek stosowane w chemii analitycznej

Roztworzenie w kwasach i ich mieszaninach:

z zastosowaniem następujących kwasów nieorganicznych: HCl, HNO₃, HClO₄, HF, H₂SO₄ oraz ich mieszanin (np. woda królewska),

naczynia: parownice, zlewki, tygle, próbówki wykonane ze szkła, teflonu oraz z platyny,

wady: czasochłonne, straty pierwiastków lotnych, możliwość zanieczyszczenia próbki,

może być stosowana, jeżeli mamy pewność, że nie spowodujemy strat związanych z lotnością oznaczanych pierwiastków lub ich sorpcją oraz nie zanieczyścimy próbek pyłem z powietrza laboratorium.

Roztworzenie w zasadach:

najczęściej stosuje się NaOH i KOH,

naczynia: parownice, zlewki, tygle, próbówki wykonane ze szkła, teflonu oraz z innych tworzyw sztucznych,

wady: czasochłonne, możliwość zanieczyszczenia próbki, możliwość nieilościowego przechodzenia do roztworu oznaczanego pierwiastka (Poradnik..., 1994).

Stapianie z różnymi topnikami:

(węglan sodu, węglan potasu, boraks, borany litu, fluoroki sodu i potasu, nadtlenek sodu, wodorotlenek sodu),
tygle: platyna, platyna+złoto, cyrkon, nikiel, grafit szklisty,

wady: duże zasolenie analizowanych próbek, możliwość zanieczyszczenia próbki materiałem tygla lub zanieczyszczeniami pochodzącymi z topnika.

Stapianie próbek nie powinno być stosowane w analizie śladowej, ze względu na duże stężenie topnika w analizowanym roztworze, co może być źródłem zanieczyszczenia próbki.

Roztworzenie pod ciśnieniem — bomby teflonowe ogrzewane konwencjonalnie lub mikrofalowo,

wady: wysoki koszt aparatury.

Roztworzenie w systemach mikrofalowych zamkniętych oraz otwartych:

naczynia: teflonowe lub teflonowe z wkładką kwarcową, w niektórych systemach otwartych stosuje się również naczynia szklane,

wady: stosunkowo wysoki koszt aparatury.

Sposoby mineralizacji próbek***

Mineralizacja na sucho (suche spoielanie):

stosuje się dla próbek o dużej zawartości substancji organicznej,

temp. 400–600°C,

tygle: kwarcowe,

wady: możliwość strat pierwiastków, spowodowana lotnością, adsorpcją na ściankach stosowanych tygli, oraz możliwość zanieczyszczenia, szczególnie materiałem wykładziny pieca;

Mineralizacja na mokro:

w kwasach nieorganicznych lub ich mieszaninach z zastosowaniem naczyń otwartych lub zamkniętych.

Mineralizacja w bombach teflonowych.

Mineralizacja w systemach mikrofalowych otwartych lub zamkniętych.

Mineralizacja w naczyniach zamkniętych przy zastosowaniu mikrofal jest zalecana w analizie śladów (Kingston & Jassie, 1988; Sulcek i in., 1989; Matusiewicz & Sturgeon, 1989a, b; Sulcek & Povondra, 1989; Kingston & Walter, 1992).

W przypadku oznaczania śladowych ilości metali nie należy ogrzewać próbek podczas roztwarzania lub mineralizacji na palnikach gazowych. Najlepiej jest stosować płyty grafitowe lub z ceramiki specjalnej.

W przypadku oznaczania ultraśladów laboratorium powinno mieć kontrolowany nawiew czystego powietrza, nie mówiąc już o dygestorium z nawiewem.

Znanych jest jeszcze wiele specjalistycznych sposobów roztwarzania próbek, które zostały omówione w specjalistycznym opracowaniu (Poradnik..., 1994).

Na ryc. 1–4 przedstawiono wyposażenie Centralnego

* Państwowy Instytut Geologiczny, Centralne Laboratorium Chemiczne, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

**Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa

***Określenie mineralizacja dotyczy roztwarzania próbek o matrycy organicznej

Laboratorium Chemicznego PIG do chemicznego przygotowania próbek.

Wybór sposobu roztwarzania zależny od rodzaju próbki.

Kwas azotowy — jest najczęściej stosowany do mineralizacji. Azotany są bardzo dobrze rozpuszczalne, a kwas jest silnym utleniaczem, co jest bardzo ważne, szczególnie przy roztwarzaniu substancji organicznych: białek, tłuszczu, węglowodanów, materiałów roślinnych. Jest też stosowany do ługowania metali ze ścieków, gleb i osadów do potrzeb analiz środowiskowych.

