

Generowanie lotnych połączeń kadmu, ołowiu i indu. Zastosowanie do analizy próbek o złożonej matrycy

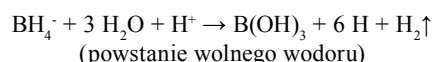
Generation of volatile cadmium, lead and indium compounds in analysis of samples with a complex matrix

Metodę generowania lotnych połączeń pierwiastków (CVG) zastosowano do oznaczania kadmu, ołowiu i indu w roztworach za pomocą atomowej spektrometrii emisyjnej indukcyjnie sprzężonej plazmy (ICP-OES). Pary kadmu oraz wodorki ołowiu i indu generowano w systemie ciągłym, stosując układ z separacją faz. Dla każdego z pierwiastków optymalizowano takie parametry procesu, jak rodzaj i stężenia reagentów, długość drogi reakcji oraz szybkości przepływu reagentów. Zoptymalizowaną procedurę generowania wodorków zastosowano do oznaczenia ołowiu w próbkach środowiskowych.

Volatile Cd, In and Pb comps. (hydrides) were synthesized by redn. of resp. salts with NaBH₄ in aq. solus. in presence of surface-active agents and used for anal. purposes by using at. emission spectroscopy with inductively coupled plasma. Effect of Cu, Fe, Mn, Zn, Ca, K and Na ions on the Cd, In and Pb signals on the spectra was also studied. The method was practically used for detn. of Pb in 3 dolomites. The Pb was preliminarily oxidized with K₂Fe(CN)₆.

Kadm, ołów i ind należą do pierwiastków, które nie spełniają w organizmie człowieka pozytywnych funkcji. Są to metale wykazujące właściwości toksyczne. Kadm i ołów należą do silnych trucizn, których obecność w organizmie jest niepożądana. Ind wykazuje słabą toksyczność, jednak tak jak kadm i ołów zaburza wiele procesów metabolicznych organizmu, co stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka¹⁻³. Stąd tendencja do opracowywania nowych, bardziej czułych metod analitycznych o coraz niższych granicach wykrywalności, które umożliwiają bardziej szczegółowe badania biochemiczne, toksykologiczne, kliniczne lub farmaceutyczne. Oznaczanie pierwiastków na poziomie śladowym i ultraśladowym jest zwykle niezbędne do stwierdzenia ich przemian w organizmie, kumulacji czy ewentualnej szkodliwości. Z kolei znajomość procesów metabolizmu oraz efektów toksyczności często powoduje ustalanie nowych normatywów zmniejszających dopuszczalne zawartości pierwiastków w środowisku (powietrzu, wodzie, glebie i żywności)⁴.

Technika generowania par jest oparta na reakcji takich pierwiastków, jak Hg, Cd, As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te i Tl z wodorem, powstającym w wyniku reakcji reduktora z kwasem i tworzeniu w temperaturze pokojowej par rtęci oraz kadmu lub lotnych wodorków: H₂Se, H₂Te, AsH₃, BiH₃, InH₃, SbH₃, GeH₄, PbH₄ i SnH₄. Generowanie wodorków z zastosowaniem tetrahydroboranu(III) sodu jako reduktora przebiega zgodnie z równaniami:



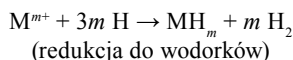
Mgr inż. Małgorzata POPKO w roku 2009 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest doktorantką w Instytucie Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – chemia analityczna.

* Autor do korespondencji:

Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska,
ul. Smoluchowskiego 25, 50-372 Wrocław,
tel.: (71) 320-24-86, fax: (71) 320-34-69,
e-mail: malgorzata.popko@pwr.wroc.pl



Dr inż. Jolanta BORKOWSKA-BURNECKA w roku 1976 ukończyła studia na Wydziale Chemicznym Politechniki Wrocławskiej. Jest adiunktem w Zakładzie Chemii Analitycznej Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej. Specjalność – chemia analityczna i spektroskopia plazmy.



Gazowe produkty, po oddzieleniu od mieszaniny poreakcyjnej, są kierowane do układu atomizacji (fluorescencyjna spektrometria atomowa, absorpcyjna spektrometria atomowa) lub wzbudzenia (plazma sprzężona indukcyjnie, plazma indukowana mikrofalami) za pomocą obojętnego gazu nośnego (argonu, rzadziej helu). Generowanie lotnych połączeń przeprowadza się najczęściej w układzie składającym się z pętli reakcyjnej, do której wprowadza się próbkę, kwas i czynnik redukujący⁴⁻⁶.

