



Stanovení As, Se a Sb s použitím modifikátoru matrice Pd-hydroxylamin

Nejčastěji používanými modifikátory při stanovení As, Se a Sb bývají nikelnaté soli, paladnaté soli (případně paladium s kyselinou askorbovou) a směsný modifikátor Pd/Mg. Každý z těchto modifikátorů má ale některé negativní vlastnosti.

Nikelnaté soli přinášejí velké problémy s paměťovými efekty. Vzhledem k velmi dobré teplotní stabilitě Ni jsou tyto problémy markantní zejména u podélně uchycených atomizátorů, kdy při dlouhodobém používání Ni modifikátoru dochází již také ke kontaminaci vlastních elektrod a paměťové efekty se projevují i po výměně atomizátoru. Pravidelné používání Ni modifikátoru tedy u těchto typů atomizátorů prakticky znemožňuje současnou analýzu nízkých koncentrací Ni. Ni soli mají navíc velmi špatnou účinnost při potlačení vlivů chloridové matrice.

Rozšířeným modifikátorem je Pd (nejčastěji ve formě dusičnanu paladnatého). Samotné Pd ale v případě Se a někdy i Sb není příliš účinné a musí se používat tzv. redukováná forma Pd*, jejíž termická příprava v atomizátoru ale výrazně prodlužuje čas vlastní analýzy (účinnost je závislá na matici vzorku). Redukční podmínky v atomizátoru se někdy zvyšují přidávkou kyseliny askorbové, ale v řadě případů tento přídatek nevede k pozitivnímu zlepšení citlivosti a lepší eliminaci vlivu matrice vzorku.

Přestože směsný modifikátor Pd/Mg, poskytuje vysoké teploty stabilizace, přináší naopak problémy se stabilitou signálu, rychlejší korozi povrchu atomizátoru a snížení citlivosti analýzy.

Ve starší literatuře byl často také citován modifikátor Pd-hydroxylamin, v praxi se ale příliš neprosadil, přestože poskytuje velmi dobré citlivosti analýzy, vynikající stabilitu signálu, nízké úrovně slepých pokusů a

relativně nízké korozivní působení na povrch atomizátoru. Hlavním důvodem je velmi nízká stabilita tohoto modifikátoru, pokud se použije Pd modifikátor v prostředí kyseliny dusičné. Naprostá většina komerčně dostupných Pd modifikátorů je ale bohužel dodávána právě v prostředí kyseliny dusičné.

V poslední době jsou ale dostupné také Pd modifikátory dodávané v prostředí kyseliny chlorovodíkové (např. Pd modifikátor firmy SCP Science dodávaný naší firmou), u kterých je naopak stabilita modifikátoru Pd-hydroxylamin vynikající.

Naše firma vypracovala metody používající tento modifikátor při stanovení As, Se a Sb na spektrometrech GBC, a to jak na klasickém podélně uchyceném atomizátoru (GBC Systém 3000), tak i na příčně uchyceném atomizátoru, který používá spektrometr s ultrarychlou Zeemanovou korekcí pozadí GBC Avanta Ultra Z.

Dosažené analytické charakteristiky jsou shrnuty v tabulce 1. Byl použit spektrometr Avanta PM s interním počítačem řízeným zdrojem SuperLamp, SuperLampy firmy Photron, elektrotermická atomizace GBC System 3000 a standardní elektrotermické atomizátory s předinstalovanou platformou (Schunk, Německo). Modifikátor matrice Pd v HCl (SCP Kanada), hydroxylaminhydrochlorid p.a. (Lachema, ČR).

Z prezentovaných dat jednoznačně vyplývá, že se dosahuje lepší nebo srovnatelné citlivosti analýzy než u všech ostatních tradičně používaných modifikátorů, detekční limity jsou ale vždy lepší, vzhledem k nízké úrovni a malé variabilitě slepého pokusu. Navíc se dosahuje velmi dobré stability výsledků ve srovnání s Pd/Mg modifikátorem a lepší životnosti atomizátorů. Nezanedbatelná je i ekonomická úspora, neboť účinná koncentrace Pd je 10x menší

než v případě tradičních Pd modifikátorů (koncentrace pouze 0.1 g.l⁻¹ Pd).

