

Modifikátory matrice

Ing. Tomáš Černohorský, CSc.

Univerzita Pardubice, Ústav ochrany životního prostředí, Laboratoř atomové spektroskopie

Čs. Legii 565, 532 10 Pardubice

Tato kapitola velmi úzce navazuje na problematiku atomizačních mechanismů, a interferencí matrice. Detailní studium problematiky modifikátorů matrice je vždy úzce spojeno s těmito problémy a je velmi obtížné diskutovat tuto problematiku separátně. V současné době představuje tématika modifikátorů matrice již více jak jeden tisíc odborných prací a je prakticky nemožné provést ucelený přehled v rozsahu tohoto referátu, proto se dále zaměříme pouze na charakterizaci základních mechanismů působení modifikátorů a zaměříme se pouze na ty modifikátory, které vykazují nejširší použití. Souhrnné zpracování problematiky modifikátorů matrice je možné nalézt v pracích 1-3.

Prakticky u všech elementů stanovovaných technikou ETA AAS se můžeme setkat s tím, že mohou vstupovat do analytického procesu nebo v jeho průběhu tvořit větší počet sloučenin (případně forem), které se zásadně liší svými fyzikálními nebo fyzikálně chemickými vlastnostmi, což je základní příčinou vzniku interferencí matrice. Cílem modifikování matrice za pomoci modifikátorů je zajištění shodné (nebo fyzikálními vlastnostmi blízké) formy analytu, případně matrice vzorku pro reálné vzorky a kalibrační standardy.

Jako modifikátory matrice obvykle označujeme látky, které jsou schopny ovlivnit průběh fáze sušení, termické úpravy nebo vlastní atomizační mechanismus. Mechanismy působení jsou následující:

1. : ovlivnění fyzikálních vlastností vzorku vedoucích k zajištění reprodukovatelné fáze sušení, případně reprodukovatelného dávkování vzorku. V tomto případě jsou nejčastěji používány povrchově aktivní látky (TRITON X-100), přídavky kyselin (HNO_3) nebo látek zvyšujících viskozitu (glycerol).
2. : modifikátor stabilizuje analyt v atomizátoru do vyšších teplot (tvorbou termicky stabilnější sloučeniny nebo slitiny). Tím je možné použít vyšší teplotu termické úpravy a odstranit tak těkavější složky matrice. Tento typ modifikátoru je často nazýván stabilizátorem a bude podrobně diskutován dále.
3. : modifikátor reaguje s analytem za vzniku těkavější sloučeniny. Výsledkem je buď zvýšení citlivosti stanovení, nebo přednostní reakce s analytem zabrání vzniku termicky stabilní sloučeniny (vliv fluoridů na stanovení Al, freonu na stanovení Mo).
4. : modifikátor reaguje s interferentem za vzniku těkavější sloučeniny. Důsledkem je odstranění interferentu během termické úpravy. Jako příklad je možné uvést použití NH_4OH (NH_4NO_3) na odstranění NaCl, který je převeden na NH_4Cl , jenž odtéká již při 355°C .
5. : modifikátor reaguje přednostně s interferentem za vzniku termicky stabilní sloučeniny. Výsledkem může být reakce v kondenzované fázi a přednostní atomizace analytu, případně přednostní reakce v plynné fázi (reakce Li s chloridy při stanovení Ti).
6. : modifikátory působící řadou specifických mechanismů (např. ovlivnění atomizačního mechanismu) - např. kys. askorbová zvyšuje redukční podmínky v atomizačním prostředí.

