



AGNIESZKA KRATA
Wydział Chemii,
Uniwersytet Warszawski

Agnieszka Krata, Ewa Bulska

„Blaski i cienie” stosowania materiałów odniesienia do oznaczania rtęci



EWA BULSKA
Wydział Chemii,
Uniwersytet Warszawski

Trudno znaleźć laboratorium, które nie stosowałoby materiałów odniesienia w swojej codziennej pracy i nie napotkało na problemy w uzyskaniu wartości stężeń podawanych przez producentów. Tak było również w przypadku prowadzonych oznaczeń zawartości zarówno rtęci całkowitej, jak i metylortęci w wybranych materiałach odniesienia.

Z punktu widzenia chemika analityka o wyborze materiału odniesienia decydują dwa aspekty:

- 1) zbieżność matrycy materiału odniesienia i analizowanych próbek;
- 2) zbieżność poziomu stężeń analitów do tych, jakie charakteryzują badane próbki.

W przypadku rtęci dostępne są materiały odniesienia zarówno dla różnych matryc, jak i w różnym zakresie stężeń. Przykłady takich materiałów odniesienia przedstawiono w tabeli 1.

Do oceny stosowanych w naszym laboratorium procedur oznaczania rtęci całkowitej wybrano dwa materiały odniesienia:

- 1) gleba – SRM 2710 o certyfikowanej zawartości rtęci $32,6 \pm 1,8 \mu\text{g/g}$ ($\pm U$) oraz
- 2) ścieki BCR 144R o certyfikowanej zawartości rtęci $3,14 \pm 0,23 \mu\text{g/g}$ ($\pm U$).

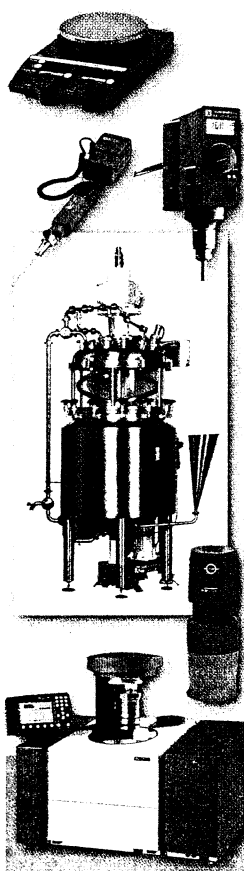
Materiały te wykazują różnice zarówno pod względem matryc, jak i poziomu stężeń. Jednocześnie należy zwrócić uwagę, iż dla obu materiałów podana jest niepewność wyniku, co jest zgodne z najnowszymi wymaganiami normy ISO/IEC 17025.

Na podstawie przeglądu literatury do mineralizacji materiału SRM 2710 użyto 2 mol/l HCl, a mineralizację prowadzono w zamkniętym układzie mikrofalowym. Zastosowano trzy metody do oznaczania rtęci: atomową spektrometrię absorpcyjną w połączeniu z techniką zimnych par (CV AAS)

i z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS) oraz spektrometrię mas z jonizacją w plazmie sprężonej indukcyjnie (ICP-MS). We wszystkich przypadkach uzyskano w pełni satysfakcjonujące wyniki odzysku rtęci: 1) CV AAS – 99%; 2) GF AAS – 102%; 3) ICP-MS – 101%.

Dla materiału BCR 144R początkowo również zastosowano mineralizację kwasem solnym, który był wykorzystany do roztwarzania materiału SRM 2710. Niestety, w tym przypadku nie udało się przeprowadzić skutecznej mineralizacji, a konsekwencją było to, iż uzyskany wynik stanowił jedynie 35% wartości certyfikowanej. W związku z tym zastosowano pro-

Trudno nie zgodzić się z faktem, iż we współczesnej chemii analitycznej materiały odniesienia pełnią szczególnie ważną rolę.



