



Stanovení As metodou ETA AAS na čáře 188.6 nm. Ekvivalentní náhrada hydridové techniky

Přestože stanovení arsenu patří v současné době k nejfrekventovanějším analýzám v oboru prvkové analýzy, v případě řady typů vzorků narážíme na problémy způsobené vlivy matrice. V případě AAS se pro analýzu arsenu prakticky používají pouze dvě techniky. Metoda generování hydridů a elektrotermická atomizace. Použití nejvíce rozšířené a velmi citlivé techniky generování hydridů je omezeno na matrice, které jsou velmi dobře zmineralizovány a které neobsahují vyšší koncentrace interferujících prvků. Protože tyto podmínky nejsou často splněny, je v těchto případech volena metoda AAS s elektrotermickou atomizací v grafitovém atomizátoru.

Interference při stanovení As metodou AAS s elektrotermickou atomizací

Technika AAS s elektrotermickou atomizací vzorku je metoda, která je také zatížena celou řadou interferencí. V oblasti AAS s elektrotermickou atomizací vzorku jsou nejrozšířenější nespektrální interference, jejichž vliv může být potlačen celou řadou dobře popsaných technik¹. V případě stanovení As ale hrají značnou úlohu také interference spektrální. Ty mohou být způsobeny následujícími efekty:

- ♦ nespecifická absorpce se mění příliš vysokou rychlostí, takže použitý korektor pozadí zaznamená překompenzování signálu. V tomto případě je nutné použít korektor o vysoké rychlosti snímání signálu a s minimální prodlevou mezi jednotlivými měřeními (optimální je alespoň 200 měření za 1 s a prodleva mezi pulzy menší jak 1 ms).

- ♦ projevuje se překryv absorpční čáry analyzovaného prvku rozšířeným křídlem blízké absorpční čáry jiného prvku. V případě analýzy As je obvykle používána rezonanční čára 193.7 nm, ta je ovšem ovlivněna dvěma

velmi blízkými čárami hliníku 193.582 nm a 193.162 nm. Použití alternativní vlnové délky při 197.2 nm je opět komplikováno přítomností absorpční čáry druhého řádu spektra, příslušející velmi intenzivní čáře hliníku 394.4 nm.

Možnosti eliminace spektrální interference Al

- ♦ Jako nejjednodušší, bohužel technicky nejnáročnější řešení, se uvádí použití Zeemanovské korekce pozadí, která měří pozadí přesně v místě absorpční čáry a je tak do určitých koncentrací hliníku nezávislá na přítomnosti blízké absorpční čáry 193.582 nm. Je však nutné si uvědomit, že i čára hliníku je v důsledku aplikovaného magnetického pole štěpena a rozšířené křídlo σ komponenty absorpční čáry hliníku může od určitých koncentrací přinášet chybu stanovení. Od jak velké koncentrace Al se projeví tento efekt je závislé na síle aplikovaného magnetického pole. Druhým problémem, na který často narážíme, je pozadí způsobené celou řadou sloučenin, které za teploty atomizace velmi rychle těkají, takže rychlost běžných Zeemanovských korektorů je nedostatečná a dochází k překompenzování signálu. Ideálním řešením je Zeemanovská korekce s proměnnou a dostatečně velkou silou magnetického pole a vysokou rychlostí odečtu signálu (např. GBC Avanta Ultra Z).

- ♦ Druhou, doposud málo používanou možností, je použití rezonanční čáry hliníku při 186.6 nm v kombinaci se spektrálním zdrojem o dostatečné intenzitě (např. Superlampa firmy Photron)^{2,3}. Tato čára je prostá spektrálních interferencí a umožňuje tak provedení analýzy i na spektrometru vybaveném běžnou deuteriovou korekcí. V případě, že se jedná o velmi rychlý korektor

pozadí (např. UltraPulse f. GBC), dostáváme přesné výsledky jak pro vzorky s vysokým obsahem Al, tak pro vzorky vykazující vysokou rychlost nárůstu pozadí⁴.

Použité zařízení a chemikálie

- * Spektrometr GBC Avanta PM se zabudovaným počítačem řízeným zdrojem Superlamp a Ultrapulsním D₂ korektorem pozadí (200 měření za 1 s, prodleva mezi pulzy 0.8 ms).
- * Elektrotermický atomizační systém GBC System 3000
- * Grafitové kyvety s předinstalovanou totálně-pyrolytickou platformou
- * Superlampa As firmy Photron
- * Veškeré standardy a modelové vzorky byly připraveny ze standardů firmy CPI a ředěny Milli Q+ vodou a HNO₃ p.p. (VCHZ Synthesia Pardubice). Jako modifikátor matrice byl použit standard 1g/l Ni firmy CPI.