Další možné rozdělení modifikátorů je podle jejich formy a způsobu aplikace. Plynné modifikátory nejsou příliš často používány, přestože v některých případech mají velmi výrazný účinek. Zpravidla jsou aplikovány ve formě přídavku do ochranné argonové atmosféry. Nejznámější je použití přídavku kyslíku (případně vzduchu) pro zlepšení účinnosti spalovacího kroku v případě vzorků s vysokým obsahem organické matrice. Hlavní

nevýhodou je zkrácení životnosti atomizátoru a případná tvorba těkavých oxidů analytu (např. TI). Další nevýhodou mohou být změny povrchu atomizátoru a tím např. změna vazby modifikátoru. Velmi účinným modifikátorem je vodík, který výrazně zvyšuje redukční prostředí v atomizátoru a je přímo schopen redukce celé řady termicky stabilních oxidů (výrazný vliv byl popsán např. pro Mo, Pb v ocelích, a pro celou řadu prvků ve wolframových atomizátorech). Druhý efekt vodíku se projeví ve spojení s Pd modifikátorem, kdy snadno dochází k převedení Pd na velmi účinnou redukovanou formu Pd0 (viz. dále) a ve spojení s redukčním působením vodíku je možná např. analýza TI v přítomnosti vysokých obsahů NaCl. Jako plynné modifikátory byly aplikovány také např. freony nebo methan (1% v/v pro refraktorní elementy), ale pouze na úrovni vědeckých prací, bez výraznější odezvy v běžné praxi.

Nejběžnější aplikací modifikátorů jsou kapalné modifikátory přímo přidávané k analyzovanému vzorku, nebo dávkované do atomizátoru před vzorkem, případně až na vysušený vzorek.

Modifikátory mohou být používány také v pevné formě – kovové (Pd, Pt, ...), nebo pokovené platformy, případně jinak upravené platformy nebo atomizátory. Nejrozšířenější je karbidování povrchu termicky stabilními karbidy. Jako nejrozšířenější se používají karbidy W, Zr, La, Ti a jejich použití a příprava se liší aplikace od aplikace. Pevné modifikátory jsou velmi často používány jako tzv. permanentní modifikátory, kdy modifikátor se obnovuje až po větším počtu atomizačních cyklů (často řádově stovky).

Pakliže se zaměříme na stabilizátory matrice – tedy modifikátory jejichž primárním účinkem je stabilizace analytu do vyšších teplot je vhodné zde citovat základní požadavky na modifikátor matrice publikované Schlemmrem a Welzem (4):

: Měla by být možná stabilizace analytu na nejvyšší možnou teplotu. V mnoha případech jsou přítomny vysoké obsahy solí jako např. NaCl, nebo organické matrice a ty musí být pokud možno odstraněny v kroku termické. Velmi často je vyžadována teplota přesahující 1000 °C.

: Modifikátor by měl být schopen stabilizovat co největší počet prvků a pokud možno za podobných podmínek. Potom je jednodušší vývoj metody pro jednotlivé elementy, případně je možné vyvíjet multielementární programy.

: Modifikátor musí být dostupný ve vysoké čistotě, tak aby nedocházelo k příliš vysokému zvyšování hodnot slepých pokusů.

: Modifikátor, který se obvykle používá ve vysokých koncentracích nesmí obsahovat prvek, který má být následně na přístroji analyzován ve stopových množstvích.

: Modifikátor by neměl zkracovat životnost grafitového atomizátoru ani platformy

: Modifikátor by neměl příliš zvyšovat hodnotu nespecifické absorpce (absorpce pozadí).

Přehled běžně používaných stabilizátorů je v následující tabulce 1.

