

Autor:

Aaron Hineman

PerkinElmer, Inc.
Ontario, Kanada

Analiza As, Se i Hg w wodzie za pomocą absorpcyjnej spektrometrii atomowej z techniką generacji wodorków/zimnych par rtęci

Wprowadzenie

Zanieczyszczenie wody przemysłowej i miejskiej arsenem (As), selenem (Se) i rtęcią (Hg) może pochodzić z naturalnych osadów, odpadów przemysłowych, kopalnianych czy działalności rolniczej. Spożywanie zanieczyszczonej wody może spowodować uszkodzenia skóry (As), nerek oraz systemu nerwowego (Hg), drętwienie palców nóg i rąk (Se)¹. Amerykańska Agencja Ochrony Środowiska (U.S. EPA) oraz Kanadyjska Rada Ministrów Ochrony Środowiska (CCME) publikują wytyczne dotyczące dopuszczalnych stężeń As, Se i Hg mające na celu ochronę życia

w wodach morskich i lądowych oraz ochronie rolnictwa^{1,2}. Ze względu na zawarte w tych wytycznych niskie poziomy dla As, Se i Hg jest niezwykle istotne wykonywanie pomiarów analitycznych precyzyjnych i dokładnych z niskimi poziomami szumów.

Generacja wodorków (HG) jest bardzo efektywną techniką analityczną opracowaną do wydzielenia metali formujących wodorki, takich jak Se czy As z różnych matryc i różnych roztworów kwasów. Atomizer w postaci ogrzewanej rurki kwarcowej jest szczególnie użyteczny do oznaczania arsenu i selenu ze względu na długości linii absorpcyjnych tych pierwiastków leżących poniżej 200 nm. Zakres ten charakteryzują liczne interferencje powodowane przez rodniki powstające w płomieniu, które w znaczący negatywny sposób wpływają na granice wykrywalności. Rtęć w roztworach może być łatwo zredukowana do jednoatomowej pary. Technika ta zwana jest techniką zimnych par (CV). Technika ta jest także wydajna w oddzielaniu rtęci z różnych matryc. Powyższe techniki analityczne poprawiają granice wykrywalności o około 3000 razy w stosunku do granic wykrywalności w technice płomieniowej, zapewniając jednocześnie mniejsze interferencje niż te występujące w technice pieca grafitowego.

Oddzielenie analitu od matrycy może poprawić czułość techniki absorpcji atomowej oraz uniknąć interferencji fizycznych, matrycowych czy spektralnych. Oddzielenie wodorku od matrycy pozwala na wysoką wydajność wprowadzania analitu do spektrometru absorpcji atomowej (AAS). Efekt stężenia oraz czułość tych technik umożliwia laboratorium analizę tych pierwiastków na niskich poziomach wymaganych przez regulacje dotyczące ochrony środowiska.

Część doświadczalna

Aparatura

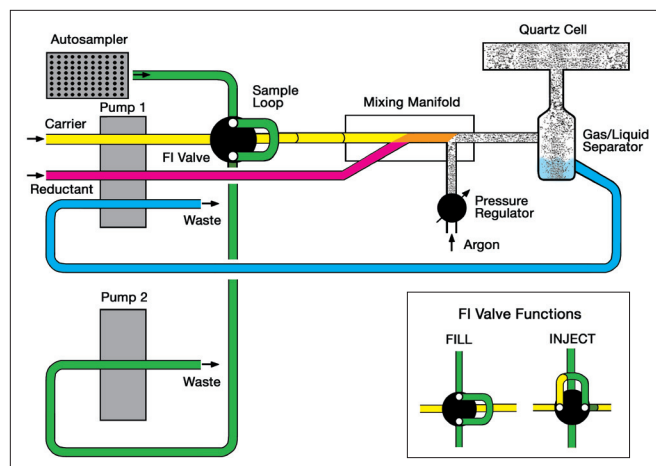
We wszystkich pomiarach stosowano spektrometr absorpcji atomowej PerkinElmer® PinAAcle™ 900T (Shelton, CT, USA) wyposażony w intuicyjne oprogramowanie AA WinLab32™, które posiada wszystkie niezbędne narzędzia konieczne do analizy próbek, przygotowania raportów oraz archiwizacji danych zapewniając zgodność z regulacjami prawnymi. Spektrometr PinAAcle był połączony z systemem analizy wstrzykowej FIAS 400 zawierającym dwie pompy perystaltyczne, 5-portowy zawór wstrzykowy oraz sterowanie gazem nośnym. Domyślne parametry pracy systemu FIAS zwarte w oprogramowaniu były stosowane dla wszystkich tych pierwiastków As, Se i Hg.