IKA POL

**Przedstawiciel w Polsce
Firmy IKA WERKE GmbH**

Działalność firmy obejmuje doradztwo techniczne, dystrybucję i handel sprzętem laboratoryjnym, pomiarowo-analitycznym i produkcyjnym:

- sprzęt laboratoryjny
 - mieszadła magnetyczne, mieszadła mechaniczne, homogenizatory, wyrzaskarki, młynki, łożnie wodne, płyty grzewcze, pompy próżniowe i perystaltyczne, wyparki, ekstraktory substancji stałych, reaktory laboratoryjne
- sprzęt pomiarowo-analityczny
 - zagniatarki, elektrolizery, kalorymetry, analizatory laboratoryjne C, S, N, O, H, CO₂
- sprzęt produkcyjny
 - pojemnościowy – homogenizatory, turbotrony, rotatrony
 - przepływowy – homogenizatory, dispax reaktory, młyny koloidalne
 - emulgatory – mieszalniki (o poj. od 10 - 4000 l) – dla substancji o różnej lepkości.

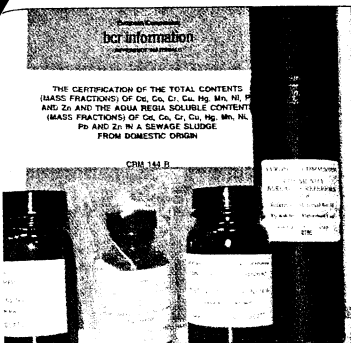
IKA POL 02-793 Warszawa, ul. Przy Bażantarni 4/6,
Biuro Obsługi Klienta: 02-791 Warszawa, ul. Na Uboczu 6
tel.: 22/649 24 05; Fax: 22/ 859 14 39,
e-mail: info@ikapol.pl, www.ika.net

cedurę, która była proponowana przez producenta: mieszaninę HCl + HNO₃ + HF. W tych warunkach, prowadząc oznaczenia techniką CV AAS, wynik oznaczenia był zgodny z wartością certyfikowaną. To upewniło nas, że stosowanie mieszaniny kwasów pozwala na całkowite przeprowadzenie próbki do roztworu. Dalsze badania wykazały jednak, że nawet stosowanie procedury mineralizacji podanej przez producenta nie zawsze gwarantuje otrzymanie prawidłowych wyników. Okazało się, że wynik oznaczenia zawartości rtęci zależy od zastosowanej techniki detekcji. Użycie metody GF AAS nawet w obecności modyfikatora (Pd/Rh) powodowało, iż wynik był zaniżony prawie o 50%. Także w przypadku pomiarów metodą ICP-MS wynik był zaniżony, tym razem prawie o 30%. Uzyskane wartości wskazują wyraźnie, że wynik oznaczenia zależy w istotny sposób zarówno od procedury przygotowania próbki, jak i od zastosowanej metody detekcji, co jest szczególnie istotne przy wykorzystywaniu materiałów odniesienia do walidacji procedury analitycznej. Podobne problemy występują przy stosowaniu materiałów odniesienia do badania specjacji. Dodatkowo pojawia się także niebezpieczeństwo przesuwania równowag chemicznych podczas etapu przygotowywania próbki. Przyjrzyjmy się temu problemowi, „cieniowi”, przy oznaczaniu metylowych pochodnych rtęci.

Przykłady materiałów odniesienia – oznaczenie rtęci całkowitej	
Matryca	Stężenie
Gleba	1,47 ± 0,07 µg/g
	100 ± 10 µg/g
Osady morskie	91 ± 9 ng/g
	50 ± 2 µg/g
Osady rzeczne	1,03 ± 0,13 µg/g
	10,3 ± 0,14 µg/g
Woda rzeczna	1,47 ± 0,04 µg/l
	30,6 ± 2,3 µg/l
Popioły	2,10 ± 0,15 µg/g
	31,4 ± 1,1 µg/g
Ścieki	2,01 ± 0,22 µg/g
	8,62 ± 0,33 µg/g
Mleko	101 ± 10 ng/g
	1,25 ± 0,09 ng/g
Tkanki ■ wołu ■ ostrygi ■ ryby	2,6 ± 0,6 ng/g
	64,2 ± 6,7 ng/g
	559 ± 16 ng/g
Rośliny ■ herbata ■ topola ■ pomidor	4,4 ± 0,3 ng/g
	26 ± 3 ng/g
	34 ± 4 ng/g
Włosy	0,36 ± 0,05 µg/g
	2,16 ± 0,21 µg/g
Krew	3,22 ± 0,39 µg/l
	7,02 ± 0,36 µg/l
Mocz	105 ± 8 ng/l