Kwas fluorowodorowy — jest używany do roztwarzania krzemianów, zwłaszcza w mieszaninie z innymi kwasami — HClO_4 , HNO_3 , HCl , H_2SO_4 . Kwas ten wymaga stosowania wyłącznie naczyń teflonowych lub platynowych.

Kwas solny — jest stosowany do rozpuszczania węglanów, fosforanów, siarczanów (z wyjątkiem barytu).

Kwas bromowodorowy — jest kwasem silnie kompleksującym, szczególnie złoto; praktycznie nie ma zastosowania w roztwarzaniu mikrofalowych.

Kwas nadchlorowy — jest stosowany w obecności HF do odparowania resztek HF oraz do wielu klasycznych mineralizacji. Jest kwasem bardzo niebezpiecznym, ze względu na możliwość wybuchu przy kontakcie z substancjami organicznymi; nie powinien być stosowany w systemach mikrofalowych.

Kwas siarkowy — jest stosowany do roztwarzania materiałów biologicznych w systemach otwartych oraz do mineralizacji próbek metodą Kjeldahla; przy stosowaniu tego kwasu należy pamiętać o niebezpieczeństwie powstania nierozpuszczalnych siarczanów. Kwasu siarkowego (nawet w mieszaninie z innymi kwasami) nie należy stosować przy oznaczaniu ołowiu i baru.

Kwas fosforowy — jest stosowany do rozpuszczania stopów na bazie żelaza, w przypadku gdy stosowanie kwasu solnego powoduje straty lotnych związków pierwiastków śladowych.

Woda królewska — jest stosowana do roztwarzania rud złota, platyny, materiałów roślinnych, ścieków, gleb i osadów.

Mieszanina kwasów: azotowego i siarkowego — jest stosowana do roztwarzania polimerów i tłuszczów.

Mieszanina kwasów: siarkowego i fosforowego — jest stosowana do roztwarzania ceramiki specjalnej oraz materiałów o wysokiej zawartości glinu.

Mieszanina kwasów: azotowego, solnego i fluorowodorowego — jest stosowana do roztwarzania materiałów krzemianowych, stopów, popiołów, żużli oraz szkła. Jeżeli

roztwarzanie wykonuje się w naczyniach zamkniętych, po rozpuszczeniu próbki należy dodać do naczynia 4% H_3BO_3 w celu związania resztek HF.

W tab. 1 przedstawiono charakterystykę podstawowych kwasów nieorganicznych (Chao & Sanzalone, 1992).

Przy stosowaniu kwasów siarkowego i fosforowego należy pamiętać o tym, że ich temperatura wrzenia jest wyższa niż maksymalna temperatura naczyń teflonowych; dlatego też przy stosowaniu tych kwasów należy używać naczyń szklanych.

Bezpieczeństwo i higiena pracy podczas roztwarzania próbek

Podczas kwasowego roztwarzania pracownicy laboratoriów są narażeni na kontakt z różnymi kwasami, które zgodnie z obowiązującymi przepisami należą do substancji szczególnie niebezpiecznych, a nawet trujących.

Z tego powodu bardzo ważne jest ściśle przestrzeganie przepisów BHP, przy wykonywaniu wszystkich czynności, a także odpowiednie wyposażenie pracowników.

Wymagane wyposażenie pracownika: odpowiednie ubranie ochronne, fartuchy kwasoodporne (jednorazowe, najlepiej medyczne), rękawiczki jednorazowe (chirurgiczne lub chemiczne), okulary ochronne dobrze osłaniające oczy, koszyki do przenoszenia butelek z kwasami, pompki do rozlewania kwasów (osobne dla każdego rodzaju kwasu), dozowniki do kwasów (osobne dla każdego rodzaju kwasu i dla każdego pracownika).

Roztwarczanie próbek środowiskowych

W analizie próbek środowiskowych często nie stosuje się rozkładów pełnych.

Dla odbiorcy wyników istotna jest zawartość poszczególnych pierwiastków związana z zanieczyszczeniem środowiska (Ostrowska i in., 1991; Kingston & Walter, 1992; Chao & Sanzalone, 1992; Kane i in., 1993; Alfasi, 1994; Problemy..., 1996).