Podczas pracy systemu FIAS pętla zaworu dozująca próbkę jest napełniana zakwaszoną próbką, próbą ślepą lub roztworem wzorca. Zawór jest automatycznie przełączany w pozycję wstrzykiwania, próbka jest mieszana ze strumieniem reduktora, borowodorku sodu w wypadku tworzenia wodorków lub chlorku cyny II w wypadku redukcji rtęci do pary jednoatomowej. Podczas reakcji redukcji tworzone są wodorki arsenu i selenu lub para atomowa rtęci oraz wodór z borowodorku sodu powodując powstanie dwufazowej mieszaniny: pary z analitem oraz zużytego reduktora. Przepływ argonu dodany do tej mieszaniny przenosi pary do separatora gaz/ciecz. To pozwala na wprowadzenie fazy gazowej zawierającej analit do rurki kwarcowej w spektrometrze, podczas gdy pozostała ciecz jest odpompowywana do pojemnika na ścieki.

W Tabelicy 1 przedstawiono parametry systemu FIAS, Rysunek 1 zawiera schemat systemu FIAS.

Tablica 1. Parametry programu pompy i zaworu FIAS.

Krok#	Czas	Pompa 1 (rpm)	Pompa 2 (rpm)	Pozycja zaworu		Pomiar sygnału
				Napel.	Wstrz.	
Napel.	15	100	120	X		
1	10	100	120	X		
2	15	0	120		X	X
3	1	100	120	X		



Rysunek 1. Schemat systemu FIAS-400 do automatycznej generacji wodorków.

Utworzone wodorki są rozkładane i atomizowane w ogrzewanej rurce kwarcowej (nr kat. B0507486) umieszczonej w piecyku oporowym (Rysunek 2) z adapterem (nr kar. N3160162 dla spektrometrów PinAAcle 900T, 900H, 900F i N3160161 dla modelu PinAAcle 900Z) zainstalowanym w miejscu palnika. Rurka kwarcowa była ogrzewana do temperatury 900°C dla pierwiastków tworzących wodorki i do 100°C w wypadku analizy rtęci w celu uniknięcia kondensacji pary wodnej w rurce. Przed wykonaniem analizy rurka kwarcowa, stosowana do analizy wodorków, była czyszczona w 30% kwasie fluorowodorowym



Rysunek 2. Piecyk oporowy PerkinElmer do spektrometru PinAAcle 900T.

Dla wszystkich pierwiastków stosowano o wysokiej energii promieniowania jednopierwiastkowe lampy wyładowcze (EDL) (As: nr kat. N3050605), Se: nr kat. N3050672, Hg: nr kat. N3050634). Lampy EDL charakteryzuje wyższa energia promieniowania niż odpowiednich lamp typu HCL. Poprawiają one czułość oraz granice wykrywalności, zwłaszcza dla arsenu i selenu. Pętla dozująca miała objętość 500 µl dla wszystkich pierwiastków. Może ona mieć objętość większą lub mniejszą poprawiając odpowiednio granice wykrywalności lub zwiększając wydajność pomiarów.

Przepływ gazu nośnego miał duży wpływ na czułość pomiarów. Celem był dostatecznie szybki przepływ dający węższe piki, a zatem lepszą czułość. Jeżeli przepływ jest zbyt duży, para atomowa lub wodorki są przenoszone zbyt szybko i mogą przedostawać się

do systemu odprowadzania ścieków. Jeżeli przepływ jest zbyt mały, wodorki są wprowadzane do rurki powoli powodując, że otrzymywane piki są poszerzone, a sygnał i czułość gorsze. Z tego względu stosowano przepływ gazu nośnego 50, 80 i 100 ml/min odpowiednio dla arsenu, selenu i rtęci. Aby otrzymać najwyższą możliwą czułość przepływ gazu nośnego był dodatkowo lekko optymalizowany dla każdego pierwiastka przed kalibracją.

Wzorce, odczynniki i materiały referencyjne

Do przygotowania roboczych roztworów kalibracyjnych stosowano jednopierwiastkowe wzorce kalibracyjne do spektrometrii atomowej PerkinElmer (nr kat. As: N9300180, nr kat. Se: N9300182, nr kat. Hg: N9300174). Robocze roztwory wzorcowe były przygotowywane przez seryjne objętościowe rozcieńczanie w polipropylenowych probówkach (nr kat. B0193234). Wszystkie roztwory wzorcowe stosowane w pomiarach były świeżo przygotowywane w dniu wykonywanej analizy z roztworów podstawowych.

Woda typ I ASTM® (otrzymywana za pomocą systemu filtracyjnego ELGA® - ELGA LLC, Woodridge, Illinois, USA) zakwaszona kwasem azotowym (stężenie 1%) była stosowana do przygotowania próby ślepej oraz wzorców kalibracyjnych. Do pipetowania roztworów stosowano pipety automatyczne (Eppendorf®, Niemcy) z końcówkami jednorazowymi.

