

# Źródła błędów w technice generowania wodorków

**Przemysław Niedzielski**

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Wydział Chemii, Zakład Analizy Wody i Gruntów  
ul. Drzymały 24, 60-613 Poznań, [pnied@amu.edu.pl](mailto:pnied@amu.edu.pl)

## Streszczenie

Technika generowania wodorków, dostępna dla niektórych pierwiastków, pozwalając na wyizolowanie oznaczanych pierwiastków od matrycy środowiskowej, często silnie interferującej i zniekształcającej wyniki oznaczeń, oferuje niskie granice wykrywalności, na poziomie dziesiątych części ppb, co pozwala na bezpośrednie oznaczenia próbek środowiskowych. Jako instrumentalna technika wprowadzania analitu, dostępna dla wielu metod detekcji jak: absorpcyjna spektrometria atomowa, fluorescencyjna spektrometria atomowa czy metody plazmowe, generowanie wodorków nie jest wolne od problemów aparaturowych, mogących i często rzeczywiście silnie wpływających na uzyskiwane rezultaty. Ponadto odmiennosc kinetyki tworzenia wodorków przez formy pierwiastków o różnym stopniu utlenienia czy związane z materią organiczną i wynikająca stąd konieczność wstępnego przygotowania próbki również stanowią potencjalne źródło problemów i błędów. Z kolei właśnie różnice kinetyki reakcji tworzenia wodorków przez formy pierwiastków na odmiennych stopniach utlenienia stały się podstawą analizy specjacyjnej czyli rozróżnienia występowania pierwiastków w różnych (właśnie!) formach w środowisku. Analiza specjacyjna, jak wydaje się przyszłość chemii analitycznej próbek środowiskowych, związana jest z kolejną grupą problemów i możliwościami popełnienia błędów.

## Wstęp

Troska o środowisko przyrodnicze ma swoje odbicie w ustalaniu nowych normatywów prawnych określających najniższe dopuszczalne stężenia różnych substancji. Śledzenie niskich stężeń, szerokiej gamy niebezpiecznych substancji, jak i zanieczyszczeń wtórnych powstających w środowisku, wymaga odpowiedniego przygotowania i wprowadzenia próbki, a także aparatury analitycznej o specjalnych możliwościach. Odpowiednie przygotowanie próbki do analizy jest bardzo ważnym elementem większości procedur analitycznych, a sam etap przygotowania próbki jest jednym z poważniejszych źródeł błędów analitycznych. Dlatego cała procedura przygotowania próbki, a następnie jej wprowadzanie do układu detekcyjnego powinno być w miarę możliwości jak najprostsze, co pozwoli wyeliminować błędy.

## Generowanie wodorków

W oznaczeniach próbek środowiskowych zaznaczają się silne interferujące wpływy matrycy, trudnej do usunięcia dla oznaczeń pierwiastków lotnych, tym samym pogarsza się precyzja i dokładność otrzymywanych wyników. Dlatego ważne stało się opracowanie metody łatwego oddzielenia oznaczanego pierwiastka od matrycy, bez utraty przy tym prostoty oznaczeń metodami spektroskopowymi jak absorpcyjna spektrometria atomowa, fluorescencyjna spektrometria atomowa czy metody plazmowe, przy zapewnieniu granicy wykrywalności na poziomie stężeń w jakich oznaczane pierwiastki występują w środowisku. Metodą pozwalającą wyeliminować wyżej wymienione trudności stała się technika generowania lotnych wodorków. Jako pierwszy technikę generowania wodorków zaproponował Holak (1969), który w celu oznaczenia arsenu wykorzystał metodę Marsha do generowania arsenowodoru w połączeniu z atomową spektrometrią absorpcyjną. Metoda ta pozwoliła na znaczne obniżenie granicy wykrywalności oraz na wyeliminowanie wielu interferencji dzięki oddzieleniu oznaczanego składnika od pozostałych składników matrycy. Od tego momentu rozpoczął się szybki rozwój techniki opartej na generowaniu lotnych wodorków w analizie śladowej. Obecnie metoda generowania wodorków jest techniką opartą na reakcji takich pierwiastków jak As, Sb, Bi, Pb, Ge, Te, Sn, In, Ta, B z wodorem, powstającym w wyniku reakcji reduktora ( $Zn/H^+$ ,  $Mg/Ti^{3+}/H^+$ ,  $Al/H^+$ ,  $SnCl_2$ ,  $NaBH_4$ ) z kwasem i tworzeniu w temperaturze pokojowej lotnych wodorków ( $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$ ,  $BiH_3$ ,  $GeH_4$ ,  $SnH_4$ ,  $PbH_4$ ). Gazowe produkty po oddzieleniu od mieszaniny poreakcyjnej za pomocą obojętnego gazu nośnego (argonu, rzadziej helu), kierowane są do układu atomizacji (AFS, AAS) lub wzbudzenia (ICP, MIP). W reakcji pomiędzy kwasem i czynnikiem redukującym np. tetrahydrydoboranem sodu powstaje wodór *in statu nascendi*, który powoduje redukcję jonów pierwiastków ( $Me^{m+}$ ) w wyniku czego powstają lotne wodorki. Reakcja tworzenia lotnych wodorków z zastosowaniem tego reduktora przebiega zgodnie z równaniem:



O wydajności tworzenia wodorków decydują następujące czynniki:

- stopień utlenienia oznaczanego pierwiastka w roztworze,
- stężenie i rodzaj reduktora,
- stężenie i rodzaj kwasu,
- rodzaj i konstrukcja reaktora,
- materiał, z którego został wykonany separator i przewód łączący separator z atomizerem lub źródłem wzbudzenia/jonizacji,
- wpływ matrycy.

Zasadniczo możemy wyróżnić następujące rodzaje układów do tworzenia wodorków:

**Układ przepływowy ciągły** - próbka, kwas oraz reduktor podawane są przez pompę perystaltyczną do pętli reakcyjnej, gdzie następuje ich wymieszanie i dalsza reakcja w wyniku której powstają wodorki. Mieszanina heterogeniczna gaz – ciecz jest rozdzielana w szklanym separatorze. Roztwór poreakcyjny jest kierowany za pomocą niezależnego kanału pompy bądź grawitacyjnie do odcieku. Powstałe wodorki przemieszczane są w strumieniu gazu obojętnego do atomizera lub źródła wzbudzenia/ionizacji, względnie układu zateżania. Uzyskiwany jest ciągły, równowagowy sygnał analityczny. Ciągłe zasysanie próbki wymaga dużej jej objętości - zużycie próbki determinowane jest prędkością jej przepływu, czasem osiągnięcia sygnału równowagowego oraz objętością układu zasilającego i wynosi zwykle kilka mililitrów na pojedyncze oznaczenie.

**Układ periodyczny** - układ okresowy, nieprzepływowy, w którym próbka, kwas chlorowodorowy oraz roztwór reduktora (np.  $\text{NaBH}_4$ ) łączą się ze sobą w naczyniu reakcyjnym, gdzie następuje tworzenie wodorków, które kierowane są do źródła wzbudzenia/ionizacji. Reakcja tworzenia wodorków przebiega bez osiągnięcia stanu równowagi aż do wyczerpania pierwiastków tworzących wodorki obecnych w próbce przy nadmiarze reduktora i kwasu. Wynik otrzymujemy w postaci nierównowagowego piku. Jego wysokość lub powierzchnia jest miarą stężenia oznaczanego pierwiastka. Zaletą tego układu jest to, że reakcja może odbywać się przy udziale dużej objętości próbki, co z kolei prowadzi do obniżenia granicy wykrywalności. Wadą natomiast jest trudność zautomatyzowania procesu.

**Układ wstrzykowy** - jest modyfikacją metody przepływowej ciągłej. W przypadku, gdy objętość próbki jest ograniczona lub gdy próbka wymaga wstępnej obróbki (mineralizacja, redukcja itp.) off-line korzystne jest zastąpienie ciągłego podawania próbki dozowaniem jej w określonej (małej) objętości - dozowaniem wstrzykowym. W układzie wstrzykowym zamiast próbki podawany jest w sposób ciągły nośnik (zwykle woda odpowiedniej czystości), do którego, za pomocą zaworu z pętlą dozowana jest próbka. Otrzymany sygnał ma postać piku, a jego powierzchnia lub wysokość jest miarą zawartości oznaczanego pierwiastka w próbce.

Ważnym czynnikiem w technice generowania wodorków jest stężenie lub rodzaj użytego reduktora. Stężenie reduktora jest zależne od metody generowania wodorków oraz stężenia kwasu. Największe stężenia reduktora stosowane są w periodycznej metodzie generowania wodorków, natomiast najczęściej stosowanym reduktorem jest tetrahydroboran (III) sodu. Wykazuje on przewagę nad innymi środkami redukującymi polegającą na zapewnieniu wysokiej wydajności, zwiększeniu szybkości reakcji redukcji, obniżeniu poziomu ślepej próby. Pozwala także na zautomatyzowanie stosowanych systemów do generowania wodorków. Jest on trwały w roztworze alkalicznym, natomiast w wyniku zakwaszenia ulega rozkładowi, wydzielając atomowy wodór *in*

*statu nascendi*, który działa redukująco.  $\text{NaBH}_4$  stosowany jest zazwyczaj w postaci 0.05-10% roztworu stabilizowanego  $\text{NaOH}$  lub  $\text{KOH}$ . W celu zwiększenia trwałości zaleca się filtrowanie roztworu zaraz po sporządzeniu i przechowywanie w temperaturze około  $5^\circ\text{C}$ . Środkiem powodującym rozkład tetrahydroboranu jest zazwyczaj 0.01-10 mol/l  $\text{HCl}$ . Oprócz tetrahydroboranu (III) sodu jako reduktora w metodzie generowania wodorków wykorzystuje się  $\text{Zn}/\text{H}^+$ ,  $\text{Al}/\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}/\text{Ti}^{3+}/\text{H}^+$  lub  $\text{SnCl}_2$ .