W przypadku niektórych pierwiastków bardzo ważną rolę w tworzeniu lotnych połączeń odgrywa stopień ich utlenienia. Na przykład arsen, antymon i selen łatwiej tworzą wodorki na niższych stopniach utlenienia, dlatego w oznaczeniach całkowitej zawartości tych pierwiastków konieczne jest ujednolicenie form, w jakich dany pierwiastek występuje w próbce. Osiąga się to przez wstępną redukcję form pierwiastka na wyższym stopniu utlenienia za pomocą chłorku cyny(II), kwasu solnego, jodku potasu, kwasu askorbinowego, *L*-cysteiny, tiomocznika albo kwasu bromowodorowego⁴. Inaczej jest w przypadku ołowiu. Wodorek ołowiu łatwiej jest generować z formy na wyższym stopniu utlenienia, więc Pb(II) utlenia się do Pb(IV), stosując takie utleniacze, jak heksacyjanożelazian(III) potasu, nadtlenek wodoru, nadsiarzan amonu lub dichromian potasu⁷.

Przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków w formę gazową i ich wprowadzenie do źródeł atomizacji, wzbudzenia lub jonizacji ma wiele zalet w porównaniu z konwencjonalnym, pneumatycznym rozpylaniem próbki w postaci roztworu. Do zalet tych należą wzrost efektywności i transportu (prawie 100%), większa selektywność ze względu na znaczne zmniejszenie interferencji, niższe granice wykrywalności (na poziomie µg/L lub niższym), automatyzacja metod, możliwość badań specyficjnych oraz możliwość łączenia tej metody z innymi technikami. Metodyka oparta na wykorzystaniu procesu generowania lotnych połączeń jest szeroko stosowana w analizie próbek biologicznych, żywności, materiałów środowiskowych i mineralnych oraz produktów technicznych⁶.

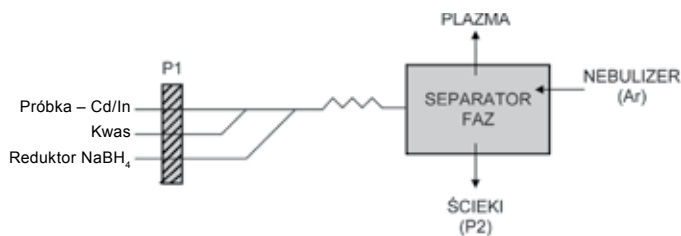
Celem pracy było znalezienie najbardziej korzystnych warunków generowania lotnych połączeń kadmu, ołowiu i indu przy oznaczaniu tych pierwiastków w próbkach o złożonej matrycy techniką ICP-OES. Dla każdego z pierwiastków optymalizowano takie parametry procesu, jak rodzaj i stężenie kwasu, stężenie odczynnika redukującego, rodzaj i stężenie utleniacza (generowanie wodorku ołowiu), a także długość drogi mieszania reagentów oraz szybkość ich przepływu. Jako odczynnik redukujący zastosowano tetrahydroboran(III) sodu. Analizowano wpływ wybranych surfaktantów na efektywność procesu generowania lotnych związków kompleksujących i wybranych jonów metali. Przy generowaniu zimnych par kadmu dodatkowo zbadano wpływ obecności w roztworze tiomocznika. Zoptymalizowaną procedurę generowania wodorków zastosowano do oznaczenia zawartości ołowiu w wybranych dolomitach.

Część doświadczalna

Odczynniki i materiały

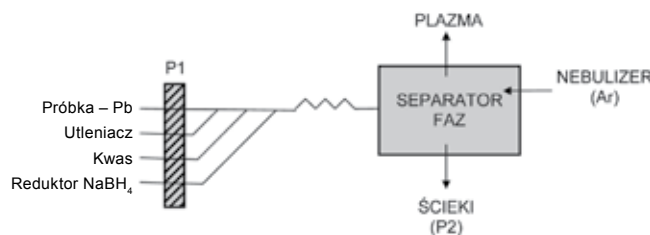
Roztwory syntetyczne

Optymalizację procesu generowania lotnych połączeń kadmu, ołowiu i indu przeprowadzono, wykorzystując roztwory, w których stężenia tych pierwiastków wynosiły odpowiednio 0,5 µg/mL dla Cd, 2 µg/mL dla Pb i 2,5 µg/mL dla In. Roztwory te przygotowano przez rozcieńczenie stężonych (1000 µg/mL) roztworów soli: CdCl₂ (POCH), Pb(NO₃)₂ (POCH) i In(NO₃)₃ (Merck). Analizowano roztwory zawierające surfaktanty jonowe Zwittergent 3-16 (Aldrich),



