

Stanovení stopových obsahů As, Sb, Sn, Pb a Cd v ocelích metodou ETA AAS s rychlou Zeemanovou korekcí

Tomáš Černohorský, Petra Šindelářová, Richard Kosák*

Laboratoř atomové spektroskopie, Ústav ochrany životního prostředí, Univerzita Pardubice, Čs. legií 565, 532 10 Pardubice

* RMI, s.r.o., Pernštýnská 116, 533 41 Lázně Bohdaneč

Summary

A method for quantifying $\mu\text{g/g}$ (ppm) levels of As, Sb, Sn, Pb a Cd in low alloy steels and vacuum cast by ETA AAS has been developed. In the work fast transversally heated graphite atomizer and spectrometer with fast longitudinal Zeeman effect background correction and variable magnet field strength was used. The samples were dissolved with aqua regia and diluted to final concentration of sample 1 g.l^{-1} . All standards were matrix matched by pure Fe (1 g.l^{-1}) and aqua regia. The different types of modifiers were tested and working conditions of analysis were optimized, including magnetic field strength. The accuracy of method was tested using analysis of reference materials of low alloy steels. Method can directly analyze all elements using calibration curve and both peak height or peak area mode. It means that high speed heating of transversally heated atomizer, fast Zeeman background correction, matrix matching and optimized conditions are able to remove negative effects of low alloy steel matrix. The precision of method varies from 2 – 5 % in dependence on element and type of steel. The detection limits were $0.61 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Sb), $0.25 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Pb), $0.35 \mu\text{g.g}^{-1}$ (As), $0.88 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Sn) and $0.01 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Cd).

1. Úvod

Stanovení prvků jako je Sb, Sn, As a Pb na nízkých koncentračních úrovních hraje významnou roli při výrobě ocelí, u kterých jsou kladeny vysoké nároky na mechanické vlastnosti produktu, případně u ocelí určených pro vysokoteplotní a vakuové aplikace. Tyto prvky (někdy nazývané také jako „migrující“ prvky) se hromadí na rozhraní zrn a mohou výrazně ovlivnit mechanické vlastnosti ocelí již ve velmi nízkých koncentracích¹⁻³. Uvádí se, že koncentrace Sb a Pb vyšší jak $20 \mu\text{g.g}^{-1}$ již mohou u některých materiálů znemožnit válcování za studena^{1,4}. Některé práce poukazují na prokazatelný vliv těchto prvků v případě kriticky namáhaných materiálů již od koncentrací $2 \mu\text{g.g}^{-1}$ ⁵. Analýzy nízkých koncentrací As a Cd jsou vyžadovány také z důvodu jejich možného toxického působení.

Požadavkem praxe je analytická metoda, která by v denním rutinním provozu umožňovala spolehlivé stanovení As, Sb, Sn a Pb alespoň od koncentrací $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ a v případě Cd od $0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$. Přestože jsou teoreticky dostupné metody umožňující provedení této analýzy přímo z pevného vzorku, v praxi se zatím neprosadily. Jedná se zejména o instrumentální neutronovou aktivační analýzu (INNA)^{6,7}, kde se musí vzorky aktivovat v reaktoru a hmotnostní spektrometrii s jiskrovým buzením, která ale naráží na řadu matričních efektů. Velmi perspektivní je použití hmotnostní spektrometrie s buzením v doutnavém výboji⁸ a laserové ablace s oTOF-ICP-MS spektrometrem. Obě metody poskytují vynikající detekční limity a přímou analýzu více jak 40 prvků, jejich většímu rozšíření zatím brání zejména vyšší cena zařízení.

Ostatní metody použitelné pro analýzu nízkých koncentrací migrujících prvků vyžadují převedení vzorku do roztoku. Nejčastěji jsou používány směsi kyselin HCl/HNO₃, HCl/HNO₃/HF případně HNO₃/HF, vzorky jsou rozpouštěny ve formě pilin nebo špon za

tepla, případně za zvýšeného tlaku (klasické i mikrovlnné mineralizátory). U některých speciálních materiálů se používají i přídavky H_3PO_4 a komplexačních činidel. Peroxidové tavení je v případě analýzy migrujících prvků nevhodné v důsledku problémů se slepými pokusy.

