Analiza specjacyjna w badaniach środowiska naturalnego

Adam Hulanicki*

W ostatnich dwóch dekadach w literaturze analitycznej pojawiło się wiele prac poświęconych nowej dziedzinie chemii analitycznej, a mianowicie specjacji. Termin specjacja oznacza zjawisko występowania tego samego pierwiastka w różnych postaciach/formach chemicznych lub fizycznych. Natomiast badanie jakościowych i ilościowych zależności należy określić jako analizę specjacyjną. Szybki rozwój badań związanych ze specjacją był konsekwencją jej znaczenia dla zagadnień toksykologicznych, a także dla — ściśle z tym związanego — problemu wędrówki metali w przyrodzie, w różnych elementach środowiska naturalnego. Aspekt toksykologiczny, i skorelowany z nim aspekt biodostępności, czy bioprzyswajalności różnych pierwiastków jest dominujący we wszelkich badaniach specjacji i sprawia, że pojęcie specjacji wiąże się obecnie przede wszystkim z pojęciem śladowych ilości związków danego pierwiastka. Warto jednak pamiętać, że analizą specjacyjną jest w istocie również badanie chemicznej postaci występujących minerałów o znaczeniu geologicznym i technologicznym.

Asortyment pierwiastków, których specjacja jest badana, jest bardzo duży i obejmuje zarówno pierwiastki, których toksyczny charakter jest niewątpliwy, jak i pierwiastki niezbędne do prawidłowego rozwoju flory i fauny, a w końcowym ogniwie łańcucha pokarmowego, do właściwej egzystencji człowieka. Najwięcej jest oczywiście prac dotyczących takich pierwiastków, jak ołów, rtęć, selen, cyna, ale coraz częściej pojawiają się prace dotyczące specjacji, np. lantanowców lub platynowców.

Pojawia się niekiedy stwierdzenie, że badanie specjacji jest „nowym wyzwaniem dla chemika analityka". Jest to konsekwencją faktu, że często analiza specjacyjna stwarza wiele trudności, które analityk musi pokonać, aby uzyskać pożądany wynik pomiarowy, a następnie wyciągnąć właściwe wnioski o ogólniejszym charakterze (Hulanicki, 1997). Trudności te wynikają z występowania różnych form pierwiastka na poziomie bardzo niskich — subśladowych — stężeń, z częstego współwystępowania związków tego samego pierwiastka o różnej toksyczności, ale zbliżonym charakterze fizykochemicznym, będącym podstawą procedur analitycznych. Podstawową jednak trudnością jest możliwość zachodzenia zmian w składzie badanych indywiduów w trakcie przeprowadzania procesu analitycznego. Zmiany te mogą być wywołane nietrwałością badanych związków, które mogą — już po pobraniu próbki analitycznej — ulegać przemianom chemicznym, fotochemicznym, mikrobiologicznym, enzymatycznym i innym. W wielu przypadkach praktycznych wykonanie oznaczenia wymaga przeprowadzenia pierwotnego obiektu w postać dogodną do wykonania właściwego pomiaru analitycznego, najczęściej w postać roztworu. Ten proces w większości przypadków prowadzi do przesunięcia równowagi chemicznej w próbce, będącej przedmiotem naszego zainteresowania, a nawet do rozerwania wiązań pierwotnie obecnych, gdyż niejednokrotnie indywidua o charakterze toksycznym nie występują w postaci wolnej w materiale biologicznym, ale są związane z makrocząsteczkami, takimi jak białka lub lipidy. Analityk, który zamierza uzyskać informację o rodzaju indywiduów w oryginalnej próbce, musi przeprowadzić coś w rodzaju koncepcyjnej ekstrapolacji uzyskanego wyniku pomiarowego do pierwotnej postaci, w której dany pierwiastek mógłby występować. Wymaga to oczywiście bardzo szerokiej wiedzy z wielu dziedzin, nieraz zasięgania rady specjalistów z innych dyscyplin naukowych.