Rys. 1. Schemat układu do generowania lotnych połączeń kadmu i indu metodą ICP-OES

Fig. 1. Schematic diagram of chemical vapor generation of cadmium and indium by ICP-OES



Rys. 2. Schemat układu do generowania lotnych połączeń ołowiu metodą ICP-OES

Fig. 2. Schematic diagram of chemical vapor generation of lead by ICP-OES

SDS (Merck), CTAB (Sigma), DDAB (Aldrich) oraz surfaktant niejonowy Triton X-100 (POCH); stężenia surfaktantu wynosiły 0,001–0,1%. Do badania efektów matrycowych stosowano roztwory zawierające sole Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II), Zn(II), a także Ca(II), K(I), Na(I) (POCH), EDTA i octan sodu (POCH).

Jako odczynnik redukujący stosowano tetrahydroboran(III) sodu (POCH). Roztwór tego związku przygotowywano każdorazowo przed eksperymentem i stabilizowano za pomocą NaOH (POCH). Stężenie wodorotlenku sodu tak dobierano, aby było ono 10-krotnie mniejsze od stężenia NaBH₄⁸⁻¹². Przy generowaniu par kadmu jako dodatkowy reduktor wykorzystano tiomocznik (POCH). Do rozkładu tetrahydroboranu(III) sodu stosowano kwas solny (Merck) o stężeniu 0,1–1,5 mol/L.

W celu utlenienia Pb(II) do Pb(IV) użyto heksacyjanożelazianu(III) potasu, nadtlenku wodoru oraz dichromianu(VI) potasu (POCH). Najlepsze rezultaty osiągnięto za pomocą K₃[Fe(CN)₆] i dlatego ten utleniacz stosowano w dalszych etapach badań.

Próbki rzeczywiste

Przeprowadzono oznaczenia zawartości ołowiu w próbkach 3 dolomitów pochodzących z Zakładu Produkcyjnego Dolomit w Budziszewicach, Kopalni Dolomitu Libiąż oraz ZAK w Kędzierzynie-Koźlu. Próbki dolomitów (ok. 0,5 g) ekstrahowano 1,0 mol/L HCl w temp. 60°C przez 45 min w łaźni ultradźwiękowej (Polsonic). Uzyskany ekstrakt, po uprzednim odwirowaniu (wirówka laboratoryjna MPW-350) i oddzieleniu od osadu, rozcieńczono tak, aby stężenie kwasu solnego w analizowanym roztworze wynosiło 0,3 mol/L. Równolegle przygotowano ślepe próby. Dla każdego rodzaju dolomitu przygotowano 2 próbki równoległe.

Metodyka pomiarów

Pomiary wykonano, wykorzystując sekwencyjny spektrometr z indukcyjnie sprzężoną plazmą firmy Jobin Yvon JY38S. Spektrometr ten jest wyposażony w 1 m monochromator oraz generator o częstotliwości 48,64 MHz i maksymalnej mocy wyjściowej

Tabela 1. Parametry pracy spektrometru

Table 1. Operational parameters of the ICP spectrometer

Gaz plazmowy, L/min	Gaz nebulizujący, L/min	Gaz pomocniczy, L/min	Moc generatora, kW	Czas integracji, s
13	0,25	0,20	1,0	0,10

Tabela 2. Optymalne parametry generowania lotnych połączeń kadmu, ołowiu i indu

Table 2. The optimum conditions for cadmium, lead and indium determination by CVG-ICP-OES

Pierwiastek	Rodzaj/stężenie kwasu, mol/L	Stężenie NaBH ₄ , %	Stężenie K ₃ [Fe(CN) ₆], %	Długość drogi reakcji, cm	Szybkość przepływu reagentów, mL/min	S/So**
Cd*	HCl / 0,4	1,75	nie dotyczy	15	1,0	3,9
Pb	HCl, CH ₃ COOH / 0,3	1,5	3,0	5	1,0	23,5
In	HNO ₃ / 0,15	2,0	nie dotyczy	15	1,0	2,5