Následnou analytickou technikou může být AAS nebo ICP-OES. Výborné detekční limity poskytuje technika ICP-MS, ta je ale v případě ocelí zatížena řadou interferencí (například interference iontu $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$, který má stejnou hmotnost jako jediný isotop arzenu $^{75}\text{As}^+$, podobná situace je i v případě Se)⁹. ICP OES zpravidla neposkytuje dostatečné DL bez předchozí separace matrice^{10, 11}. Nejpoužívanější metodou je AAS. Zde je možné použít následující postupy.

AAS s generováním hydridů (HG AAS). Tato technika je v případě ocelí používána zejména pro stanovení As^{12-14} , $\text{Bi}^{12,14, 15}$, Pb^{12} , $\text{Sb}^{12,13}$, Se^{12} , Sn^{12} , a Te^{12} . V praxi se ale často naráží na nutnost maskování matrice vzorku a problémy s interferenty jako je Ni.

Kombinace separační (prekoncentrační) techniky ve spojení s plamenovou AAS. Cílem těchto postupů je nejen eliminovat matici ocele, která se chová jako významný interferent i v případě plamenové AAS¹⁰, ale zároveň také provést nakoncentrování analyzovaných prvků tak, aby DL byly dostačující pro stanovení. Používají se jak l-l extrakce^{10, 19-21} tak i záchyt na selektivních iontoměničích^{22,23}. V případě manuálních extrakcí bývají metody velmi komplikované, často se používá postup extrakce-reextrakce a tyto metody tak nejsou vhodné pro denní rutinní praxi. Výhodnější jsou automatizované techniky využívající on-line uspořádání a záchyt na kolonách²³, kdy se pracuje s automatizovaným uzavřeným systémem a minimálním rizikem kontaminací. Tyto metody jsou používány pro Pb, Bi, Cd, Sn, Sb, As a Cd. V případě ON-LINE systému se pak dosahuje i vynikajících DL (analýza Pb na úrovni $0.2 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Použití AAS s elektrotermickou atomizací (ETA AAS). Tato technika poskytuje dostatečnou citlivost a je rutinně použitelná v běžné provozní laboratoři. Problémem je, že v případě ETA AAS byla popsána celá řada jak spektrálních²⁴, tak nespektrálních interferencí pocházejících z matrice ocelí (zejména Fe)^{3,10, 22, 24-27}. Spektrální interference jsou dvojího druhu. Spektrální interference způsobené blízkostí interferující čáry - tyto interference jsou v AAS, na rozdíl od ICP OES, málo četné. V případě analýzy ocelí se jedná zejména o interferenci Se/Fe, As/Fe, As/Al a nedefinovanou, ale známou interferenci na čáře Pb 217.0 nm. V případě As a Se je nutné řešit interferenci Fe použitím Zeemanovy korekce pozadí, interference As/Al se řeší buď Zeemanovou korekcí, nebo přechodem na čáru 188.8 nm (umožňují pouze některé spektrometry) a u olova se použije druhá citlivá čára 283.0 nm. Druhým typem jsou spektrální interference způsobené strukturovaným pozadím. Tyto interference se mohou vyskytovat v případě lučavkových roztoků a velmi často se vyskytují v případech, kdy je nutné vzorek stabilizovat přídavkem kyseliny fosforečné nebo použít fosfátové modifikátory matrice. Pro eliminaci těchto interferencí je opět nutný spektrometr se Zeemanovou korekcí pozadí.

Větším problémem jsou nespektrální interference způsobené matričními prvky ocelí. Starší práce sice popisují bezproblémovou aplikaci ETA AAS při analýze Pb, Sb, As, Sn v ocelích^{4, 26, 29-32}, a to často i bez použití jakékoliv korekce pozadí. Z pozdějších poznatků ale jasně vyplývá, že tato technika přináší řadu problémů, zejména při požadavku na rutinní dlouhodobý provoz. Některé matriční prvky mohou způsobovat výraznou depresi signálu (Fe, Ni, Cr, V, Mo), zejména u podélně uchycených atomizátorů, kde dochází k hromadění termicky stabilních prvků (Mo, V, Ni) v chladných částech atomizátoru. V práci (22) se uvádí, že již obsah 100 mg.l^{-1} Fe způsobuje depresi signálu Cd a Pb až o 20 %. U příčně uchycených atomizátorů je problém s depozicí z velké části eliminován a vliv interferencí

vzorku je pak takřka konstantní pro velký počet atomizačních cyklů. Nezanedbatelné je i korozivní působení Fe na povrch grafitových atomizátorů, snižující jejich životnost²⁸. Dalším problémem jsou interference způsobené vysokým obsahem chloridů (jedná se o lučavkový rozklad), které se masivně projevují právě u prvků jako je Sn, Sb, Se, Cd a Pb. Pro jejich eliminaci je nutné správně optimalizovat analytickou metodu (vhodné modifikátory matrice a teplotní program), použít Zeemanovu korekci pozadí s vysokou rychlostí odečtu signálu a docílit co nejlepší izotermičnost atomizačního procesu.