Nośnikiem stosowanym w oznaczeniach As i Se był 10% (v/v) roztwór kwasu solnego (HCl). Nośnikiem w analizach rtęci był 3% roztwór HCl. W oznaczeniach selenu stosowano 0.2% (w/v) roztwór NaBH₄ w 0.05% (w/v) roztworze NaOH jako reduktor, który był świeżo przygotowywany każdego dnia. W celu poprawy czułości, w oznaczeniach arsenu stężenie NaBH₄ zwiększono do 0.5%. Rtęć była redukowana roztworem SnCl₂. Roztwór redukujący zawierał 1.1% (w/v) SnCl₂ (SnCl₂ + 2H₂O) w 3% (v/v) kwasie solnym.

Referencyjne materiały odniesienia SRM NIST® 1640 (Pierwiastki śladowe w wodzie naturalnej) oraz SRM NIST® 1643e (Pierwiastki śladowe w wodzie) były użyte do walidacji opracowywanych metod. Materiały referencyjne NIST® nie miały certyfikowanej wartości dla rtęci, z tego względu wzorzec z innego źródła, SPEX CertiPrep® (Metuchen, NJ, USA) był użyty do walidacji metody.

Przygotowanie próbek i materiałów referencyjnych

Arsen – próbki i wzorce stosowane w analizie arsenu były wstępnie redukowane (As⁺⁵ do As⁺³) przed analizą. Redukcja była wykonywana przez dodanie roztworu redukującego o składzie 5% (w/v) KJ oraz 5% (w/v) kwasu askorbinowego. Odpowiednia objętość wzorca lub próbki (do 10 ml) była umieszczana w 50 ml probówce polipropylenowej podajnika próbek. Do próbki dodawano 1 ml roztworu redukcyjnego oraz 5 ml kwasu solnego. Probówki pozostawiano w temperaturze pokojowej na 30 – 60 minut. Po tym czasie próbki uzupełniano do kreski 50 ml wodą

dejonizowaną. W ten sposób roztwory były gotowe do analizy. Końcowe rozcieńczenie próbek materiałów referencyjnych wynosiło 10X.

Selen – próbki i wzorce stosowane w analizie selenu były wstępnie redukowane (Se⁺⁶ do Se⁺⁴) przed analizą poprzez ich rozcieńczenie w stosunku 1:1 stężonym kwasem HCl i następnie ogrzewanie w temperaturze 90°C przez 30 min. Probki były ogrzewane za pomocą bloku do mineralizacji SPB 50-24 PerkinElmer (nr kat. N9308019) ze sterownikiem z ekranem dotykowym SPB (nr kat. N9308007). Blok grafitowy urządzenia jest pokryty teflonem PTFE odpornym na agresywne, powodujące korozję substancje, które są obecne podczas redukcji selenu w analizach techniką generacji wodorków. Po redukcji nie ma niebezpieczeństwa ponownego utlenienia selenu (Se⁺⁶ do Se⁺⁴). Następnie roztwory były rozcieńczane przed pomiarami do odpowiedniej objętości. Końcowe rozcieńczenie próbek materiałów referencyjnych wynosiło 10X.

Rtęć – Przed wykonaniem analizy rtęci próbki nie wymagały przygotowania.

Wyniki i dyskusja

Osiągi systemu

System pracował zgodnie ze specyfikacjami opisanymi w *Recommended Conditions and General Information for Flow Injection Mercury/Hydride Analysis using the PerkinElmer FIAS 100/400* oraz warunkami zalecanymi w oprogramowaniu WinLab32 for AA.

Czułość i granice wykrywalności systemu były wyznaczone dla każdego pierwiastka, odnośne dane są prezentowane odpowiednio w Tablicach 2 i 3 (strona 4). Granice wykrywalności metody (MDL) zostały wyznaczone w pomiarach pomiarach 10 (po trzy powtórzenia dla każdej) prób ślepych przygotowanych według procedur opisanych powyżej (Tablica 3, Rysunek 3 – strona 4).

Tablica 2. Czułość systemu.

