

NOWE METODY MINERALIZACJI I OZNACZANIA ZAWARTOŚCI MIKROELEMENTÓW W PRÓBKACH BIOLOGICZNYCH

Helena Górecka, Henryk Górecki

Institutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych, Politechnika Wrocławska

Wstęp

Zapotrzebowanie na usługi analityczne związane z oznaczaniem małych zawartości metali w materiałach biologicznych i środowiskowych [MERIAN 1991], powoduje rozwój metod analitycznych, a także budowę coraz doskonalszej aparatury [GÓRĘCKA, GÓRĘCKI 1997]. Producenci aparatury przeznaczają duże środki na doskonalenie różnych urządzeń w oparciu o najnowsze osiągnięcia informatyczne. Drugim czynnikiem przyspieszającym rozwój tej dziedziny są coraz bardziej rygorystyczne normy, których zadaniem jest nie tylko kontrola jakości produktów, ale również ochrona przed zagrożeniami powodowanymi przez metale o działaniu toksycznym [GÓRĘCKI 1995].

Oznaczanie zawartości metali w niejednorodnych próbkach związane jest ze stosowaniem pełnej procedury analitycznej z uwzględnieniem właściwego poboru próbek, ich przygotowania, rozkładu próbek do formy umożliwiającej wprowadzenia do aparatów analitycznych, zastosowanie właściwych metod wprowadzenia próbek do aparatu oraz pomiar stężenia próbki w urządzeniu analitycznym o odpowiedniej granicy wykrywalności. Na wynik oznaczeń analitycznych mają wpływ wymienione czynniki, a także kwalifikacje i praca operatora, integracja laboratoryjna, właściwa kalibracja, stosowanie dobrej jakości sprzętu pomocniczego oraz odczynników i wzorców [NAMIEŚNIK i in. 1995].

W tabeli 1 podano przykładowo programy analityczne określające rodzaj i zakres usług analitycznych dla różnych dziedzin.

Mineralizacja próbek biologicznych i środowiskowych

Materiały biologiczne i środowiskowe charakteryzuje duża niejednorodność, stosunkowo niska zawartość analizowanych pierwiastków i jednocześnie znana liczba składników. Forma i skład tych próbek wyklucza więc stosowanie metod bezpośrednich takich jak:

- Fluorescencja rentgenowska (X-ray fluorescence spectrometry – XRF) [STOEPLER 1992; GÓRĘCKA, GÓRĘCKI 1997];

- Spektralna analiza rentgenowska (particle induced X-ray emission analysis – PIXE) [SAARELA i in. 1995; CREWS 1996; BURGUERA i in. 1999];
- Neutronowa analiza aktywacyjna (neutron activation analysis – NAA) [STOEPLER 1992; GÓRECKA, GÓRECKI 1997].

Tabela 1; Table 1

Programy analityczne oznaczania metali w próbkach biologicznych i środowiskowych
Analytical programmes for metal determination in biological and environmental samples

Dziedzina Branch	Obiekt Object	Pierwiastki Elements	Stężenie minimalne Minimal concentration
Rolnictwo Agriculture	rośliny, gleby, nawozy plants, soils, fertilizers	N, P, K, Mg, S, Ca, Fe, Mn, B, Co, Mo, Zn, Cu, Ti, As, Hg, Cd, Pb, Cr, Ni	% – mg·kg ⁻¹
Hodowla zwierząt, weterynaria Animal breeding, veterinary	pasza, produkty zwierzęce (mleko, jaja), odchody feed, animal products (milk, eggs), manure	Ca, P, N, S, Mg, Na	% – 10 ⁻² %
		As, Hg, Pb, Cd	10 ² mg·kg ⁻¹ – 10 ⁻¹ mg·kg ⁻¹
		Fe, Mn, Co, Mo, Zn, Cu, I, Se	10 ³ mg·kg ⁻¹ – μg·kg ⁻¹ (Se)
Medycyna Medicine	płyny, wydaliny, tkanki, kości, włosy fluids, excrements, tissues, bones, hair	Fe, Zn, Ca, Na, K, Mg	10 ¹ mg·kg ⁻¹ – 10 ⁻² mg·kg ⁻¹
		Bi, Se, Sn, Sb, Be, Ta	mg·kg ⁻¹ – ng·kg ⁻¹
Ochrona środowiska Environmental protection	odpady, woda, pyły (monitoring) wastes, water, dust particle	Hg, As, Pb, Cr, Ni, Cd	% – 10 ⁻¹ mg·kg ⁻¹
		Mg, Ca, S, P, Cu, Mn, Zn, Hg, Pb, As, Cd	10 ² – 10 ⁻² mg·kg ⁻¹
		As, Pb, Cd, Hg, Al, Ca, Mg, Cr, Ni, Zn, Cu, Mo, Ni, Be, Ta	10 ² – μg·kg ⁻¹

Większość stosowanych technik wymaga uprzedniego rozłożenia próbek (mineralizacji) [TORRES i in. 1995; OLIVEIRA 2000].