Tabulka 1 Přehled používaných stabilizátorů matrice

Typ interferentu	stabilizátor	dosažená teplota pyrolýzy [°C]	analyt	stabilizátor	dosažená teplota pyrolýzy [°C]
Ag	Pd	950	Mn	Mg(NO ₃) ₂ Pd	1400 1200
Al	Mg(NO ₃) ₂	1 700	Ni	Mg(NO ₃) ₂ Pd	1400 1200
As	Ni Pd	1300-1500 1100	P	La(NO ₃) ₂	1 350
Be	Mg(NO ₃) ₂	1500	Pb	NH ₄ H ₂ PO ₄ Pd	950 1000
Bi	Pd	1 100	Sb	Ni Pd	1000 1400
Cd	Pd NH ₄ H ₂ PO ₄	550 750	Se	Cu/Mg(NO ₃) ₂ Ni	1100 1100
Co	Mg(NO ₃) ₂ Pd	1400 1200	Sn	HNO ₃ +NH ₄ OH Pd	1000 1300
Cr	Mg(NO ₃) ₂ Pd	1650 1300	Te	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ Cu, Pd	900 900, 1300
Cu	Pd	1 100	Tl	H ₂ SO ₄ Pd	750 1000
Fe	Mg(NO ₃) ₂ Pd	1450 1300	Zn	H ₃ PO ₄ , Pd NH ₄ H ₂ PO ₄	900 900
Hg	K ₂ Cr ₂ O ₇ ,Te Pd	250 450			

Uváděné teploty stabilizace nemusí být platné pro všechny typy matrice a je nutné upozornit na to, že nedílnou součástí vývoje metody musí být konstrukce rozkladné a atomizační křivky s modifikátorem a pro reálnou matici vzorku. Velmi často je nutné optimalizovat také množství přidávaného modifikátoru, které je zpravidla odlišné pro různé konstrukce atomizátoru, ale nezřídka i pro různé typy matrice. Důsledkem toho je, že data uváděná v literatuře se mohou významně lišit.

Použití výše uvedených stabilizátorů matrice naráží na některé problémy:

Pd – je velmi často používaným modifikátorem. Základním principem funkce je tvorba tuhých roztoků a intermetalických sloučenin. Pro In, Se, As je stabilizační efekt založen na tvorbě sloučenin typu Pd-M-O. Řada rozdílných údajů pro Pd modifikátor může být vysvětlena tím, že je rozdílné chování a účinnost modifikátoru pro modifikátor aplikovaný ve formě dusičnanu paladnatého a tzv. redukované formy Pd⁰. Účinnější redukovanou formu můžeme získat několika způsoby. Modifikátor může být nadávkován samostatně do atomizátoru a následně zahřát na teplotu 900 – 1000 °C, tento postup ale prodlužuje a komplikuje vlastní analýzu. Další možností je použití vodíku v ochranné atmosféře (10 % v/v), které zajistí přechod na redukovanou formu již za výrazně nižších teplot (400 °C) nebo přídavek kyseliny askorbové, která během svého rozkladu uvolňuje vodík.

Fosfáty – používání fosfátů je velmi oblíbené zejména při stanovení Cd a Pb, často v kombinaci s **Mg(NO₃)₂**. Problémem fosfátů je vznikající plynný PO, který vykazuje velmi komplikované absorpční spektrum s jemnou strukturou. V důsledku toho je možné pozorovat

spektrální interferenci na čáře olova 217.0 nm i při použití Zeemanovské korekce. Obecně použití těchto modifikátorů často způsobuje výrazné zvýšení absorpce pozadí, které ale může být dobře eliminováno moderními korektory s vysokou rychlostí odečtu signálu. Pro stanovení nízkých obsahů Cd v moči je doporučováno nahrazení tohoto modifikátoru kombinací Pd a NH_4NO_3 , které sice vede k nižším charakteristickým hmotnostem (citlivosti), ale v důsledku výrazně nižšího šumu analýzy jsou výsledné DL příznivější.

H_2SO_4 – dnes velmi málo používaný modifikátor, zejména pro výrazné korozivní působení na kovové části spektrometrů.

Ni – tento modifikátor je často používán pro stanovení As, Se. Je nutné ale upozornit, že není vhodný pro všechny typy vzorků, protože např. v případě Se není schopen stabilizovat všechny organické formy Se. Dalším problémem je kontaminace zařízení Ni, který následně není možné stanovovat na stopových hladinách. Z tohoto důvodu je spíše preferováno použití Pd nebo Pd-Mg modifikátoru (viz. dále).

