

Oznaczanie metali śladowych w wodach metodą podwójnej ekstrakcji

Eligiusz Serafin*, Janusz Mazur*

Wprowadzenie

Oznaczanie zawartości metali śladowych w wodach metodą ASA z atomizacją w piecu grafitowym, na poziomie poniżej ppb, sprawia duże trudności analityczne związane z pojawianiem się podczas atomizacji znacznego sygnału tła pochodzącego od składników matrycy próbki. Ze względu na fakt, że może on wielokrotnie przekraczać wielkość sygnału analitu, poprawne zmierzenie wartości sygnału analitu staje się trudnym zadaniem. Problem ten w szczególnym stopniu dotyczy wód morskich, z uwagi na znaczną zawartość w nich chlorków metali alkalicznych. Korekcja tła metodami Zeemana lub Smith–Hieftje nie zawsze jest skuteczna. Rozwiązaniem problemu jest usunięcie zakłócających składników matrycy. Powszechnie stosowaną metodą jest kompleksowanie metali i ekstrakcja kompleksów do fazy organicznej (Malvankar & Shinde, 1991). Najczęściej w charakterze fazy organicznej stosowano chloroform, czterochlorek węgla, MIBK i freony. Tworzący fazę organiczną rozpuszczalnik powinien mieć niewielką rozpuszczalność w fazie wodnej oraz niską toksyczność. Obie te właściwości mają tylko freony. Jako substancje kompleksujące przeważnie stosuje się tiokarbaminiany, pojedynczo lub jako mieszaniny kilku związków (Soylak & Elci, 1997; Danielsson i in., 1982). Dodatkowym efektem tej techniki jest zateżnienie próbki.

Materiał i metodyka

W pracy przedstawiono metodę oznaczania zawartości Cd, Pb, Cu, Zn, Ni w wodach słodkich i słonych na poziomie od kilku do kilkuset ng/L. Próbkę wody pochodziły z okolicy polskiej stacji antarktycznej im. H. Arctowskiego.

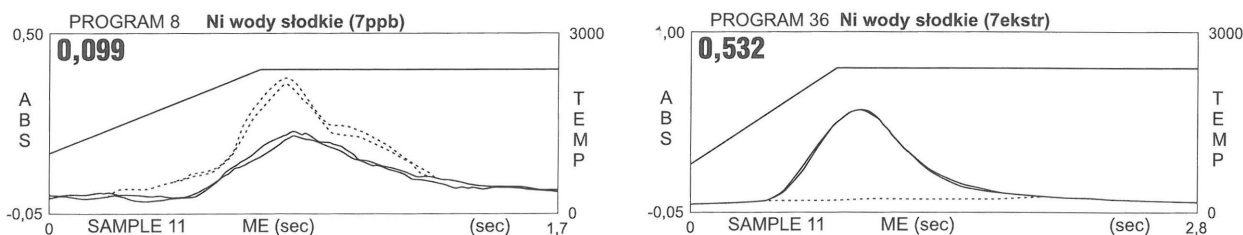
W przedstawionej metodzie (Danielsson i in., 1982) analizy metali śladowych zastosowano kompleksowanie za pomocą 1% roztworu soli amonowej pyrolidynoditiokarbaminianu (APDC) i soli dietyloamonowej dietyloditiokarbaminianu (DDTC) zmieszanych w stosunku 1 : 1. Jako fazę organiczną wybrano Freon TF (1,1,2-trichloro-2,2,2-trifluoroetan). Badaną wodę morską i słodką utrwalało kwasem azotowym tuż po pobraniu. Próbkę o objętości 250 mL doprowadzano do pH 5 buforem octanowym. Na-