Wybór metody rozkładu próbek jest niezwykle ważny przy doborze optymalnej procedury analizowania próbek. Również wiedza o przybliżonym składzie próbki może przyczynić się do uściślenia warunków i wyboru odczynników używanych do rozkładu, w celu maksymalnego uniknięcia błędów systematycznych. Zawartość oznaczanych pierwiastków w wodzie stosowanej do rozcieńczenia próbek musi spełniać warunek, jakim jest co najmniej o kilka rzędów niższa zawartość analizowanego składnika. Podobne wymaganie odnosi się również do zawartości analizowanych metali w stosowanych odczynnikach (o dwa rzędy niższa zawartość). Nie można również pominąć potencjalnie możliwego efektu przenikania składników do analizowanych próbek z naczyń stosowanych w procesie przygotowania i mineralizacji próbek. Dotyczy to nie tylko procesów prowadzonych w podwyższonej temperaturze, ale również desorpcji zanieczyszczeń podczas przechowywania próbek [GOLIMOWSKI 1996].

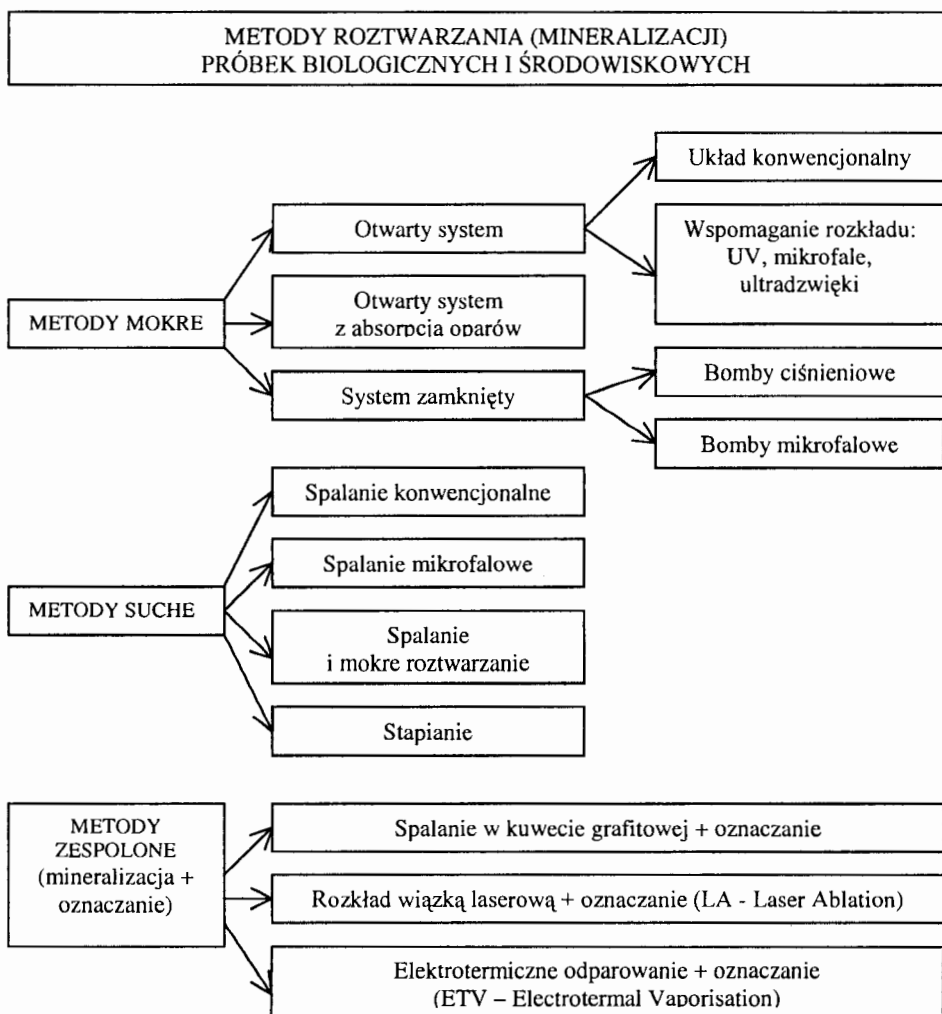
Rozkład próbek biologicznych i środowiskowych powinien być prowadzony w warunkach i metodą wykluczającą powstawanie ubytków analizowanego składnika w trakcie obróbki chemicznej i termicznej. Właściwości wielu związków powodują niejednokrotnie znaczące ubytki śladowych pierwiastków podczas ich rozkładu stężonymi reagentami. Przykładem takiego efektu są próbki zawierające