Specjacja może być rozpatrywana w wielu aspektach w zależności od celu, który zamierzamy osiągnąć. Najbardziej ogólnym podejściem jest badanie specjacji szczegółowej (chemicznej), gdy celem jest zidentyfikowanie wszystkich związków danego pierwiastka, występujących w badanym materiale. Taka sytuacja istnieje, jeśli chodzi o wyznaczanie jakościowych i ilościowych przemian pierwiastka. Bardziej ogólnym spojrzeniem jest określenie pewnych grup indywiduów danego pierwiastka, np. występujących na danym stopniu utlenienia, jednakże bez dokładniejszego określenia, lub grup nieorganicznych, lub organicznych pochodnych. Odmiennym spojrzeniem jest tzw. specjacja operacyjna, gdy zastosowana metodyka analityczna decyduje o wydzieleniu określonych postaci danego pierwiastka. Przykładem może tu być np. rozróżnienie związków, które ulegają ekstrakcji, reakcji elektrochemicznej itp. Istotą takiego postępowania nie jest oznaczenie konkretnej natury chemicznej wydzielonych postaci, choć w wielu przypadkach określonemu postępowaniu analitycznemu można przypisać zdefiniowaną postać chemiczną. Wariantem specjacji operacyjnej jest specjacja fizyczna, jeśli wydziela się indywidua występujące w innej fazie, np. w postaci zawiesiny lub roztworu. Podobne, z punktu widzenia metodyki analitycznej, jest badanie specjacji funkcjonalnej, a więc wyodrębnienie form, które mają określoną funkcję, najczęściej biologiczną. Ze specjacją funkcjonalną mamy do czynienia w przypadku badania biodostępności form pierwiastka, np. w glebach lub osadach dennych.

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

Odmienne podejście do zagadnień specjacji wymaga stosowania rozmaitej metodologii analitycznej, która niekoniecznie musi wymagać bardzo skomplikowanej, a więc i kosztownej aparatury analitycznej. Można tu wyróżnić cztery grupy sposobów. W przypadku badania specjacji fizycznej lub funkcjonalnej mamy do czynienia ze zwykłymi procedurami analizy śladowej, poprzedzonymi niezbyt skomplikowanym przygotowaniem próbki: sączeniem, ekstrakcją, ługowaniem. W uzyskanej w ten sposób frakcji lub frakcjach oznacza się całkowitą zawartość danego pierwiastka metodami analizy śladowej.

Często spotykamy się z sytuacją, gdy jedno jedynie indywiduum chemiczne jest obiektem zainteresowania, np. w wyniku większej toksyczności lub w medycynie, ze względu na szczególne znaczenie diagnostyczne. Jako przykład może posłużyć oznaczanie antymonu (III), który jest bardziej toksyczny od antymonu (V) (Garboś et al., 1997). Niezależnie od takiego oznaczenia, zwykle określa się też całkowitą zawartość pierwiastka zwykłymi metodami analizy śladowej.

Procedury stosowane w specjacji operacyjnej pozwalają na oznaczenie grup indywiduów o określonej charakterystyce analitycznej bez szczegółowego stwierdzenia ich postaci chemicznej. W wielu przypadkach postępowanie to jest zbliżone to stosowanego w badaniu specjacji funkcjonalnej, gdyż określone właściwości analityczne zwykle można skorelować z funkcją chemiczną lub biochemiczną danego związku. Typowym przykładem jest tu badanie specjacji glinu w wodach metodą Driscolla (Driscoll, 1984). W metodzie tej wyodrębnia się grupę indywiduów, które bezpośrednio reagują na wymieniaczu jonowym Amberlit IR-120, oraz te, które reagują z określonym odczynnikiem (np. fioletem pyrokatechinowym) w sprecyzowanych warunkach pH. Grupy te odpowiadają monomerycznym kompleksom nieorganicznym, koloidalnym, polimerycznym kompleksom glinu oraz monomerycznym kompleksom organicznym, tworzącym frakcję nielabilną.

W wymienionych grupach procedur postępowanie analityczne może być stosunkowo proste, chyba że oznaczana zawartość jest krańcowo mała. Znacznie trudniejsze jest zwykle badanie specjacji szczegółowej w przypadkach, gdy zależy nam na oznaczeniu wszystkich (?) występujących w danym materiale związków chemicznych. W takiej sytuacji stosuje się sprzężone techniki analityczne (hyphenated, coupled) (Harrison & Rapsomanikis, 1989), łączące proces rozdzielania i zagęszczania z detekcją o bardzo dobrej wykrywalności. Do takich badań potrzebne są: kosztowna aparatura i najwyższe kwalifikacje analityczne kadry.