stępnie dodawano 1,5 mL odczynnika ekstrakcyjnego (0,5 g APDC + 0,5 g DDTC w 50 mL H₂O) i 20 mL Freonu TF. Całość wytrząsano 2 minuty. Zbierano freon, po czym do próbki dodawano nową porcję freonu o objętość 10 mL. Wytrząsano kolejne 30 sekund i ponownie zbierano fazę organiczną. Łączono obie porcje i po dodaniu do nich 0,1 mL stężonego HNO₃ wytrząsano 10 sekund, a następnie całość odstawiano na 5 minut. Po dodaniu 4,9 mL H₂O wytrząsano 10 sekund i odstawiano na 30 minut. Po tym czasie oddzielano zawierającą analizowane pierwiastki fazę wodną. Przygotowane w ten sposób próbki, pozbawione wywołujących silne tło składników matrycy i zagęszczone 50 razy, poddawano analizie metodą ASA z atomizacją w piecu grafitowym, bez kalibracji metodą dodatków standardu. W identyczny sposób traktowano próbki certyfikowanego materiału odniesienia NASS-4 *Open Ocean Seawater*. Procedurę przeprowadzono w komorze laminarnej w warunkach jałowych.

Wyniki i dyskusja

Zasadniczym celem stosowanej procedury jest efektywne usunięcie głównych składników matrycy, tj. Na, Ca i Mg. Efektywność przedstawianej metody obrazują profile atomizacji przedstawione na ryc. 1. Wykres lewy przedstawia atomizację Ni w matrycy wody słodkiej. Sygnał tła wyraźnie przekracza wartość sygnału analitu. (W przypadku wody morskiej w tych samych warunkach analitycznych sygnał tła przekracza 2A). Wykres prawy przedstawia tę samą próbkę poddaną procedurze ekstrakcji. Tło praktycznie nie występuje, efektywna wysokość pików jest ponad 30 x większa, powtarzalność pomiaru pików analitu jest bardzo dobra, jego kształt i położenie zaś są takie same, jak w przypadku pików uzyskiwanych dla standardów kalibracyjnych.

Opisywaną metodą analizowano również certyfikowany materiał odniesienia NASS-4. Uzyskane rezultaty (95% przedział ufności średniej) zamieszczono w tab. 1. W przypadku wszystkich pierwiastków uzyskano poprawne wartości stężeń. W przypadku Pb stężenie w materiale jest niższe niż wyznaczona dla metody *granica oznaczalności* — 50 ng/L. Analogiczną sytuację zaobserwowano w przypadku wszystkich badanych próbek wody morskiej. Próbkę wód



Ryc. 1. Profil atomizacji Ni. Wykres lewy: próbka nie poddana ekstrakcji (nastrzyk — 60 µL); wykres prawy: próbka po ekstrakcji (nastrzyk — 10 µL). Linia przerywana przedstawia sygnał tła

*Laboratorium Technik Komputerowych i Analitycznych, Uniwersytet Łódzki, ul. Banacha 12/16, 90-237 Łódź

Tab. 1. 95 % przedział ufności średniego stężenia metali w certyfikowanym materiale odniesienia NASS-4 *Open Ocean Seawater*

Metal	Wartość zmierzona (ng/L)	Wartość certyfikowana (ng/L)
Cu	230±18	228±11
Ni	224±14	228±9
Cd	18±2	16±3
Pb	<50	13±5
Fe	112±33	105±16
Zn	124±34	115±18

słodkich wykazywały w większości przypadków wartości wyższe.

Zastosowana metoda pozwala na uzyskanie granic oznaczalności badanych pierwiastków na poziomie już od kilku lub kilkunastu ng/L. W przypadku ołowiu granica oznaczalności wynosiła około 50 ng/L, co uniemożliwiło dokładne określenie stężenia ołowiu w wodach morskich, natomiast była wystarczająca w przypadku wód słodkich.

Literatura

- DANIELSSON L., MAGNUSSON B., WESTERLUND S. & ZHANG K. 1982 — Anal. Chim. Acta, 144: 183–188.
MALVANKAR P.L. & SHINDE V.M. 1991 — Analyst, 116: 1081–1084.
SOYLAK M. & ELCIL L. 1997 — Intern. J. Environ. Anal. Chem, 66: 51–59.