związki rtęci, selenu, arsenu, bizmutu, cyny, antymonu, z których w trakcie rozkładu ubywa w formie oparów część zawartego składnika. Niezwykle ważnym czynnikiem wpływającym na dokładność oznaczeń jest dysponowanie informacją o przedziale stężeń składnika, którego oznaczenie jest celem analizy [GÓRECKI 1995; CREWS 1996; GÓRECKA, GÓRECKI 1997; RODUSHKIN i in. 1998; BURGUERA i in. 1999; OLIVEIRA 2000].

W schemacie 1 przedstawiono zastosowanie technik i urządzeń do rozkładu próbek, natomiast w schemacie 2 podano ocenę przydatności poszczególnych metod.

Schemat 1; Scheme 1

Lista metod rozkładu próbek biologicznych i środowiskowych
List of digestion method of the biological and environmental samples



Ocena przydatności metod rozkładu
Evaluation of digestion methods

Metody	Wady	Zalety
Metody mokre otwarte („hot plate”)	<ul style="list-style-type: none"> - ubytki analityczne analizowanych pierwiastków (Se, Hg, Cd, As, S, Bi, Sb, Sn) - opary - duże próbki - niski poziom bezpieczeństwa - uciążliwość dla zdrowia - długi czas 	<ul style="list-style-type: none"> - niski koszt inwestycyjny
Metody mokre z absorpcją oparów	<ul style="list-style-type: none"> - duże próbki - duże zużycie reagentów - wysoki koszt inwestycyjny - długi czas mineralizacji 	<ul style="list-style-type: none"> - mała uciążliwość dla zdrowia - brak ubytków analizowanych metali
Metody mokre ciśnieniowe:		
- bomby teflonowe	<ul style="list-style-type: none"> - wysoki koszt inwestycyjny - wysokie koszty eksploatacyjne (zużycie naczyń) 	<ul style="list-style-type: none"> - małe próbki - mało reagentów (niski koszt) - brak uciążliwości dla zdrowia - brak ubytków analizowanych pierwiastków - krótki czas mineralizacji
- rozkład mikrofalowy		
Metody suche:		
- spalanie	<ul style="list-style-type: none"> - ubytki analizowanych pierwiastków 	<ul style="list-style-type: none"> - niskie zużycie reagentów
- spopielanie	<ul style="list-style-type: none"> - średni koszt inwestycyjny 	<ul style="list-style-type: none"> - średni czas mineralizacji

Charakterystyki instrumentalnych metod roztworowych do oznaczenia metali

Zastosowanie określonej techniki w chwili obecnej wynika z formalnych rekomendacji instytucji międzynarodowych, a także krajowych ośrodków badań i certyfikacji. Szereg metod znalazło powszechne zastosowanie w laboratoriach środowiskowych, weterynaryjnych, medycznych. Wiele metod znajduje się obecnie w fazie weryfikacji w laboratoriach badawczych. Omawiając metody stosowane do oznaczania metali ciężkich w steżeniach śladowych należy wymienić: konwencjonalne metody kolorymetryczne (colorimetric methods), optyczną atomową spektrometrię (optical atomic spectrometry), absorpcyjną spektrometrię atomową – ASA (atomic absorption spectrometry – AAS), atomową spektrometrię fluorescencyjną (atomic fluorescence spectrometry – AFS), atomową plazmową spektrometrię emisyjną (inductively coupled plasma with atomic emission spectrometry – ICP-OES), masową spektrometrię plazmową indukcyjnie sprzężoną (inductively coupled plasma mass spectrometry – ICP-MS), metody elektrochemiczne (electro-chemical methods) [MERIAN 1991; STOEPPLER 1992; GÓRĘCKA, GÓRĘCKI 1997; BURGUERA i in. 1999].