Trawienie jest wykonywane w różny sposób, każdorazowo szczegółowo uzgodniony ze zleceniodawcą lub na podstawie konkretnych norm. **Najczęściej do trawienia stosuje się następujące media:** kwasy nieorganiczne o różnych stężeniach, mieszaniny kwasów nieorganicznych, kwas octowy (bardzo rozcieńczony), octan amonu, chlorek potasu, chlorek wapnia. Trawienie wykonuje się w temperaturze pokojowej lub w wyższych temperaturach. Urządzenia stosowane do trawienia w wyższych temperaturach to: aluminiowe bloki grzejne, płyty grzejne, systemy mikrofalowe otwarte lub zamknięte. W USA obowiązuje norma EPA 3051 (EPA Method..., 1990), zalecająca stosowanie kwasu azotowego do roztwarzania próbek na potrzeby środowiskowe w zamkniętych systemach mikrofalowych, natomiast w Europie Zachodniej najczęściej stosuje się wodę królewską. Należy pamiętać, że zawartość pierwiastka oznaczona przy takim sposobie rozpuszczania próbki nie jest zawartością całkowitą; określane są jedynie formy pierwiastka rozpuszczalne w zastosowanych mediach trawiących.

W tab. 2 podano procent wytrawienia metali w glebach i osadach przy zastosowaniu odparowania z wodą królewską na płycie grzejnej oraz przy zastosowaniu trawienia kwasem azotowym (1+1) w zamkniętych systemach mikrofalowych.

Są to dane uzyskane w trakcie prac metodycznych, prowadzonych w Centralnym Laboratorium Chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego.

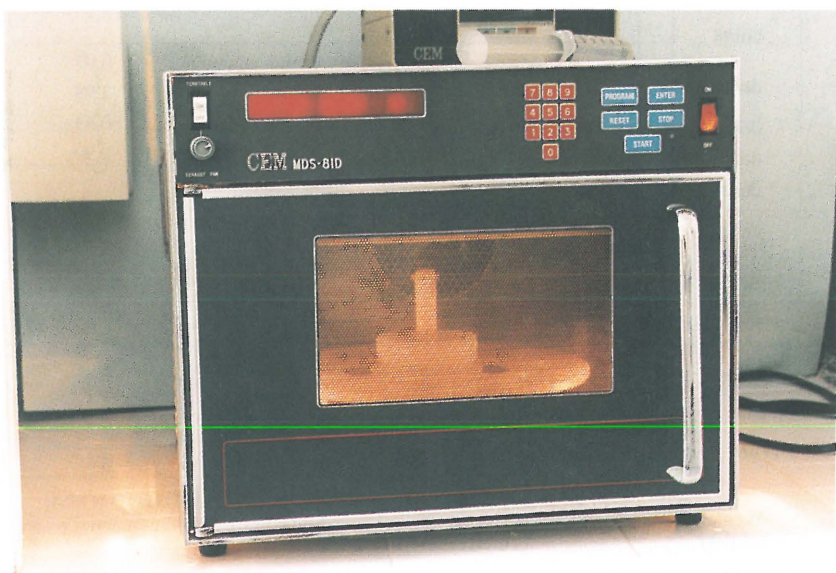
Tab. 1. Charakterystyka kwasów nieorganicznych

Kwas	Stężenie % w/w	mol/l	d	Temperatura wrzenia, °C
HF	48	29	1,15	112*
HCl	37	12	1,19	110
HBr	48	9	1,50	126
HNO ₃	70	16	1,42	120
HClO ₄	70	12	1,67	203
H ₂ SO ₄	96	18	1,84	338**
H ₃ PO ₄	85	15	1,69	213

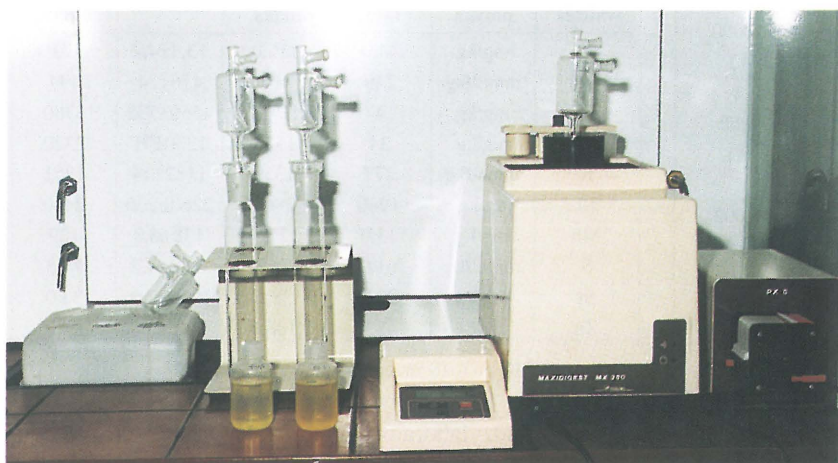
*Wymaga stosowania naczyń z tworzyw sztucznych lub platynowych
**Wymaga stosowania naczyń szklanych lub platynowych