TABELA 1

W tym przypadku dostępne są też materiały odniesienia dla różnych matryc i różnego zakresu stężeń. Przykłady przedstawiono w tabeli 2. Do oznaczania metylortęci wybrano dwa materiały odniesienia, w obu przypadkach osady rzeczne: CRM 580 z certyfikowaną zawartością rtęci – MeHg 75,5 ± 3,7 ng/g i Hg 132 ± 3 µg/g oraz IAEA 405 z rekomendowaną zawartością rtęci – MeHg 5,49 ± 0,53 ng/g i Hg 0,81 ± 0,04 µg/g. W przypadku oznaczania zawartości metylortęci nie prowadzi się pełnej mineralizacji, lecz konieczne jest zastosowanie ekstrakcji. Na podstawie studiów literaturowych wybrano cztery warianty ekstrakcji – w trzech przypadkach stosowano środowisko





PHOTRON
PTY. LTD.

oferuje

- lampy z katodą wnątkową
- lampy deuterowe
- Super lampy
- lampy 6-ścio katodowe
- wielopierwiastkowe

do wszystkich typów spektrometrów AA oraz

- lampy deuterowe

do detektorów HPLC spektrofotometrów UV-Vis

Przedstawicielstwo w Polsce:

SELMAR®
www.selmarm.com.pl

tel./22/850 13 30, fax:/22/850 13 31

- najkorzystniejsze ceny na rynku !
- większość lamp dostępna z magazynu
- dostawa w ciągu 24 h, kurierem, na nasz koszt
- odbierzemy od Państwa stare, zużyte lampy udzielając ubostu przy zakupie nowych !

kwaśne, a w jednym środowisko alkaliczne. Warunki ekstrakcji i odzysk metylortęci przedstawiono w tabeli 3.

Dla materiału odniesienia CRM 580 przy prowadzeniu ekstrakcji mieszaniną 10 ml kwasu octowego i 100 µl kwasu azotowego, wynik oznaczenia metylortęci stanowił aż 330% wartości certyfikowanej. Mimo to wynik ten nie stanowił dużego zaskoczenia, ponieważ już we wcześniejszych doniesieniach literaturowych pojawiły się informacje o możliwości zachodzenia wtórnej metylacji rtęci nieorganicznej do metylortęci. W jednej z publikacji autorzy, stosując ekstrakcję mikrofalową 6 mol/l kwasem azotowym oraz różne sposoby derywatywacji, uzyskali następujące wyniki:

- 1) etylowanie tetraetyloboranem sodu – odzysk metylortęci wyniósł 257%;
- 2) etylowanie tetraetyloboranem sodu poprzedzone ekstrakcją rozpuszczalnikiem organicznym dichlorkiem metylu – odzysk 139%;
- 3) propylowanie tetrapropyloboranem sodu – 178% metylortęci;
- 4) reakcja Grignarda i ekstrakcja dichlorkiem metylu – odzysk 134%.