Do praktyki laboratoryjnej wprowadza się również metody stanowiące kombinacje metod rozkładu i instrumentalnego oznaczania. Przykładem takiego rozwiązania jest: absorpcja atomowa z elektrotermiczną atomizacją, spektrometria emisyjna i absorpcja atomowa fazy gazowej uzyskanej w module spalania zespółonego z blokiem spektrometru. Metody niedestrukcyjne NAA, XRF, PIXE rzadko

są stosowane do oznaczania mikroskładników w materiałach biologicznych i środowiskowych. Wykorzystuje się je częściej w badaniach środowiskowych do oznaczania składu odpadów, osadów i pyłów (np. z sączków pyłowych przy monitorowaniu składu pyłu zawieszonego).

Metody oznaczania pierwiastków techniką spektrometryczną z wykorzystaniem właściwości indukcyjnie wzbudzonej plazmy

Dzięki najnowszym osiągnięciom techniki komputerowej oraz zastosowaniu unikalnych rozwiązań wprowadzania próbek do urządzeń (nebulizacja), znacznie poszerzyły się możliwości stosowania metod spektrometrycznych. Zwłaszcza metod emisyjnych wykorzystujących właściwości indukcyjnie sprzężonej plazmy oraz odmiennych systemów przy użyciu spektrometru optycznego ICP-OES i spektrometru masowego ICP-MS [MERIAN 1991; STOEPLER 1992; CREWS 1996; GÓRECKA, GÓRECKI 1997; MONTASER 1998].

Zasada metody ICP-OES polega na pomiarze intensywności promieniowania linii analitycznych widzialnych z widma promieniowania emitowanego przez wzbudzone atomy i jony w indukcyjnie sprzężonej plazmie. Urządzenie analityczne składa się z centralnie sprzężonych modułów, obejmujących moduł podawania i nebulizacji (rozpraszanie próbki do aerozolu), generator plazmy oraz palnik plazmowy, spektrometr oraz komputer sterujący pracą modułów analitycznych, a także przetwarzający i gromadzący wyniki analityczne. W zależności od systemu pracy stosowane są dwa rodzaje spektrometrów. Przy oznaczeniach szeregowych używa się monochromatorów, natomiast przy oznaczeniach równoległych używa się spektrometrów wielochromatycznych. Cechą charakterystyczną techniki ICP-OES jest ciągły rozwój i doskonalenie działania poszczególnych modułów urządzenia, wyższa stabilność pracy układów mechanicznych i elektronicznych, a także lepsza współpraca komputera z podzespołami. Przykładowo: zastosowanie zewnętrznego urządzenia do nebulizacji próbki z zastosowaniem głowicy ultradźwiękowej i odparowywanie roztworu rozkładającego, a następnie jego wykraplanie powoduje znaczne obniżenie progu wykrywalności [CREWS 1996; MONTASER 1998].

ICP-MS jest synergiczną kombinacją techniki spektrometrii plazmowej (ICP) z kwadropolową masową spektrometrią (MS), wykorzystującą właściwości wzbudzonej plazmy do efektywnego generowania pojedynczo naładowanych jonów z cząstek elementarnych obecnych w próbce. Jony kierowane są do kwadropola spektrometru. Funkcja spektrometru masowego jest podobna do monochromatora w technice ASA i ICP-OES, rozdzielającego i mierzącego linie promieniowania. MS separuje i rozdziela jony obecne we wzbudzonej plazmie według ich stosunku masy do ładunku. Detektor zlicza rozdzielone w ten sposób jony.

Metody ICP charakteryzują się niezwykle użytecznymi cechami, do jakich należy:

- Wyjątkowo szeroki zakres liniowej zależności stężeń do sygnału (7–8 rzędów);
- Daje możliwość identyfikacji nieznanego składu próbek w formie analizy ilościowej;

- Umożliwia równoczesne oznaczenie wielu pierwiastków, około 75;
- Nie wymaga stosowanie gazów palnych;
- Nowe typy aparatów wyposażone są w wewnętrzny system identyfikacji intensywności oraz stabilności kalibracji;
- Krótki czas wykonania analizy.