Ryc. 1. System odwróconej osmozy MilliRO/MilliQ (Millipore, USA). Wszystkie fot. A. Kościelniak



Ryc. 2. Mikrofalowy system do roztrawiania próbek w naczyniach zamkniętych MDS-81D (CEM, USA)



Ryc. 3. Mikrofalowy system do roztrawiania próbek w naczyniach otwartych Maxigest 350 (Prolabo, Francja)



Ryc. 4. Piec elektryczny do mineralizacji próbek (Ströhlein, Niemcy)

Do wykonywania wszelkich roztrawień z zastosowaniem kwasów nieorganicznych są zalecane naczynia z tworzyw sztucznych lub kwarcowe.

Należy tu zwrócić uwagę na odporność chemiczną oraz maksymalną temperaturę stosowania danego tworzywa.

Właściwości najczęściej stosowanych tworzyw sztucznych zestawiono w tab. 3. Kształt i wielkość naczynia powinny być dostosowane do ilości odczynników używanych w procesie roztrawiania oraz do przebiegu reakcji chemicznej. Tam, gdzie przewiduje się gwałtowną reakcję, są zalecane naczynia wyższe.

Do wykonywania analiz chemicznych i przechowywania roztworów (zwłaszcza jeżeli są oznaczane pierwiastki o zawartości śladowej) nie należy, w miarę możliwości, stosować naczyń szklanych (z wyjątkiem szkła kwarcowego). Naczynia z innych materiałów mają znacznie mniej zanieczyszczeń i zwykle łatwiej utrzymać je w czystości. Naczynia te muszą być bardzo dobrej jakości, w przeciwnym wypadku należy się liczyć z możliwością adsorpcji na ściankach naczynia.

Tab. 2. Procent wytrawienia metali w stosunku do rozkładu pełnego

Gleby			Osady		
Metal	woda królewska (płyta grzejna)	HNO ₃ (1+1) (mikrofale)	metal	woda królewska (płyta grzejna)	HNO ₃ (1+1) (mikrofale)
Cd	96,5	97,3	Cd	100,0	100,0
Co	93,5	88,9	Co	78,8	87,8
Cr	52,3	73,3	Cr	63,8	65,0
Cu	93,5	89,9	Cu	97,8	98,3
Fe	77,4	90,2	Fe	76,2	76,3
Mn	85,5	91,0	Mn	84,6	85,0
Ni	82,0	86,4	Ni	82,8	87,5
Pb	73,3	73,7	Pb	94,0	89,3
Sr	45,8	68,2	Sr	43,2	44,6
Zn	91,0	96,9	Zn	95,4	95,5

mietać, że ocenie mogą podlegać zarówno wyniki pomiaru, jak i wyniki oznaczenia. W tym drugim przypadku ocenie podlegają wszystkie etapy analizy od momentu pobrania próbki. Zdaniem wielu autorów około 50% błędów (a czasem i więcej) jest popełnianych na etapie przygotowania próbki (licząc od jej pobrania). Przygotowanie próbki w laboratorium jest etapem bardzo czasochłonnym i zdecydowanie zależy od umiejętności analityka.

W celu sprawdzenia prawidłowości wykonanych analiz, laboratorium powinno poddawać się różnym sposobom kontroli, która pozwoli na stwierdzenie poprawności wykonywanych prac na każdym etapie analizy.

Najkorzystniej jest stosować różne metody analityczne, międzynarodowe materiały referencyjne oraz brać udział w międzynarodowych ba-

Tab. 3. Właściwości wybranych tworzyw sztucznych

Nazwa tworzywa	Symbol	Max. temp. °C	Odporność na kwasy
Polietylen niskociśnieniowy	LDPE	80	dobra
Polietylen wysokociśnieniowy	HDPE	120	dobra
Polipropylen	PP	135	dobra
Poliwęglan	PC	135	dobra
Polimetaksylian	PMMA	135	dobra
Teflon czterofluoroetylen	TFE	288	dobra
Teflon fluoroetylenopropylen	FEP	180	dobra
Teflon	PFA	250	większa niż pozostałych
Tefzel	ETFE	150	dobra

Tab. 4. Zanieczyszczenia w różnych materiałach (µg/g) (Problemy..., 1982)