Zarówno w każdym postępowaniu analitycznym, jak i w badaniu specjacji, konieczne jest zapewnienie właściwej jakości oznaczeń (Quevauviller i in., 1995). Wymaga to stosowania procedur kontroli jakości, w pierwszym rzędzie stosowania certyfikowanych materiałów odniesienia o zawartości oznaczanych składników i składzie matrycy zbliżonym do analizowanych materiałów. Jednakże możliwość zmian specjacji w czasie przechowywania próbek i materiałów odniesienia, a także ogromna różnorodność składu matrycy i zawartość oznaczanych składników powodują, że asortyment dostępnych materiałów odniesienia jest niezwykle ubogi. Dopiero w ostatnich latach zaczynają się pojawiać takie materiały, w dużej mierze opracowywane przez wyspecjalizowane agendy Unii Europejskiej. Materiały z matrycą biologiczną służą do oznaczania związków butylocynowych (mięso ryb), metylortęci (włosy ludzkie, mięso i wątroba foki, krewetki, mięso tuńczyka), związków arsenu (wodorosty, mięso małży). Opracowane są materiały odniesienia do analizy wód rzecznych, w których oznacza się różne związki arsenu (woda rzeczna) (Sturgeon i in., 1989) lub liofilizowana woda, w której oznacza się związki chromu (III) i (VI) (Vercoutere i in., 1998). W trakcie opracowywania są materiały do badania specjacji selenu (Camara i in., 1998) i do oznaczania trimetyloołowiu (Quevauviller i in., 1998a). Długotrwały proces ich przygotowywania wiąże się z koniecznością zbadania warunków przechowywania: dostępu tlenu, wpływu światła, materiału pojemnika, w którym materiał jest przechowywany.

Oddzielnym problemem jest sporządzenie materiałów odniesienia do badania specjacji operacyjnej, gdyż w tym przypadku nie oznacza się zawartości określonego indywiduum chemicznego. Z tego względu konieczne jest nie tylko certyfikowanie materiału odniesienia, ale również bardzo precyzyjne określenie całej procedury oznaczania. Takimi materiałami odniesienia są: gleba wapienna (Quevauviller i in., 1998b) i gleby ze szlamem ściekowym (Quevauviller i in., 1997), w których jest certyfikowana zawartość cynku, chromu, kadmu, miedzi, niklu i ołowiu. Zawartość tę uzyskuje się przy ekstrakcji gleb za pomocą kwasu octowego, etylenodiaminotetraoctanu amonu przy pH 7,00, dietylenotriaminopentaoctanu trietanoloaminy przy pH 7,3. Takie procedury są zalecane przy oznaczaniu biodostępności toksycznych metali w glebach.

Wiele trudności jest związanych ze stosowaniem innych metod kontroli jakości. Metoda badania odzysku lub dodatku wzorca, która pozwala na skuteczną kontrolę samego procesu pomiarowego, jest najczęściej bezużyteczna w przypadku badania specjacji w materiale biologicznym lub w glebach i osadach. Nie pozwala ona na kontrolę najistotniejszego etapu, jakim jest wydzielenie analitu z materiału, w którym jest on zwykle związany fizycznie lub chemicznie z materiałem matrycy. Często, nie tylko w przypadku specjacji szczegółowej, procedura analityczna jest na tyle unikalna, że oznaczenie inną metodą nie wchodzi w grę. Badania międzylaboratoryjne, ze względu na bardzo specjalistyczny charakter oznaczeń, również w większości przypadków nie mogą zapewnić wystarczającej kontroli jakości. Tak więc zapewnienie jakości w analizie specjacyjnej jest dodatkowym problemem, który musi zostać przez analityków rozwiązany.

Literatura

CAMARA C., QUEVAUVILLER P., PALACIOS M.A., COBO M.G. & MUNOZ R. 1998 — Analyst, 123: 947.

DRISCOLL C.T. 1984 — Int. J. Environ. Anal. Chem., 16: 267.

GARBOŚ S., BULSKA E., HULANICKI A., SHCHERBININA N.I. & SEDYKH E.M. 1997 — Anal. Chim. Acta, 342: 167.

HARRISON R.M. & RAPSOMANIKIS S. 1989 — Environmental Analysis using Chromatography Interfaced with Atomic Spectroscopy. E. Horwood, Chichester.

HULANICKI A. 1997 — Wiad. Chem., 51: 189.

QUEVAUVILLER P., EBDON L., HARRISON R.M. & WANG Y. 1998a — Analyst, 123: 971.

QUEVAUVILLER P., LACHICA M., BARAHONA E., GOMEZ A., RAURET G., URE A. & MUNTAU H. 1998b — Fresenius J. Anal. Chem., 360: 505.

QUEVAUVILLER P., MAIER E.A. & GRIEPINK B. 1995 — Quality Assurance for Environmental Analysis. Elsevier, Amsterdam.

QUEVAUVILLER P., RAURET G., RUBIO R., LOPEZ-SANCHEZ J.-F., URE A., BACON J. & MUNTAU H. 1997 — Fresenius J. Anal. Chem., 357: 611.

STURGEON R.E., SIU K.W.M., WILLIE S.N. & BERMAN S.S. 1989 — Analyst, 114: 1393.

VERCOUTERE K., CORNELIS R., MEES L. & QUEVAUVILLER P. 1998 — Analyst, 123: 965.