Tabela 2; Table 2

Progi wykrywalności metod spektrometrii plazmowej (ICP)
Detection thresholds for plasma spectrometry methods (ICP)

Pierwiastek Element	Limit detekcji 3 σ ; Detection limit 3 σ		
	ICP-OES PN ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ICP-OES USN ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	ICP-MS ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)
As	31,5	1,00	0,0100
Ag	1,5	0,10	0,0012
Al	5,0	0,20	0,0130
B	2,5	-	0,1690
Ba	0,2	0,20	0,0006
Be	0,3	0,03	0,0022
Bi	25,7	-	0,0005
Cd	1,2	0,10	0,0011
Co	1,4	0,30	0,0025
Cr	0,8	0,50	0,0270
Cu	2,0	0,06	0,0030
Fe	1,3	0,20	0,0030
Ga	2,7	0,40	0,0210
K	30,0	10,00	0,0050
Li	1,5	-	<0,001
Mg	0,3	0,03	0,0010
Mn	0,5	0,03	0,0079
Mo	3,1	0,3	0,0030
Na	9,0	0,4	0,0150
Ni	1,5	0,8	0,0230
P	16,6	-	6,0000
Pb	16,2	1,0	0,0073
Pt	12,1	-	0,0013
Se	45,0	2,0	0,2760
Si	7,9	0,4	8,0000
Sn	34,6	2,0	0,0042
Sr	0,5	0,1	0,0008
Tl	1,0	1,0	0,0020
V	1,8	0,1	0,0012
W	8,0	-	0,0039
Zn	1,7	0,07	0,0180
Zr	2,0	-	0,0015
Hg	-	-	0,0340

- ICP-OES PN – metoda emisyjnej spektrometrii plazmowej z wykorzystaniem nebulizacji pneumatycznej; emission inductively coupled plasma with pneumatic nebulization
 ICP-OES USN – metoda emisyjnej spektrometrii plazmowej z wykorzystaniem nebulizacji ultradźwiękowej; emission inductively coupled plasma with ultrasonic nebulization
 ICP-MS – metoda masowej spektrometrii plazmowej indukcyjnie sprzężonej; inductively coupled plasma mass spectrometry

Metody ICP cechuje wyjątkowo niska granica wykrywalności (detection limit). W tabeli 2 podano praktycznie określone limity detekcji dla ICP-OES Philips PU-7000 wyposażonego w nebulizer pneumatyczny oraz ultradźwiękowy firmy CETAC, a także dla spektrometru plazmowego ICP-MS firmy Varian model UltraMass 700.

Tabela 3; Table 3

Rezultaty oznaczeń w próbce materiału certyfikowanego CTA-OTL-1*
(liście tytoniu, mg·kg⁻¹)

Analytical results of tobacco leaves CTA-OTL-1* (mg·kg⁻¹)

Pierwiastek Element	Wartość uzyskana Measured value (mg·kg ⁻¹)	RSD (mg·kg ⁻¹)	Wartość deklarowana CTA-OTL-1 Certified value CTA-OTL-1 (mg·kg ⁻¹)
Ca	33,6	1,84	31,7 ±1,2
K	16,2	0,62	15,6 ±0,5
S	8,6	0,53	7,32 ±0,81
P	3006	185	2892 ±134
Na	296	10,2	345**
Mg	4185	342	4470 ±210
Fe	1081	38,6	989**
Mn	396	22,3	412 ±14
Mo	0,35	0,02	0,39**
Zn	52,2	3,81	49,9 ±2,4
Cu	22,6	1,32	14,1 ±0,5
Co	0,746	0,11	0,879 ±0,039
As	0,495	0,05	0,539 ±0,06
Cd	1,18	0,08	1,12 ±0,12
Pb	5,12	0,34	4,91 ±0,80
Hg	0,054	0,01	0,043**
Cr	3,01	0,18	2,59 ±0,32
Ni	5,96	0,26	6,32 ±0,65
Se	0,172	0,08	0,153 ±0,018

* – symbol certyfikowanych liści tytoniu; certified tobacco leaves

** – zawartości podane lecz niecertyfikowane; non certified concentration

RSD – względne odchylenie standardowe; relative standard deviation

Tabela 4; Table 4

Rezultaty oznaczeń w próbce rajgrasu CRM 281*

Analytical results of CRM 281* ryegrass (community Bureau of Reference BCR N° 571)