Pierwiastek	Szkło B-Si	Kwarc	Teflon PTFE	Węgiel szklisty
B	gł. skład.	<0,1	–	0,1
Na	gł. skład.	1	25	0,35
Mg	600	0,1	–	0,1
Al	gł. skład.	0,1–50	–	6
Si	gł. skład.	gł. skład.	–	30–90
Ca	1000	0,1–3	–	70–90
Ti	3	0,8	–	12
V	<2	–	–	4
Cr	<3	0,003	0,03	0,08
Mn	6	0,01	–	0,1
Fe	200	0,2	0,01	2
Co	0,1	–	0,002	0,002
Ni	<2	–	–	0,5
Cu	1	0,01	0,02	0,2
As	0,5–22	0,0001	–	0,05
Cd	1	–	–	<0,01
Hg	–	<0,001	<0,1	0,001
Pb	3–50	–	–	0,4

W tab. 4 podano zanieczyszczenia w różnych materiałach stosowanych do wyrobu naczyń laboratoryjnych (Alfasi, 1994).
Przy wykonywaniu analizy dowolnego materiału konieczne jest przeprowadzenie oceny jej wyników. Należy pa-

Tab. 5. Wyniki analizy trawy po roztrzaskaniu w różnych systemach mikrofalowych

Pierwiastek	System zamknięty*	System otwarty**
%		
Al	0,04	0,03
Ca	2,72	2,98
Mg	0,45	0,43
S	0,98	0,90
ppm		
Sr	68	71
As	<5	<5
V	<1	<1
Cd	0,6	0,8
Co	<1	1
Cu	16	11
Mn	75	72
Pb	11	15
Be	<5	<5

*Próbkę roztworzono w systemie mikrofalowym MDS-81D (CEM)
**Próbkę roztworzono w systemie mikrofalowym Maxidigest 350 (Prolabo)
— oznaczenia wykonano metodą ICP

Tab. 6. Wyniki analizy próbki kukurydzy (IPE 95.1)

Próbka	883 — kukurydza — IPE 95.1				
Pierwiastek	jednostka	wynik min.	wynik maks.	mediana	wynik PIG*
B	mg/kg	44,0	115,0	73,3±4,4	77,0
Ca	mmol/kg	249	604	476±24	499
Cr	mg/kg	4	11732	4550±532	5700
Fe	mg/kg	34	1523	1230±91	1320
K	mmol/kg	277	1359	1182±44	1251
Li	µg/kg	1940	2868	2260±230	2400
Mn	mg/kg	13,0	270	138±6,8	129
S	mmol/kg	61,0	268	82,0±4,7	79,3
Sr	mg/kg	29,0	38,6	31,0±2,0	33,0
Zn	mg/kg	48,0	108,0	76,6±3,8	68,6

*Wynik PIG po rozтворzeniu w systemie mikrofalowym MDS-81D

daniach międzylaboratoryjnych. Należy pamiętać, że taka kontrola jest stosunkowo kosztowna, ale jednocześnie jest najlepszym sprawdzianem dla laboratorium.
W tab. 5–7 przedstawiono wyniki uzyskane w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG.
Tabele 6–8 przedstawiają wyniki uzyskane w porówna-

niach międzylaboratoryjnych, organizowanych przez Uniwersytet Rolniczy w Wageningen (Holandia). Organizacją tych porównań zajmuje się dr V.J. Houba.

Dodatkowo w tab. 8 podano parametr Z (reszta standaryzowana). Jest to wartość określająca jakość pracy laboratoriów do potrzeb akredytacji.

Laboratoria uzyskujące wartość bezwzględną parametru $Z < 2$ są uznawane za kompetentne do wykonywania danego rodzaju analiz. Wartość bezwzględna parametru Z powyżej 2 do 3 określa jakość pracy laboratoriów jako wątpliwą.

Porównania IPE obejmują analizy roślin po różnych sposobach roztworzenia.

Najwięcej laboratoriów stosuje wodę królewską (w różnych warunkach).

W tab. 6–7 podano jako skrajne również wyniki odrzucone przy obliczaniu mediany. Wartości te pokazują, jak duże mogą być błędy analityczne nawet w dobrych laboratoriach (zwykle gorsze laboratoria nie biorą udziału w porównaniach międzylaboratoryjnych).