Prowadząc ekstrakcję przez 24 h, zawartość metylortęci w ekstrakcie wynosiła 330%. Na tym etapie badań spodziewano się, że skrócenie czasu ekstrakcji zapobiegnie zachodzeniu ubocznej reakcji metylacji rtęci nieorganicznej. W związku z tym ekstrakcję prowadzono przez 14 h, 6 h i 1 h w kąpeli ultradźwiękowej. Po 6 h uzyskano efektywność 140% i te warunki przyjęto za optymalne, zdając sobie sprawę z faktu, iż wynik obarczony jest błędem dodatnim (tab. 4). Nie podjęto prób ekstrahowania metylortęci przez 3 lub 2 h, gdyż dalsze badania wykazały, iż nie ma praktycznie możliwości takiego doboru warunków ekstrakcji, aby była bliska 100%. Stosując 10 ml kwasu octowego i 100 µl kwasu azotowego ekstrahowano metylortęć z drugiego materiału odniesienia IAEA 405. Odzysk 130% uzyskano dopiero po 24 h (tab. 4). W tym przypadku skrócenie czasu ekstrakcji spowodowało, iż nie było możliwe całkowite wyekstrahowanie metylortęci.

Oznaczenie zawartości metylortęci i rtęci całkowitej prowadzono techniką chromatografii gazowej z detekcją optyczną i wzbudzeniem w plazmie mikrofalowej po mikroekstrakcji do fazy stałej w fazie nadpowierzchniowej (HS SPME-GC-MIP-OES). Więcej szczegółów o metodzie HS SPME znajdują Państwo w kolejnym numerze „Analityki”.

Niekwestionowane „blaski” materiałów odniesienia to zwłaszcza:

- 1) możliwość odwzorowania rzeczywistych matryc oraz
- 2) możliwość odwzorowania zawartości analitu w konkretnej matrycy.

Obie te cechy, o ile są spełnione, pozwalają na skuteczne wykorzystanie danego materiału odniesienia do walidacji nowej procedury analitycznej

Przykłady materiałów odniesienia – specjacja rtęci			
Matryca	Nazwa	Stężenie	
		Hg	MeHg
Osad morski	IAEA 356	7,62 ± 0,15 µg/g	5,46 ± 0,04 ng/g
Tuńczyk	CRM 464	5,24 ± 0,10 µg/g	5,50 ± 0,17 µg/g
Muszle	IAEA 142	126 ± 7 ng/g	47 ± 4 ng/g
Homar	LUTS-1	112 ± 15 ng/g	63 ± 4 ng/g
Dogfish	DORM-1	800 ± 74 ng/g	721 ± 33 ng/g

TABELA 2

Warunki ekstrakcji i odzysk metylortęci z materiału CRM 580 (MeHg 75,5 ng/g)	
Warunki	Ekstrakcja [%]
1) CH ₃ COOH/HNO ₃	330
2) CH ₃ COOH/H ₂ O/HNO ₃	15
3) Bufor octanowy/HNO ₃	1
4) H ₂ O/KOH	30

TABELA 3

Ekstrakcja metylortęci z materiału CRM 580 (MeHg 75,5 ng/g)	
Warunki: 10 ml CH ₃ COOH + 100 µl HNO ₃	
Czas [h]	Ekstrakcja [%]
24	330
14	165
6	140
1 (kąpiel ultradźwiękowa)	160

TABELA 4

Ekstrakcja metylortęci z materiału IAEA 405 (MeHg 5,49 ng/g)	
Warunki: 10 ml CH ₃ COOH + 100 µl HNO ₃	
Czas [h]	Ekstrakcja [%]
24	130
14	45
6	40
1 (kąpiel ultradźwiękowa)	55

TABELA 5

oraz oceny metod przygotowania próbek. Należy mieć także na uwadze „cienie”, jakie wiążą się z ich używaniem. Są to przede wszystkim trudności w doborze odpowiedniego materiału odniesienia do każdego problemu analitycznego oraz wysoki koszt ich zakupu. Poza tym prawidłowe stosowanie danego materiału odniesienia wymaga doboru zarówno odpowiedniej procedury mineralizacji, jak i techniki detekcji. Jak pokazano na przykładzie oznaczania rtęci, jedynie skrupulatne odtworzenie polecanej przez producenta procedury pomiarowej gwarantuje otrzymanie prawidłowego wyniku. ■