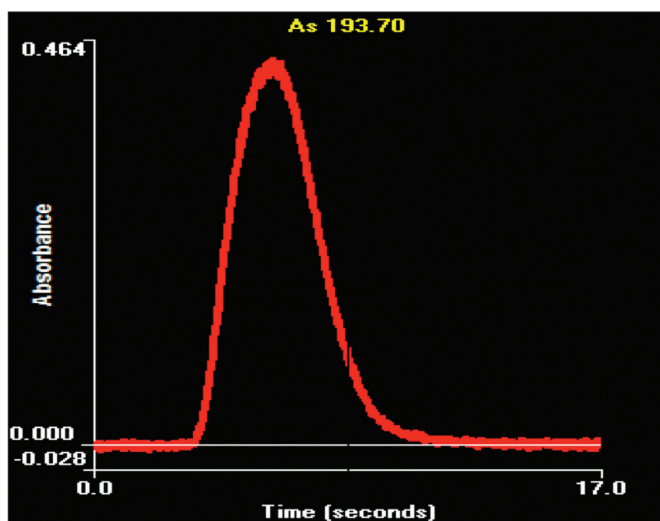
Pierwiastek	Stężenie (µg/l)	Wysokość piku (Abs)
As	10	0.44
Se	10	0.18
Hg	10	0.10

Otrzymane granice wykrywalności metody były odpowiednie do spełnienia maksymalnych poziomów (MCL) dla wody pitnej zgodnie z U.S. EPA¹. Granice wykrywalności arsenu i selenu były zgodne z najniższymi granicami kanadyjskiego CCME.

MDL dla rtęci było zgodne z przepisami kanadyjskimi dla gleby². Jednakże, albo system FIMS (spektrometr do pomiaru rtęci techniką analizy wstrzykowej), albo większa pętla dozująca są zalecane w celu spełnienia wymagań CCME zawartych w przepisach o ochronie życia morskiego.

Tablica 3. Porównanie granic wykrywalności aparatu z granicami U.S. EPA i CCME.

Pierwiastek	MDL (µg/l)	U.S. EPA MCL (µg/l)	Dolna granica CCME (µg/l)
As	0.020	10	5
Se	0.027	50	1
Hg	0.035	2	0.016



Rysunek 3. Trzy powtórzenia dla 10 µg/l As.

Próbki wody

Dwa standardy referencyjne NIST® oraz materiał referencyjny dla rtęci z innego źródła były stosowane do wyznaczenia dokładności i precyzji metody. Dokładność i precyzja zmierzonych próbek referencyjnych dla wszystkich pierwiastków była bardzo dobra (Tablica 4). Próbki materiałów referencyjnych były rozcieńczane przed analizą 10 X.

Tablica 4. Wyniki analizy pierwiastków oznaczanych jako wodorki w materiałach SRM NIST® oraz rtęci w materiale z innego źródła.

Materiał certyfikowany	Pierwiastek	Cel (µg/l)	Śr. zmierzona (µg/l)	% odzysku	N	Odchyl. stand.
NIST®1640	As	26.71	27.76	104%	9	0.75
NIST®1640	Se	21.99	23.61	107%	11	0.19
NIST®1643e	As	60.45	61.30	101%	9	0.67
NIST®1643e	Se	11.97	12.38	103%	11	0.22
Inne źródło	Hg	1.00	1.024	102%	10	0.007

Podsumowanie

W niniejszej pracy opisano dokładny i niezawodny sposób wstępnego przygotowania próbek oraz procedurę analizy arsenu, selenu i rtęci w wodach za pomocą systemu FIAS-AAS. Generacja wodorków jest szeroko stosowaną techniką do oznaczania niskich zawartości pierwiastków, których sole traktowane borowodorkiem sodu łatwo tworzą wodorki. Zaletą techniki generacji wodorków jest zażęcenie oznaczanego pierwiastka oraz znacznie bardziej efektywny transport analitu do atomizera w porównaniu do systemów opartych na rozpylaniu ciekłej próbki. Ta lepsza wydajność transportu połączona z atomizem w postaci ogrzewanej rurki kwarcowej powoduje znaczny wzrost czułości analizy w porównaniu do atomizacji w płomieniu (również w piecu grafitowym) i jest bardzo istotna w analizach bardzo niskich stężeń.

Wyniki przedstawione w niniejszej pracy pokazują, że spektrometr PinAAcle 900T połączony z systemem analizy wstrzykowej FIAS-400 gwarantuje dokładne i precyzyjne wyniki analizy arsenu, selenu i rtęci. Unikalna budowa PinAAcle 900T pozwala na prostą instalację i optymalizację piecyka oporowego do orzewania rurki kwarcowej. To pozwala użytkownikowi na łatwą zmianę stosowanej techniki pomiarowej między płomieniem, piecem i generacją wodorków. Opisana powyżej metoda może być zastosowana we wszystkich modelach spektrometru PinAAcle wyposażonych w odpowiedni adapter.

Literatura

1. U.S. EPA: <http://water.epa.gov/drink/contaminants/#List>
2. CCME: <http://st-ts.ccme.ca/?chems=9,132,197&chapters=1,2,3,4>