Eliminování nespektrálních interferencí v případě analýzy ocelí technikou ETA AAS je značným problémem, jehož řešení je z velké části závislé na možnostech použitého zařízení. Objevují se proto také práce, které používají separaci matrice. Je popsána jak kombinace s l-l extrakcí^{10,33}, tak se záchytem na ionexu²², spolusrážení s Pd²⁷ a nejnověji komplexace s následným záchytem na aktivním uhlí^{34,35}. Tyto techniky většinou dosahují také extrémně nízkých DL a jsou tak vhodné i pro analýzu velmi čistého železa (5N).

Ve starších pracích se také objevují techniky přímé analýzy pevných vzorků technikou ETA AAS, v reálné praxi ale narážejí na problémy s homogenitou vzorku a nutností kalibrovat na pevné standardy³⁶⁻³⁸.

Ukazuje se, že v poslední době je publikováno naprosté minimum relevantních prací věnovaných analýze migrujících prvků technikou ETA AAS bez separace matrice. V práci (15) je popsáno stanovení Pb s využitím Zeemanovy korekce. Vzorek je rozpouštěn ve směsi kyseliny dusičné a chlorovodíkové, finální navážka vzorku v analyzovaném roztoku je kolem 1 g.l⁻¹. Pro analýzu nebyl používán žádný modifikátor. Stanovení As, Se, Pb, Cd, Sb, Bi a Ag je věnována práce (39). Opět je použita Zeemanova korekce a grafitový atomizátor s „forked“ platformou pro snížení vlivu matrice, vzorek je také rozpouštěn ve směsi kyseliny dusičné a chlorovodíkové, pouze použité navážky vzorku v analyzovaném roztoku jsou výrazně vyšší (1 % m/v). To vede k výrazným vlivům matrice a nutnosti redukce dávkovaného objemu vzorku na objem pouze 3 – 5 µl. Pro stanovení As, Se a Sb byl použit modifikátor Mg(NO₃)₂ v koncentraci 1 % (m/V), pro Cd a Pb pak 1 % kyselina fosforečná. Použité objemy modifikátoru byly relativně vysoké (4 – 8 µl) vzhledem k dávkovanému objemu vzorku a koncentraci modifikátoru. Absorbance všech prvků s výjimkou Se byla vyhodnocována z plochy píku. Díky velmi silným depresivním interferencím matrice byla k vyhodnocení koncentrace vždy použita metoda standardního přídatku. Odhadnuté hodnoty DL byly pro As, Sb, Sn a Pb pod 0.5 ppm v pevném vzorku. Kvalitně je zpracována práce (40), která opět používá Zeemanovu korekci a atomizátor s Lvovovou platformou. K rozkladu vzorků byla použita pouze směs HNO₃/HF, čímž jsou pravděpodobně vyloučeny některé interference matrice způsobené chloridy. Byly analyzovány Bi, Pb, Se, Te a Tl, pro každý prvek jsou zpracovány rozkladné křivky a test vhodného modifikátoru. Bi, Se, Te a Tl byly analyzovány s Pd/Mg(NO₃)₂ modifikátorem, Pb pak s modifikátorem PO₄/Mg(NO₃)₂. U všech prvků byl zaznamenán vliv matrice vzorku, proto byly koncentrace opět vyhodnoceny metodou standardních přídatků. Poslední práce⁴¹ je věnována stanovení Sn a Sb v ocelích. I v tomto případě byl použit spektrometr se Zeemanovou korekcí, vzorky byly rozpouštěny v kyselině dusičné a kyselině chlorovodíkové a následně ředěny na výslednou koncentraci vzorku 1 g.l⁻¹. Jako modifikátory byly použity 0.1% Mg(NO₃)₂ pro cín a 0.1% Ni pro antimon. V práci byl také sledován vliv matrice při analýze referenčního materiálu nízkolegované oceli a byla prokázána možnost použití kalibrace, při praktických analýzách ale byla dána přednost metodě standardního přídatku.