* obecność dodatkowego odczynnika redukującego (1% tiomocznik) oraz jonów Co(II)

** stosunek sygnału analitycznego uzyskanego metodą CVG-ICP-OES do sygnału analitycznego otrzymanego metodą ICP-OES

1,4 kW. Badania wykonano dla 2 układów wprowadzania próbki do plazmy; były to generowanie lotnych połączeń oraz klasyczna nebulizacja pneumatyczna. Parametry pracy spektrometru przedstawia tabela 1.

Wodorki ołowiu i indu oraz pary kadmu generowano w systemie przepływowym ciągłym. Reagenty wprowadzano do separatora faz gaz-ciecz, wężykami o tej samej średnicy, używając 4-kanalowej pompy perystaltycznej (P1). Gazowe produkty reakcji kierowano za pomocą argonu bezpośrednio do palnika plazmowego. Mieszanina poreakcyjna odprowadzana była drugą pompą perystaltyczną (P2). Schematy aparaturowe układów, które zastosowano do generowania wodorków/zimnych par w systemie ciągłym przedstawiają rys. 1 i 2.

Wyniki badań

Bardzo ważnymi parametrami metody generowania lotnych połączeń kadmu, ołowiu i indu, warunkującymi przebieg reakcji chemicznej, były rodzaj i stężenie kwasu, stężenie reduktora, a w przypadku generowania PbH₄ także stężenie utleniacza⁸⁻²⁶. Istotny wpływ miały także długość drogi reakcji oraz prędkość przepływu reagentów. Przy generowaniu par kadmu ogromną rolę odgrywał dodatek do analizowanej próbki jonów Co(II) i dodatkowego odczynnika redukującego^{9-11, 13, 14}). Obecność kobaltu przy stosunku stężeń Cd:Co równym 1:1 i większym oraz dodatek w ilości 1% tiomocznika powodowały ponad 5-krotny wzrost sygnału Cd w stosunku do sygnału otrzymanego również metodą CVG-ICP-OES, ale w przypadku nieobecności jonów kobaltu i tiomocznika. Wyznaczone eksperymentalnie optymalne warunki dla procesu tworzenia par kadmu oraz wodorków ołowiu i indu przedstawiono w tabeli 2.

Wszystkie badane związki powierzchniowo czynne podwyższały sygnał Cd, a szczególnie SDS o stężeniu 0,001%, który powodował ponad 2-krotny wzrost sygnału (S) w stosunku do uzyskanego dla roztworu nie zawierającego surfaktanta (S₀) (rys. 3). W przypadku generowania wodorków ołowiu i indu obserwowano znaczne obniżenie sygnałów (o ok. 50–60%) dla każdego z analizowanych pierwiastków. Przy obecności w próbce Tritonu X-100 nie obserwowano tworzenia się wodorku indu.

Badania wpływu wybranych jonów metali na proces przeprowadzania kadmu, ołowiu i indu w formę gazową prowadzono przy dwóch

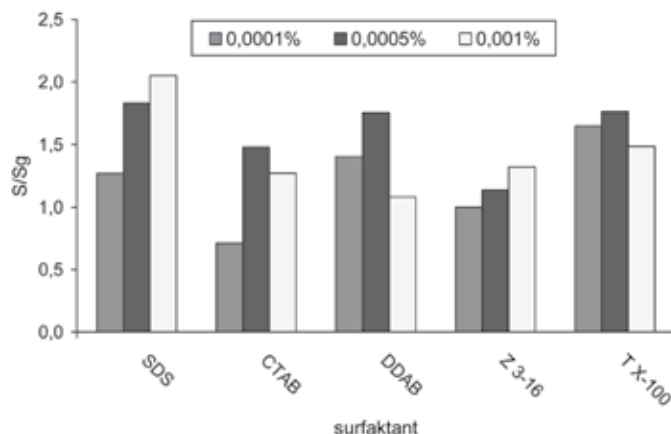
**Rys. 3. Wpływ związków powierzchniowo czynnych na sygnał Cd**