Tab. 7. Wyniki analizy próbki marchwi (IPE 95.1)

Próbka	946 — marchew — IPE 95.1				
	jednostka	wynik min.	wynik maks.	mediana	wynik PIG*
B	mg/kg	39,2	115,0	40,50±3,05	42,0
Ca	mmol/kg	52	749	590±23	545
Cr	mg/kg	1	8141	3364±554	3900
Fe	mg/kg	14	1800	1348±127	1330
K	mmol/kg	567	977	784±28	796
Li	µg/kg	1570	2400	2322±78	2400
Mn	mg/kg	4,3	3816	42,5±2,7	39,0
S	mmol/kg	57	940	148,0±7,5	147
Sr	mg/kg	40	52	46,2±5,1	52,0
Zn	mg/kg	19,1	55,0	25,0±1,9	25,0

*Wynik PIG po roztworzeniu w systemie mikrofalowym MDS-81D

Tab. 8. Wyniki analizy próbek gleb (ISE 97.3) wykonane metodą ICP po trawieniu wodą królewską w zamkniętym systemie mikrofalowym MDS-81D

Próbka		978 — CLAY SOIL			950 — SANDY SOIL		
Pierwiastek	jednostka	mediana	PIG	Z	mediana	PIG	Z
Al	g/kg	18,8	16,6	0,94	23,4	19,2	1,56
As	mg/kg	4,08	<10	–	0,33	<10	–
Ba	mg/kg	67,5	58,1	0,92	200	186	1,08
Ca	g/kg	2,98	2,80	0,73	4,15	3,64	0,67
Co	mg/kg	9,19	8,61	1,05	16,0	14,3	1,02
Cr	mg/kg	58,1	52,1	0,96	65,7	59,7	0,86
Cu	mg/kg	10,7	9,7	0,87	24,6	22,6	1,06
Fe	g/kg	25,3	25,3	0,12	27,2	26,9	0,01
Li	mg/kg	19,3	19,1	0,05	9,76	8,90	0,47
Mg	mg/kg	4710	4396	0,75	6070	5918	0,50
Mn	mg/kg	592	607	0,39	455	458	0,01
Na	mg/kg	112	77	1,28	191	108	1,29
Ni	mg/kg	29,6	28,9	0,27	33,3	30,8	0,89
P	mg/kg	718	714	0,15	792	813	0,52
Pb	mg/kg	19,1	18,6	0,27	7,43	<10	–
S	mg/kg	293	271	1,55	200	161	1,37
Sr	mg/kg	20,0	17,4	0,55	31,3	30,0	0,46
Ti	mg/kg	301	290	0,27	1504	1510	0,09
V	mg/kg	40,2	35,0	0,69	58	54,2	0,52
Zn	mg/kg	65,3	59,3	1,26	48,5	43,2	1,14

Międzynarodowe próbki referencyjne oraz próbki stosowane w porównaniach międzylaboratoryjnych są bardzo dobrze przygotowane. Dlatego też ewentualne błędy podczas analizy takich materiałów są na pewno związane z pracami laboratoryjnymi (przygotowanie chemiczne lub pomiar instrumentalny).

Natomiast w przypadku próbek analizowanych w ramach prac rutynowych, analityk często nie ma pewności co do prawidłowości pobrania i dostarczenia próbek do laboratorium.

W tab. 9–14 przedstawiono konkretne przykłady wpływu przygotowania próbek na wyniki wykonywanych oznaczeń.

Tabela 9 ilustruje wpływ sposobu utrwalenia próbek wód na wyniki oznaczania zawartości metali ciężkich.

W tab. 10–15 przedstawiono wyniki uzyskane w badaniach prowadzonych w Pracowni Chemii Analitycznej Stosowanej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego.

W tab. 10 pokazano wpływ naświetlania lampą UV na oznaczanie śladów metali w wodach metodą woltamperometrii inwersyjnej. W tej technice duży wpływ na wynik oznaczenia ma zawartość substancji organicznej.

Naświetlanie lampą UV jest najprostszym sposobem zniszczenia substancji organicznej.

W tab. 11 przedstawiono problem jednorodności próbek materiału roślinnego (Problemy..., 1996). Zebraną próbkę mchu podzielono na dwie części: brązowe i zielone. Okazało się, że zawartość metali jest różna w obu częściach. Jeżeli przed wykonaniem analizy roślina nie zostanie dobrze ujednoliconia, możemy otrzymać błędne wyniki.

Tabela 12 ilustruje problem mycia roślin przed wykonaniem analizy (Problemy..., 1996).

W przypadku zapylenia rośliny wyniki próbek niemytych mogą być zupełnie inne niż oczekiwano. Wyniki bywają niższe, co jest spowodowane wytrącaniem krzemionki, która z kolei może adsorbować na swojej powierzchni jony oznaczanych metali, np. Cu, Cd, Pb, Zn. Fakt ten został

potwierdzony poprzez usunięcie krzemionki za pomocą kwasu fluorowodorowego. Jeżeli interesuje nas zawartość metali w samej roślinie, to mycie rośliny jest niezbędne.