Kolejnym istotnym czynnikiem w technice generowania wodorków jest stężenie i rodzaj użytego kwasu. Najczęściej stosowanym kwasem jest kwas chlorowodorowy, można także stosować kwas cytrynowy, szczawiowy, winowy, fosforowy, azotowy i cytrynian. Stężenie kwasu chlorowodorowego, najczęściej używanego do efektywnego generowania wodorków waha się w granicach od 0,1 M do 10 M. Optymalna wartość może być zależna od wielu czynników, np. stężenia reduktora i przepływu reagentów.

Duże znaczenie w metodzie generowania wodorków ma droga od separatora do atomizera lub źródła wzbudzenia/ionizacji, gdzie mogą nastąpić znaczne straty analitu. Powstałe lotne wodorki (As, Sb, Se, Te, Bi, Sn, In, Ge, Pb, B) są przenoszone w strumieniu gazu obojętnego - którym jest najczęściej argon (rzadziej hel) - po oddzieleniu w separatorze szklanym od fazy wodnej, do atomizera lub źródła wzbudzenia/ionizacji. Podczas tego etapu mogą nastąpić straty analitu poprzez rozkład wytworzonych wodorków na wewnętrznych powierzchniach szkła i tworzyw sztucznych, które zostały użyte do skonstruowania generatora i przewodu łączącego generator z atomizerem lub źródłem wzbudzenia/ionizacji. Stopień oddziaływania wodorku z powierzchnią szkła lub tworzyw sztucznych jest odwrotnie proporcjonalny do wielkości przepływu gazu nośnego, oraz wprost proporcjonalny do wymiarów generatora i wewnętrznej powierzchni przewodu transportującego. Korzystniejsza jest zatem mniejsza objętość „martwa” pomiędzy generatorem, a atomizerem lub źródłem wzbudzenia/ionizacji. Straty analitu można dodatkowo zminimalizować poprzez sililowanie części szklanych aparatu.

Bardzo ważną rolę dla niektórych pierwiastków (przykładowo arsenu, antymonu i selenu) w tworzeniu wodorków odgrywa stopień ich utlenienia. Formy pierwiastków na niższych stopniach utlenienia łatwiej ulegają reakcji tworzenia wodorków dlatego w oznaczeniach całkowitej zawartości pierwiastka konieczne jest ujednoczenie form, w jakich pierwiastek występuje w próbce osiągnęte przez wstępną redukcję form na wyższym stopniu utlenienia, stanowiąc równocześnie poważny problem analityczny i potencjalne źródło błędów. Równocześnie owe różnice w kinetyce reakcji tworzenia wodorków stały się podstawą analizy specjacyjnej czyli analitycznego

rozdzielenia form, w jakich pierwiastki występują w próbce stając się potężnym narzędziem szczególnie w badaniu środowiska. I tak dla arsenu i antymonu w środowisku słabego kwasu organicznego (cytrynowego, octowego, winowego) wodorki tworzone są niemal wyłącznie ze związków nieorganicznych zawierających pierwiastek na III stopniu utlenienia, nie reagują natomiast i nie ulegają redukcji związki zawierające pierwiastek na V stopniu utlenienia. Natomiast w środowisku mocnego kwasu redukującego (HCl) przy  $\text{pH} \leq 1$  tworzą się wodorki zarówno ze związków nieorganicznych i organicznych (kwas monometyloarsenowy i dimetyloarsenowy) zawierających pierwiastki na III jak i na V stopniu utlenienia, z tym że te ostatnie reagują wolniej i w mniejszym stopniu. Wodorki powstają w wyniku redukcji arsenianów (III), arsenianów (V) oraz pochodnych metylowych arsenu, nie są tworzone przez inne związki arsenoorganiczne. Przy dużym stężeniu kwasu chlorowodorowego praktycznie nie zachodzi również redukcja pochodnych metylowych i dimetylowych arsenu. Rozdzielenie nieorganicznych form Sb (III) i Sb (V) oparte jest na zależnej od pH selektywnej redukcji związków antymonu. Redukcja związków Sb (V) praktycznie nie zachodzi przy wyższych pH ( $\text{pH} > 2$ ), natomiast ulegają w tych warunkach redukcji związki Sb(III). Korzystne do selektywnej redukcji związków Sb(III) w obecności Sb(V) jest środowisko kwasu cytrynowego, winowego buforu boranowego lub octanowego. Ponadto cytrynianowy kompleks z Sb(V) nie ulega redukcji i tworzeniu wodorków. W celu oznaczenia całości pierwiastka zawartego w próbce konieczna jest więc wstępna redukcja związków obecnych w próbce z V na III stopień utlenienia. Realizowane jest to zarówno w układach off jak i online za pomocą różnych odczynników redukujących (chlorek cyny (II), kwas chlorowodorowy, jodek potasu, kwas askorbinowy, L-cysteina, tiomocznik jak i ich mieszanin). Zawartość pierwiastków na V stopniu utlenienia oblicza się następnie z różnicy zawartości ogólnej i zawartości na III stopniu utlenienia.