Fig. 3. Effect of surfactants on the cadmium signal

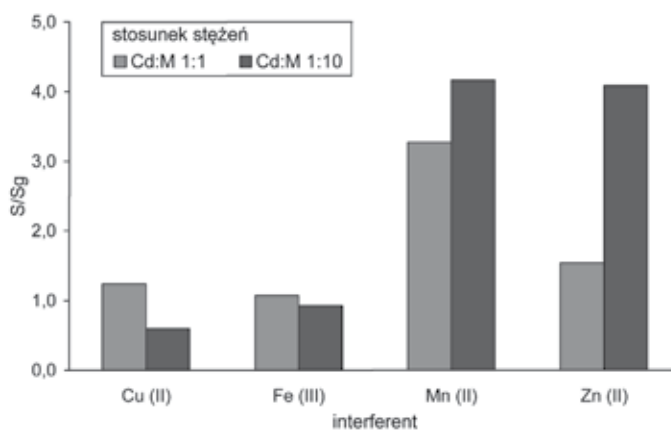
**Rys. 4. Wpływ wybranych jonów metali (M) na sygnał Cd**

Fig. 4. Effect of selected metal ions (M) on the cadmium signal

Tabela 3. Granice wykrywalności kadmu, ołowiu i indu, µg/L

Table 3. Limit of detection for cadmium, lead and indium, µg/L

Pierwiastek	ICP-OES	CVG-ICP-OES
Cd	6,7	3,2
Pb	82,8	4,5
In	196	138

Tabela 4. Zawartość ołowiu w próbkach dolomitów, µg/g

Table 4. Lead content in dolomites, µg/g

Dolomit	ICP-OES	CVG-ICP-OES
Dolomit	< LOD	22,47 ± 0,88
Libiąż		34,51 ± 0,53
ZAK		25,11 ± 0,57

stosunkach interferenta do analitu 1:1 i 10:1. Wyniki przedstawiono na rys. 4–6. Stwierdzono, że obecność w analizowanym roztworze jonów Mn(II) lub Zn(II) powodowała ponad 4-krotne podwyższenie sygnału Cd (rys. 4). W przypadku ołowiu i indu dodatek Co(II), Cu(II), Fe(III), Mn(II) lub Zn(II) redukował sygnały analityczne tych pierwiastków (rys. 5–6).

W przypadku roztworów zawierających znaczne ilości sodu (5000 µg/mL) lub mieszaninę jonów Ca, K i Na (5000 µg/mL lub 10000 µg/mL każdego z jonów) obserwowano jedynie niewielkie obniżenie sygnałów analitycznych ołowiu. Wyniki przedstawiono na rys. 7. Jest to istotne, gdyż w przypadku pneumatycznej nebulizacji próbki duży nadmiar wapnia, potasu i sodu wprowadzany do plazmy obniża jej temperaturę i zaburza równowagę termodynamiczną, co daje w efekcie znaczne obniżenie intensywności sygnału analitu (nawet do 50%).

Efektywność generowania PbH₄ była niewielka w przypadku obecności w próbce EDTA i CH₃COONa (sygnały Pb znacząco się obniżyły), co daje podstawę sądzić, że przeprowadzenie ołowiu w jego formę gazową z roztworów zawierających trwałe kompleksy tego pierwiastka jest praktycznie niemożliwe przy zastosowanych warunkach reakcji. Natomiast w obecności kwasu octowego i wcześniejszego utlenienia Pb(II) do Pb(IV) wydajność generowania wodorku ołowiu była zbliżona do obserwowanej dla kwasu solnego.

Zastosowanie metody generowania wodorków pozwoliło na uzyskanie dla ołowiu granic wykrywalności ok. 20-krotnie niższych w porównaniu z wartościami otrzymanymi przy konwencjonalnej nebulizacji pneumatycznej. Natomiast w przypadku kadmu i indu granice wykrywalności były niższe prawie 2-krotnie, co sugeruje, że generowanie par kadmu i wodorku indu może wymagać dodatkowej optymalizacji (tabela 3).