Pierwiastek Element	Wartość zmierzona Measured value (mg·kg ⁻¹)	RSD (%)	Wartość certyfikowana Certified value (mg·kg ⁻¹)
B	5,38	0,52	5,9±0,7
Cu	10,11	0,64	9,65±0,38
Mn	90,6	6,21	81,6±2,6
Mo	0,78	0,11	0,84±0,06
Zn	33,2	1,85	31,5±2,4
Se	0,025	0,003	0,028±0,004
As	0,060	0,004	0,057±0,004
Cd	0,115	0,018	0,120±0,003
Cr	2,24	0,18	2,14±0,12
Hg	0,0241	0,0016	0,0205±0,0019
Ni	2,88	0,12	3,00±0,17
Pb	2,44	0,18	2,38±0,11
Sb	0,052	0,004	0,047±0,004

* – symbol certyfikowanego rajgrasu; certified ryegrass

RSD – względne odchylenie standardowe; relative standard deviation

W tabeli 3 i 4 przedstawiono wyniki analizy wzorców matrycowych. W tabeli 3 przedstawiono zestawienie oznaczeń pierwiastków oraz względne odchylenia standardowe (RSD) przy oznaczeniach zawartości pierwiastków w liściach tytoniu, natomiast w tabeli 4 podano wyniki oznaczeń w próbce rajgrasu. Opis materiałów referencyjnych podano w tabelach.

Wnioski

W opracowaniu przedstawiono charakterystykę metodyki oznaczania metali w próbkach biologicznych i środowiskowych. W zastosowanej metodyce próbki te rozkładano w piecach mikrofalowych, w zamkniętych bombach teflonowych. Zawartość metali w analitach określano metodami spektrometrycznymi z wykorzystaniem właściwości plazmy indukcyjnie wzbudzonej, z zastosowaniem różnych metod detekcji promieniowania i różnych metod wprowadzania próbki do spektrometrów (nebulizacji).

1. Zastosowana metodyka rozkładu pozwala na uniknięcie ubytków analitycznych w trakcie rozkładu takich pierwiastków, jak: rtęć, selen, arsen, bizmut.
2. W oparciu o przedstawione wyniki oznaczeń w materiałach certyfikowanych metodykę tę uznać należy za precyzyjną, odtwarzalną, a także czułą, o wyjątkowo niskim progu wykrywalności.
3. Przedstawiona technika daje możliwości oznaczania metali dla potrzeb wielu dziedzin, w tym zwłaszcza rolnictwa i medycyny.

Literatura

- BURGUERA J.L., BURGUERA M., RIVAS C., RONDON C., CARRERO P., GALLIGNANI M. 1999. *Determination of bismuth in biological samples using on-line flow-injection microwave-assisted mineralization and precipitation dilution for electrothermal atomic absorption spectrometry*. Talanta 48: 885–893.
- CREWS H.M. 1996. *Inductively coupled plasma – mass spectrometry (ICP-MS) for the analysis of trace element contaminants in foods*, w: *Progress in food contaminant analysis*. Gilbert J. (red.), Blackie Academic & Press, London: 146–186.
- GOLIMOWSKI J. 1996. *Błędy systematyczne w analizie śladowej. Problemy jakości analizy śladowej w badaniach środowiska przyrodniczego*. PIOŚ, Warszawa: 10–36.
- GÓRZECKA H., GÓRZECKI H. 1997. *Metody oznaczania śladowych zawartości metali o działaniu toksycznym w materiałach biologicznych i środowiskowych*, w: *Ekotoksykologiczne problemy chowu zwierząt w rejonach skażeń metalami ciężkimi*. Praca zbiorowa pod red. E. Bodak i Z. Dobrzańskiego, Elma, Wrocław-Rudna: 101–129.
- GÓRZECKI H. 1995. *Wykorzystanie spektrometrii plazmowej w badaniach ekotoksykologicznych*. Ekol. Techn. 2: 11–14.
- MERIAN E. 1991. *Metals and Their Compounds in Environment*. VCH, Weinheim, New York: 105–206.
- MONTASER A. 1998. *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. WILEY-VCH, New York: 83–224.