Experimentální podmínky

V oblasti pod 190 nm se již poměrně intenzivně projevují ztráty záření způsobené absorbcí vzduchem, je proto nutné použití zdroje o vysoké intenzitě čáry 188.6 nm. Nejdostupnější možností je použití Superlamps, které produkují řádově vyšší intenzitu záření při zachování úzké spektrální šířky čáry³. Porovnání intenzity nové standardní výbojky s dutou katodou (HCL) a Superlamps na čáře 188.6 nm ukazuje, že v tomto případě intenzita Superlamps 18x vyšší než intenzita standardní HCL. V důsledku toho, že na této čáře se nevyskytují žádné spektrální interference způsobené blízkostí jiných absorpčních čar, je možné použít spektrální interval 2.0 nm a tím dále vylepšit energetickou prostupnost systému.

Jak bylo již prokázáno v práci (4), na této čáře se neprojevují interferenční vlivy Al až do koncentrací 500 mg.l⁻¹. Předmětem této následné studie bylo ověření dosahovaných DL na reálných vzorcích povrchových vod se zvýšeným obsahem minerálních látek.

Parametry měření:

Vlnová délka:	188.6 nm
Primární žhavení Superlamps:	20 mA
Sekundární žhavení Superlamps:	32 mA
Šířka spektrálního intervalu:	2 nm
Výška štěrbiny:	redukována
Celkový dávkovaný objem:	22 ul
Objem vzorku:	20 ul
Koncentrace standardu pro ředění:	50 ug/l
Objem modifikátoru:	2 ul

Teplotní program a další údaje o metodě si mohou uživatelé spektrometrů GBC vyžádat u firmy Intertec CZ.

Výsledky a diskuse

Nejprve byly testovány analytické charakteristiky metody – detekční limit (DL) a meze stanovení. DL byl určen jako trojnásobek směrodatné odchylky reálného vzorku (se zvýšeným minerálním obsahem), který obsahoval koncentraci blízkou DL. Meze stanovení byly určeny jako desetinásobek této směrodatné odchylky.

Dosažené charakteristiky

Charakteristická hmotnost (pg)	DL (ug.l ⁻¹)*	MS (ug.l ⁻¹)*
4.6	0.11	0,36

* Pro dávkovaný objem 20 ul.

V případě požadavků na zlepšení DL je možné zvětšit dávkovaný objem až na 30 ul a tím dosáhnout dalšího zlepšení DL o cca. 30%.

Obr. 1 ukazuje „Hardcopy“ obrazovky software spektrometru Avanta pro rutinně měřenou kalibrační závislost. Tato kalibrační závislost pokrývá velmi široké koncentrační rozmezí, od 0.36 ug.l⁻¹ (mez stanovení) až po 100 ug.l⁻¹ (odpovídá absorbanci 1.35!). Velmi široký dynamický rozsah je dán použitím Superlamps a kvalitního optického systému s nízkým parametrem „Stray Light“.

Na rozdíl od hydridové techniky je tak možné pokrýt kompletní rozsah od kojeneckých vod až po kontaminované odpadní vody a minaralizáty kontaminovaných kalů. Odpadají také požadavky na případné přeředování vzorků. Obr. 2 až 4 ukazují ukázky piků pro různé koncentrace As.

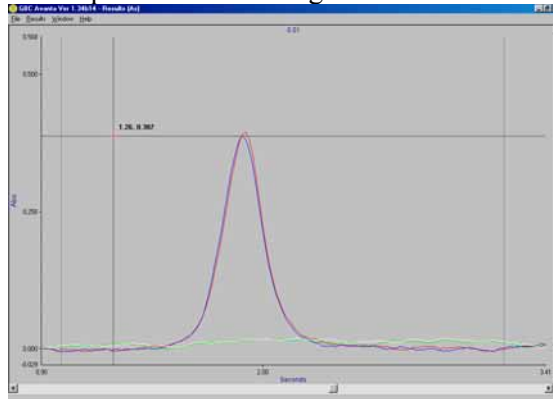
Závěr

Metoda je svojí citlivostí ekvivalentní hydridovým systémům, nabízí ale větší robustnost a širší dynamický rozsah. V případě analýzy mineralizovaných kalů není nutné odstraňovat kyselinu dusičnou. Na rozdíl od běžně používané ETA AAS metody není tato zatížena spektrální interferencí Al.

Literatura

1. B. Welz: Atomic Absorption Spectrometry, 3 ed., Viley Verlag Chemie (1998)
2. Matthew McCrum, Robert Peile, Greg Bercowy: Int. Env. Technology **8** (3), 12 (1998)
3. Pospíšilová R., Černohorský T.: "The testing of atomic absorption sources", Scientific Papers of the University of Pardubice, Series A, Faculty of Chemical Technology, **2**, 61(1996)
4. Černohorský T.: přednáška "Stanovení As metodou ETA AAS", Hutní analytika 1999, Komorní Lhotka 1999

Obr. 2 pík standardu 20 ug/l As



Obr. 3 pík reálného silně mineralizovaného vzorku s koncentrací 0.5 ug/l As



Obr. 1 Kalibrace As, 188.6 nm