Innym problemem pojawiającym się w analizie pierwiastków śladowych jest sposób rozdrobnienia analizowanego materiału, a szczególnie rodzaj narzędzi użytych do tego celu. W tab. 13 przedstawiono wpływ materiału, z którego wykonano narzędzia stosowane do rozdrobnienia próbek na oznaczoną zawartość metali. Oznaczenia wykonano metodami: woltamperometrii inwersyjnej i spektrofotometryczną.

Innym zagadnieniem bardzo ważnym, ale czasami nie dostrzeganym w analizie próbek środowiskowych, jest rozpoznanie w jakiej postaci dany metal znajduje się w analizowanym materiale (w postaci związku nieorganicznego czy organicznego). Forma, w jakiej dany metal występuje w analizowanej próbce, ma decydujące znaczenie w doborze metody i warunków mineralizacji próbek.

Tab. 9. Wyniki oznaczania zawartości metali ciężkich w wodach w zależności od sposobu utrwalenia próbek

Metal	Próbka zamrożona, mg/l	Próbka zakwaszona, mg/l	Różnica, mg/l
Cd	0,046	0,061	0,015
Cu	0,205	0,335	0,130
Fe	0,940	1,318	0,378
Mn	0,246	0,193	0,053
Ni	0,226	0,235	0,009
Pb	0,383	0,447	0,064
Zn	3,918	5,676	1,758

Tab. 10. Wpływ naświetlania próbek wody promieniami UV

Metal	Naświetlanie UV	
	µg/l	
	nie	tak
Cu	0,55	2,50
Pb	0,75	5,10
Cd	0,02	0,10
Zn	0,48	6,70
Cu	0,66	2,02
Pb	0,26	2,07
Cd	n.o.	0,06
Zn	0,96	37,30

Tab. 11. Wyniki oznaczania zawartości metali w różnych częściach próbek mchu *Entodon Schreberi* (ppm)

Metoda	Części brązowe	Metal	Części zielone
ASV	12,5–15,5	Cu	9,7–14,0
	9,3–29,0	Pb	2,6–7,0
	0,16–0,35	Cd	0,09–0,14
	36,5–79,1	Zn	23,4–47,5
SPF	634	Fe	394
	94	Ni	36

Tab. 12. Przykłady wyników oznaczania zawartości śladów metali ciężkich w próbkach mchu (*Entodon Schreberi*) pobranych z Parku Kampinoskiego (ppm)

Punkt poboru	Metal	Roślina myta	Roślina niemyta
A	Zn	45,4–60,6	36,6–41,4
	Cd	0,38–0,62	0,27–0,74
	Pb	19,5–19,7	7,5–17,9
	Cu	10,0–17,3	8,0–30,5
B	Zn	51,1–83,5	50,0–102,0
	Cd	0,20–0,35	0,15–0,35
	Pb	15,0–27,2	10,0–17,7
	Cu	22,8–24,5	12,5–14,7

W tab. 14 przedstawiono wyniki oznaczania zawartości rtęci po mineralizacji chlorku rtęci i próbek zbóż w kwasach: azotowym i nadchlorowym w aparacie Bethgego, łatwiej lotna forma kwasu azotowego była usuwana (Ługowska & Rubel, 1987).

Zupełnie inna zawartość rtęci w fazie kwasu nadchlorowego wskazuje jednoznacznie, że rtęć w próbkach zbóż była częściowo w postaci związków organicznych. Forma występowania pierwiastka może również mieć duże znaczenie przy doborze metody pomiaru oraz sprawdzaniu wiarygodności oznaczenia.

Bardzo ważna z punktu widzenia prawidłowości wyko-

Tab. 13. Wpływ materiału narzędzi do krojenia próbki na wyniki oznaczania zawartości metali w materiale roślinnym (ppm)

Sposób	Mineraizacja	Fe	Mn	Co	Ni	Cr
I	sucha	501	91	0,29	10,1	2,6
II	sucha	1100	172	0,57	19,9	12,2
I	mokra	652	82	–	–	–
II	mokra	1390	140	–	–	–

I — krojone nożycami z tworzywa sztucznego
II — krojone nożycami metalowymi

Tab. 14. Wyniki oznaczania zawartości rtęci w pozostałości (kwas nadchlorowy) i w destylacie (kwas azotowy) po mineralizacji z zastosowaniem mieszaniny kwasów HNO₃ + HClO₄ (2+1) w aparacie Bethgego