- NAMIEŚNIK J.J., ŁUKASIBEK J., JAMRÓGIEWICZ Z. 1995. *Pobieranie próbek środowiskowych do analizy*. PWN Warszawa: 11–67.
- OLIVEIRA C., SARTINI R., ZAGATTO E. 2000. *Microwave – assisted sample preparation in sequential injection spectrophotometric determination of magnesium, calcium and iron in food*. Anal. Chim. Acta 413: 41–48.
- RODUSHKIN I., RUTH T., HUHTASAARI A. 1998. *Comparison of the digestion methods for element determinations in plan material by ICP techniques*. Anal. Chim. Acta 378: 191–200.
- SAARELA K.E., LILL J., HERNBERG F.J., HARJU L., LINDROOS A., HESELIUS S.J. 1995. *Pre-concentration of trace elements in biological materials by dry ashing for TTPIXE analysis. A study of matrix effects*. Nucl. Instr. And Math. In Physics Research B. 103: 466–472.
- STOEPPLER M. 1992. *Hazardous Metals in Environment*. Elsevier, Amsterdam: 114–122.
- TORRES P., BALLESTEROS E., LEQUE DE CASTRO. 1995. *Microwave – assisted robotic method for determination of trace metals in soil*. Anal. Chim. Acta 308: 371–377.

Słowa kluczowe: indukcyjnie sprzężona plazma, mineralizacja mikrofalowa, stężenia śladowe, progi czułości, próbki środowiskowe, próbki biologiczne

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań nad zastosowaniem do analizy metali w próbkach środowiskowych i biologicznych procedury oznaczania metali metodą spektrometrii plazmowej (ICP), w próbkach uprzednio rozłożonych w zamkniętym systemie mikrofalowym. Przedstawiono również ocenę stosowanych obecnie metod oznaczania metali i rozkładu próbek. Eksperymentalnie porównano możliwości oznaczania metali stosując kombinację rozwiązań aparaturowych, takich jak emisyjna spektrometria plazmowa (ICP-OES) z nebulizacją pneumatyczną – ICP-OES PN, emisyjna spektrometria plazmowa (ICP-OES) z nebulizacją ultradźwiękową – ICP-OES USN oraz masowa spektrometria plazmowa indukcyjnie sprzężona (ICP-MS) o wysokiej rozdzielczości. Przedstawiono wyznaczone progi wykrywalności dla mikroelementów i metali uznawanych za toksyczne. Stwierdzono, że techniką ICP-MS dla większości pierwiastków możliwe jest oznaczanie na poziomie $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ – $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$. Również kombinacją metody ICP-OES USN możliwe jest oznaczanie wielu pierwiastków na poziomie $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$. Metodą ICP-MS analizowano matrycowe wzorce materiałów biologicznych, w tym liście tytoniu oraz rajgrasu. Uzyskane wyniki wskazują na dużą zgodność z certyfikowanymi wartościami. Kombinacja mikrofalowego rozkładu i oznaczeń wielopierwiastkowych przy użyciu spektrometru ICP-MS stanowi niezwykle przydatne narzędzie do oznaczania śladowych stężeń metali w próbkach biologicznych i środowiskowych.

MODERN METHODS OF DIGESTION AND MICRONUTRIENT DETERMINATION IN BIOLOGICAL SAMPLES

Helena Górecka, Henryk Górecki

Institute of Inorganic Technology and Mineral Fertilizers,
Wrocław University of Technology

Key words: inductively coupled plasma, microwave decomposition, trace concentration, detection limit, environmental samples, biological samples

Summary

The combination of coupled plasma spectrometry with microwave digestion procedures were tested on biological and environmental samples. Evaluation of modern analytical methods to determination of trace elements and digestion methods were presented. Characteristics of their types of analytical equipment were experimentally compared including combination of the emission of (ICP-OES) inductively coupled plasma with pneumatic nebulization – ICP-OES PN, emission of (ICP-OES) inductively coupled plasma with ultrasonic nebulization – ICP-OES USN and high resolution of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Experimentally determined limits of detection for these combinations were presented. Limits detection in the low $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ – $\text{ng}\cdot\text{kg}^{-1}$ range were obtained for most elements investigated by using ICP-MS and partially ICP-OES USN combination. Inductively coupled plasma mass spectrometer ICP-MS was tested for the analysis of two biological reference materials (tobacco leaves, ryegrass). Obtained result indicates good agreement with certified analytical reports. Combination of the ICP-MS method with microwave-assisted digestion can be recommended as an useful and accurate method to multielement determination of metals in biological and environmental samples.

Dr Helena Górecka

Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych

Politechnika Wrocławska

ul. Smolichowskiego 25

50-372 WROCŁAW