Tabulka 1 Analytické charakteristiky

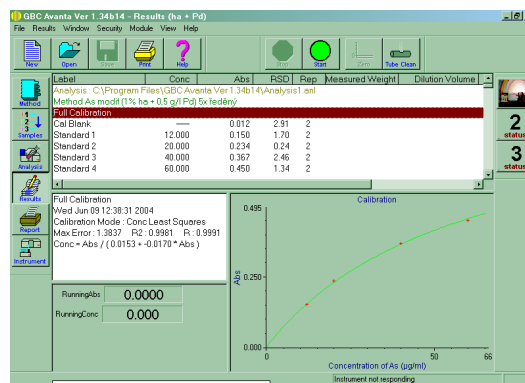
Parametr	As	Se	Sb
Teplota termické úpravy [°C]	1100	1000	900
Atomizační teplota [°C]	2300	2350	2500
Charakteristická hmotnost (výška píku) [pg]	5.3	6,1	9
Charakteristická hmotnost (plocha píku) [pg]	15	17.2	25
DL pro 20 ul vzorku [μg.l ⁻¹]	0.07	0.11	0.13*

*Zdvojené dávkování, 2x20μl vzorku

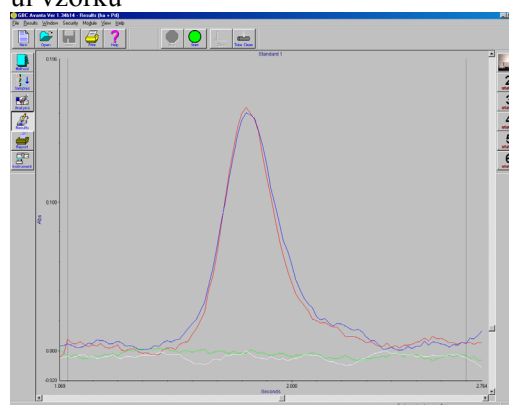
Dosažené analytické charakteristiky splňují požadavky normy na pitnou vodu a zároveň jsou zcela srovnatelné s parametry dosahovanými při použití hydridové techniky. Tuto metodu je tak možné použít jako plnohodnotnou náhradu často doporučované techniky s generováním hydridů, analýza je ale jednodušší a pro menší série vzorků i ekonomicky výhodnější.

Uživatelé přístrojů GBC naleznou kompletní SOP metody a soubor metody pro software Avanta v. 1.33 a vyšší v Metodické poradně na našich stránkách. Pokud používáte starší verzi software, můžete si od nás vyžádat zdarma stažení software verze 1.33 nebo si musíte metodu s použitím SOP sami do vaší starší verze přepsat. *Pozor metodická poradna je dostupná pouze pro registrované uživatele přístrojů dodaných naší firmou.* Pokud jste se tedy ještě nezaregistrovali, můžete to jednoduše udělat tak, že vstoupíte do „Metodické poradny“ na našich stránkách www.rmi.cz a pokusíte se o stažení nebo otevření některého ze souborů. Budete vyzváni k vyplnění registračního formuláře a následně Vám bude zasláno heslo, které Vám umožní plné využití „Metodické poradny“.

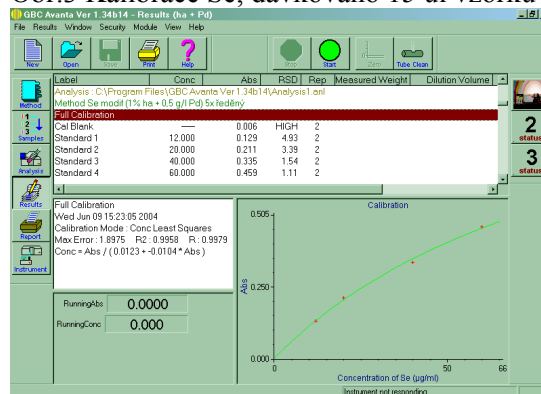
Obr. 1 Kalibrace As, dávkováno 15 ul vzorku



Obr.2 Pik standardu 20 ug/l As, dávkováno 15 ul vzorku



Obr.3 Kalibrace Se, dávkováno 15 ul vzorku



Obr.4 Kalibrace Sb, dávkováno 2x15 ul vzorku