Oznaczanie zawartości ołowiu w próbkach dolomitów przeprowadzono, stosując zarówno pneumatyczne rozpylanie roztworu próbki, jak i metodę generowania wodorków. Do przeprowadzania ołowiu w jego formę gazową zastosowano wyznaczone optymalne parametry techniki CVG-ICP-OES: 3,0-proc. roztwór heksacyjanożelazanu(III) potasu i 1,5-proc. roztwór tetrahydroboranu(III) sodu. Stężenie kwasu solnego w badanych próbkach wynosiło 0,3 mol/L. Długość drogi mieszania reagentów oraz prędkość ich podawania do separatora faz wynosiły odpowiednio 5 cm i 1,0 mL/min. Wyniki oznaczenia ołowiu w próbkach dolomitów przedstawiono w tabeli 4. Otrzymane rezultaty świadczą o tym, że technika CVG-ICP-OES może być z powodzeniem stosowana do oznaczania ołowiu w próbkach o złożonej matrycy, jednak w celu walidacji metody, należałoby przeprowadzić oznaczenia

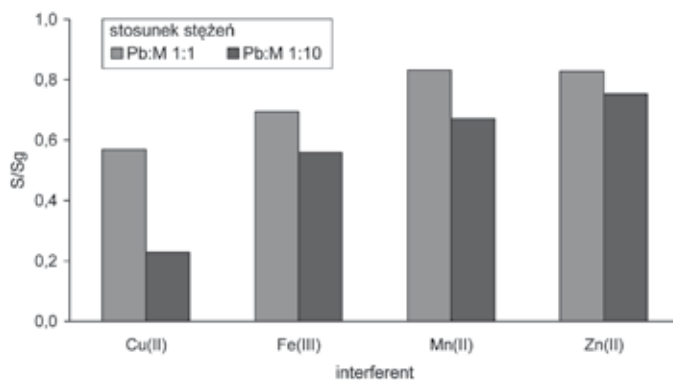
**Rys. 5. Wpływ wybranych jonów metali (M) na sygnał ołowiu**

Fig. 5. Effect of selected metal ions (M) on the lead signal

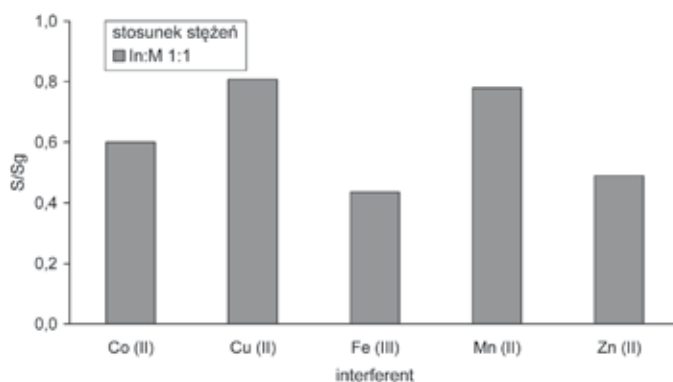
**Rys. 6. Wpływ wybranych jonów metali (M) na sygnał indu**

Fig. 6. Effect of selected metal ions (M) on the indium signal

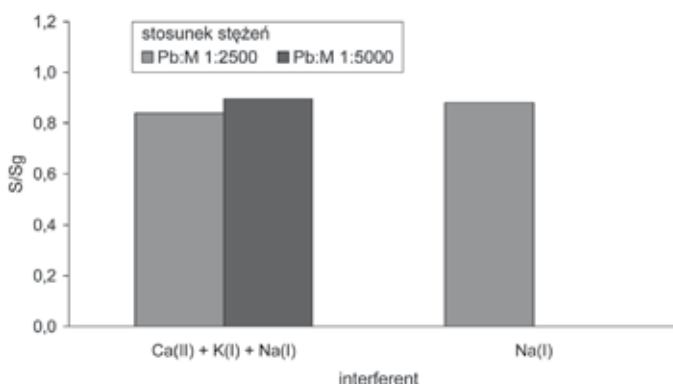
**Rys. 7. Wpływ jonów wapnia, potasu i sodu na sygnał ołowiu**

Fig. 7. Effect of calcium, potassium and sodium ions on the lead signal

danego pierwiastka w materiałach odniesienia z certyfikowaną zawartością tego składnika.