Roztwór HgCl ₂		Owies		Kiszonka	
Pozostałość %	destylat %	pozostałość %	destylat %	pozostałość %	destylat %
86	0	71	29	76	17
92	3	82	18	85	15
88	1	71	25	93	8

Tab. 15. Wartości ślepych prób uzyskiwane podczas mineralizacji materiału roślinnego mieszaninami różnych kwasów (ppm)

Stosowane kwasy	Czystość kwasów	Zn	Cd	Pb	Cu
HNO ₃ , HClO ₄	cz.d.a	3,6	0,02	1,7	0,4
Zakres ozn. stężeń		32–51	–	2,3–3,6	4,8–7,0
H ₂ SO ₄ , H ₂ O ₂ , HClO ₄	cz.d.a	3,9	0,06	2,2	1,1
Zakres ozn. stężeń		39–41	0,09–0,22	0,7–1,0	4,0–5,6
HNO ₃ , H ₂ SO ₄	supra pure Merck	0,7	0,03	0,4	0,4
Zakres ozn. stężeń		28–32	0,11–0,15	0,36–0,52	4,2–5,7

nia analizy jest wartość ślepej próby. W tab. 15 przedstawiono wartości ślepych prób uzyskiwanych podczas mineralizacji materiału roślinnego mieszaninami różnych kwasów.

Z tab. 15 wynika, że stosowane kwasy mogą być podstawowym źródłem błędów analitycznych, o ile ich czystość nie zostanie dobrana odpowiednio do poziomów stężeń oznaczanych metali.

Przedstawione zestawienia tabelaryczne sygnalizują tylko niektóre problemy, spotykane przy przygotowywaniu próbek do analizy (od momentu pobrania do rozтворzenia).

Odpowiedzi na wiele pytań można znaleźć w pracy Stoeplera (1997).

Literatura

ALFASI Z.B. 1994 — Determination of Trace Elements. Verlagsgese Uschaft mbH, D-69451, Weinheim (Vch.).
BOCK R. 1972 — A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry. International Texbook Company.
CHAO T.T. & SANZOLONE R.F. 1992 — J. Geochem. Exploration, 44: 65–106.
EPA Method 3051, 1990 — Microwave Assisted Acid Digestion of Sediment, Sludges, Soil and Oil. November, 1990.
HOUBA V.J., CHARDON W.J. & ROELSE K. 1993 — Commun. Soil Sc. Plant Anal., 24: 1591–1602.
KANE I.S., WILSON S.A., LIPINSKI J. & BUTLER L. 1993 — American Environmental Laboratory. 6: 14–15.

KINGSTON H.M. & JASSIE L.B. 1988 — Introduction to Microwave Sample Preparation: Theory and Practice. ACS, Washington.

KINGSTON H.M. & WALTER P.J. 1992 — Spectroscopy, 7: 9.

ŁUGOWSKA M. & RUBEL S. 1987 — Chem. Anal., 32: 591.

MATUSIEWICZ H. & STURGEON R.E. 1989 — Prog. Analyt. Spectrosc., 12: 21–39.

OSTROWSKA A., GAWLIŃSKI S. & SZCZUBIAŁKA Z. 1991 — Metody analizy i oceny właściwości gleb i roślin. Katalog IOŚ.

Poradnik chemika analityka. T. 1, rozdział 12 — Rubel S. — Metody przeprowadzenia próbki do roztworu. 1994 — WNT, Warszawa, wyd. 2.

POTTS P.J. 1987 — A Handbook of Silicate Rock Analysis. Blackie & Son Ltd., Glasgow.

Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego (pod red. A. Kabaty-Pendias i B. Szteke) 1996 — Biblioteka Monitoringu Środowiska, Warszawa.

STOEPLER M. (ed.) 1997 — Sampling and Sample Preparation. Springer-Verlag Berlin–Heidelberg.

STRYJEWSKA E., KRASNODEBSKA B., BIAŁA H., TEREPAK J. & RUBEL S. 1994 — Chem. Anal., 39: 483.

SULCEK Z., NOVAK J. & VYSKOČIL J. 1989 — Chemické Listy, 83: 388.

SULCEK Z. & POVONDRA P. 1989 — Methods of Decomposition in Inorganic Analysis. CRC Press.

THOMPSON M. & WALSH J.N. 1983 — A Handbook of Inductively Coupled Plasma. Blackie & Son, Glasgow – London.