W przypadku oznaczeń selenu zawarte w próbce związki zawierające pierwiastek na VI stopniu utlenienia nie ulegają redukcji w środowisku reakcyjnym przy tworzeniu wodorków, w środowisku mocnego kwasu redukującego (HCl) przy  $\text{pH} \leq 1$  wodorki tworzone są niemal wyłącznie ze związków nieorganicznych zawierających pierwiastek na IV stopniu utlenienia. Se(VI) ulega redukcji do Se(IV) chlorowodorowego zmniejsza możliwość utraty analitu. Redukcję Se (VI) do Se (IV) można przeprowadzić kwasem chlorowodorowym, kwasem bromowodorowym, roztworem bromku potasu i kwasu bromowodorowego lub roztworem jodku potasu z kwasem chlorowodorowym z dodatkiem tiomocznika lub tiomocznikiem. W celu oznaczenia całkowitej zawartości pierwiastka w próbce konieczna jest więc wstępna redukcja związków obecnych w próbce z VI na IV stopień utlenienia. Zawartość związków na VI stopniu utlenienia oblicza się następnie z różnicy zawartości ogólnej i zawartości związków na IV stopniu utlenienia.

## Podsumowanie

Technika generowania wodorków umożliwia blisko 100% wydajność wprowadzenia analitu obecnego w próbce do atomizera lub spektroskopowego źródła wzbudzenia/ionizacji determinowana wydajnością reakcji tworzenia wodorków, pozwala na zastosowanie dużej objętości próbki i oddzielenie analitu od towarzyszącej matrycy co prowadzi do polepszenia stężeniowego limitu detekcji. Technika ta jak każda procedura analityczna posiada również wady, które mogą często być przyczyną wielu trudności. Na czoło wysuwają się dwa problemy analityczne: transport wytworzonych wodorków do spektroskopowego źródła wzbudzenia/ionizacji oraz wpływy matrycy (i formy analitu) na przebieg reakcji generowania wodorków. Wytworzone wodorki mogą ulegać rozkładowi na ściankach przewodów doprowadzających oraz na częściach szklanych, co znacząco wpływa na wynik analizy. Ponadto dla np. bizmutu może zachodzić jego rozkład do formy metalicznej, która reaguje następnie z wodorkami selenu czy telluru tworząc nielotne selenki lub tellurki bizmutu. Częściowe rozwiązanie problemu trwałości wodorków pod czas transportu można uzyskać poprzez sililowanie wewnętrznych powierzchni przewodów i układu reakcyjnego. Z kolei wpływy matrycy uwidaczniają się na etapie tworzenia wodorków poprzez wpływ na przebieg reakcji (np. obecność dużych stężeń niklu), bądź wynikają z obecności w oznaczanej próbce dużych stężeń innych pierwiastków tworzących wodorki. Ponadto kinetyka reakcji tworzenia wodorków silnie uzależniona jest od formy, w jakiej pierwiastek występuje np. odmiennie przebiega tworzenie wodorków dla różnych stopni utlenienia wielu pierwiastków. Zależność ta stała się podstawą analizy specjacyjnej, jednak przy oznaczeniach całkowitych zawartości oznaczanych pierwiastków wymagane jest wstępne przygotowanie próbki do analizy, co może stać się przyczyną wielu błędów. Metoda generowania wodorków wymaga, dla uzyskania maksymalnej wydajności w danym układzie analitycznym, przeprowadzenia szeregu czynności optymalizujących m.in. stężenia stosowanych reagentów i ich przepływy oraz ewentualne wstępne przygotowanie próbki. Ponadto każde analizy próbek środowiskowych wiążą się z problemem prawidłowości zarówno zaplanowania (istotność zarówno miejsca jak i czasu pobrania próbki) jak i przeprowadzenia pobierania próbek w terenie i co szczególnie istotne dla oznaczeń specjacyjnych zapewnieniem reprezentatywności składu (i specjacji) próbki.