Podsumowanie

Zaprezentowano optymalizację metody generowania lotnych połączeń kadmu, ołowiu i indu. Zbadano wpływ składu roztworu próbki na wydajność reakcji generowania lotnych form tych pierwiastków. Stwierdzono, że obecność niektórych jonów metali i związków powierzchniowo czynnych wpływa korzystnie na proces tworzenia gazowych produktów reakcji. Przeprowadzenie oznaczanych pierwiastków w ich formy gazowe pozwoliło na separację analitu i redukcję efektów matrycowych oraz 2–20-krotnie

obniżenie granic wykrywalności. Przedstawione w pracy możliwości zastosowania techniki CVG-ICP-OES do oznaczania śladowych zawartości ołowiu w próbkach rzeczywistych o złożonej matrycy powinny zachęcić do dalszego rozwijania metody i jej stosowania w praktyce (kontrola jakości czy monitoringu różnych procesów biologicznych, środowiskowych, technologicznych).

Otrzymano: 22-02-2010

Badania wykonano w ramach Projektu Rozwojowego Nr N R05 0008 06/2009.

LITERATURA

1. D.L. Heiserman, *Księga pierwiastków chemicznych*, Prószyński i S-ka, Warszawa 1997 r.
2. J. Ciba, J. Trojanowska, M. Zolotajkin, *Mała encyklopedia pierwiastków*, WNT, Warszawa 1996 r.
3. J. Emsley, *Chemia: Przewodnik po pierwiastkach*, PWN, Warszawa 1997 r.
4. P. Niedzielski, *Wiad. Chem.* 2003, **57**, 11.
5. E. Bulska, K. Pyrżyńska, *Spektrometria atomowa. Możliwości analityczne*, Malamut, Warszawa 2007 r.
6. H. Matusiewicz, *Ecolog. Chem. Eng.* 2007, **14**, Nr S4.
7. Y. Madrid, M. Bonilla, C. Camara, *Analyst* 1990, **115**, 563.
8. O. Cankur, O.Y. Ataman, *J. Anal. At. Spectrom.* 2007, **22** 791.
9. Y.K. Lu, H.W. Sun, C.G. Yuan, X.P. Yan, *Anal. Chem.* 2002, **74**, 1525.
10. T. Duan, X. Song, D. Jin, H. Li, J. Xu, H. Chen, *Talanta* 2005, **67**, 968.
11. H. Wu, C. Fang, B. Du, C. Zhao, *Microchim. Acta* 2008, **160**, 173.
12. A. Berkkan, N. Ertas, *Talanta* 2004, **64**, 423.
13. C. Vargas-Razo, J.F. Tyson, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2000, **366**, 182.
14. A. Caballo-Lopez, M.D. Luque de Castro, *Talanta* 2007, **71**, 2074.
15. J. Ha, H.W. Sun, W.J. Kang, S.X. Liang, *Microchim. Acta* 2005, **150**, 277.
16. J. Moreda-Pineiro, C. Moscoso-Perez, P. Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, E. Fernandez-Fernandez, D. Prada-Rodriguez, *Talanta* 2001, **53**, 871.
17. H. Goenaga-Infante, M.L. Fernandez-Sanchez, A. Sanz-Medel, *JAAS* 1998, **13**, 899.
18. M.C. Valdes-Hevia y Temprano, M.R. Fernandez de la Campa, A. Sanz-Medel, *J. Anal. At. Spectrom.* 1993, **8**, 847.
19. H.W. Sun, J. Ha, J.M. Sun, L.L. Yang, D.Q. Zhang, *Fresenius J. Anal. Chem.* 2001, **371**, 1154.
20. Q. Tan, P. Wu, L. Wu, X. Hou, *Microchim. Acta* 2006, **155**, 441.
21. I.B. Karadjova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, M. Onor, D.L. Tsalev, *Anal. Bioanal. Chem.* 2007, **388**, 801.
22. Z. Wan, Z. Xu, J. Wang, *Analyst* 2006, **131**, 141.
23. X.H. Shang, X.P. Yan, *J. Anal. At. Spectrom.* 2007, **22**, 1284.
24. S. Chen, Z. Zhang, H. Yu, W. Liu, M. Sun, *Anal. Chim. Acta* 2002, **463**, 177.
25. I.D. Brindle, R. McLaughlin, N. Tangtreamjitmun, *Spectrochim. Acta* 1998, **53**, 1121.
26. D. Yan, Z. Yan, G.S. Cheng, A.M. Li, *Talanta* 1984, **31**, 133.



DRUKARNIA SIGMA-NOT

e-mail: drukarnia@drukarnia-sigma-not.pl

01-595 Warszawa, ul. Ks. J. Popiełuszki 19/21, tel. 22 833 40 69, 22 832 16 11