V práci 4 je uvedeno použití tzv. „univerzálního“ **Pd-Mg** modifikátoru ($\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\text{P}$). Tento modifikátor je použitelný na velmi široké spektrum prvků s velmi dobrými výsledky. Tabulka 2 ukazuje stabilizační schopnosti a maximální tolerovatelné množství interferentu NaCl a K_2SO_4 .

Tabulka 2 Stabilizační teploty a maximální tolerovatelná množství interferentu (potlačení signálu menší než 10%) pro Pd-Mg modifikátor.

Analyt	Teplota pyrolýzy (°C)	Teplota atomizace (°C)	Přípustné množství interferentu (μg) [*]	
			NaCl	K_2SO_4
Ag	900	1600	300	100
Al	1700	2350	300	100
As	1400	2200	200	10
Au	1000	1800	10	5
Bi	1200	1900	10	100
Cd	900	1700	5	5
Cu	1100	2300	300	300
Ga	1300	2200	200	10
Ge	1500	2550	100	3
Hg	250	1000	300	50
In	1500	2300	300	50
Mn	1400	2300	200	200
Pb	1200	2000	200	10
Sb	1250	1900	300	10
Se	1200	2100	50	6
Si	1200	2500	200	1
Sn	1200	2400	50	50
Te	1200	2250	200	30
Tl^+	1000	1650	100	10
Zn	1000	1900	100	20

^{*} 10 μl analyzovaného roztoku

⁺ použito Pd redukované vodíkem

Hlavní předností tohoto modifikátoru je vysoký efekt potlačení vlivu matrice a relativně značná univerzálnost použití. Nevýhodou je pak snížení citlivosti pro většinu prvků (s výjimkou Si a Sn) a zvýšení absorpce pozadí. Při srovnání s redukovaným palladiem se dosahuje stejných teplot stabilizace, ale lepšího efektu potlačení vlivu matrice.

Vhodnost příslušného modifikátoru pro daný typ matrice vzorku je vždy nutné ověřit. Obecně je možné doporučit následující postup. Nejprve je vhodné prostudovat dostupnou literaturu a firemní informace a nalézt údaje o použitých modifikátorech pro daný typ matrice (koncentrace modifikátoru, resp. dávkované množství, teplotní program, vliv na testované interferenty, ...). Vybrat nejvhodnější modifikátor, ale lépe více modifikátorů a ověřit rozkladné a atomizační křivky pro reálný vzorek. Na jejich základě určit optimální teplotní program a následně ověřit funkci modifikátoru na referenčních materiálech a technikou přidavků na reálných vzorcích v celém předpokládaném rozsahu koncentrací analytu. Pokud máme informace o variabilitě matrice je vhodné provádět testování na nejméně příznivém vzorku. Na základě získaných informací je možné vybrat nejvhodnější modifikátor. Hlavním kritériem by měla být míra potlačení vlivu interferentu, v případě problémů s citlivostí metody resp. s DL by měly být přednostně testovány DL. V řadě případů je možné s určitým typem modifikátoru dosáhnout lepší citlivosti, ale horších DL, což je způsobeno např. jiným typem interakce analyt-modifikátor a tím zvýšením šumu nízkých signálů..

Použitá literatura:

1. Tsalev D., Slaveykova V., Mandjukov P., Spectrochim. Acta Rew. 1990, 13, 225
2. Tsalev D., Slaveykova V., "Chemical modification in electrothermal atomic absorption spectrometry, in: J. Sneddon, Advances in Atomic Spectroscopy, Volume IV, JAI Press, Greenwich, 1997
3. Welz B., Sperling M., Atomic Absorption Spectrometry, Third Edition, Wiley-VCH 1999
4. Schlemmer G., Welz B., Spectrochim. Acta Part B, 1986, 41, 1157