2. Požadavky na rutinně použitelnou metodu stanovení As, Sn, Sb, Pb a Cd technikou ETA AAS

1. Maximální eliminace vlivů matrice – možnost rutinního použití metody kalibrační křivky.
2. Dlouhodobá stabilita metody a přijatelná životnost atomizátorů
3. Možnost analýzy všech prvků z jednoho atomizátoru.

Řešení:

1. Spektrometr s rychlou podélnou (longitudinální) Zeemanovou korekcí. Zeemanova korekce eliminuje spektrální interference způsobené matricí vzorku. Podélná korekce má menší výskyt interferencí (π komponenta je neviditelná) a vysoká rychlost snímání umožňuje spolehlivou korekci i v kombinaci s rychlým ohřevem atomizátoru.
2. Elektrotermická atomizace s příčně uchyceným atomizátorem a vysokou rychlostí ohřevu zajišťuje maximální izotermičnost atomizačního děje (eliminuje řadu interferencí v plynné fázi). Vysoká rychlost ohřevu a homogenní prostorové teplotní rozložení zároveň minimalizuje depresivní účinky matrice oceli způsobené interakcemi s povrchem atomizátoru a hromaděním matrice vzorku.
3. Správná volba modifikátoru matrice a jeho koncentrace. Hlavním kritériem je potlačení vlivu matrice při zachování maximální citlivosti stanovení, zároveň je ale vhodné zvolit takový modifikátor, který se v atomizátoru nehromadí (neinterkaluje mezi vrstvy pyrolytického grafitu) a minimalizovat použitou koncentraci. Volba jednotlivých modifikátorů musí zároveň respektovat to, aby použití jednoho modifikátoru v příslušné koncentraci neovlivňovalo analýzu dalších prvků (aby nebylo nutné používat samostatné atomizátory pro určité prvky).
4. Kvalitní optimalizace parametrů analýzy, včetně optimalizace síly magnetického pole v závislosti na použitém typu modifikátoru.

3. Použité zařízení a chemikalie

V práci byl použit AA Spektrometr GBC Avanta Ultra Z (GBC, Austrálie) s ultrarychlou podélnou Zeemanovou korekcí pozadí (200 měření za 1 s, prodleva mezi pulzy 1 ms, obdélníková modulace magnetického pole), s programově řízenou silou magnetického pole (0.6 – 1.1 T) a příčně vyhřívaným atomizátorem s vysokou rychlostí ohřevu. Byly použity standardní pyrolytické potažené kyvety s prodlouženou životností. As, Sb a Pb byly analyzovány se superlampou, pro Sn a Cd byla použita standardní výbojka s dutou katodou (všechny Photron, Austrálie). Ultračistá voda (18.2 M Ω) byla připravena v zařízení Ultra Clear (SG, Německo).

Veškeré kalibrační roztoky a modelové vzorky byly připraveny ze standardů firmy SCP (Kanada), použité modifikátory byly od firmy CPI (USA) s výjimkou Li, kde byl použit standard 1 g.l⁻¹ (Analytika, Česká republika) a kyseliny askorbové (p.a., Lachema). Fe použité pro modelování matrice bylo čistoty 99.99% (Merck, Německo). Pracovní standardy a slepé pokusy byly připraveny tak, aby ve výsledném objemu obsahovaly vždy 1 g.l⁻¹ Fe a 2 % lučavky královské.

Pro kontrolu vlivu interferenčních vlivů a správnosti metody byly použity referenční materiály SE23-12 (Dillinger Hutte Laboratory), NCS HC 21201 a NCS HC 93201 (China Analysis Center for Iron and Steel) ZRM Nr. 23/6 (Landesmaterialprufmat Sachsen). Koncentrace interferujících prvků v procentech (s výjimkou Fe) se pohybovaly v následujících mezích: Cr (1.938 – 0.77), Ni (1.171 – 0.040), Mo (0.424 – 0.06) a V (0.14 – 0.121).

4. Příprava vzorků pro analýzu

1g vzorku ve formě špon nebo třísek byl rozpuštěn za tepla v lučavce královské. Po rozpuštění vzorku byl roztok přefiltrován filtrem s modrou páskou a doplněn na 100 ml. Vzhledem k tomu, že 1 % roztoky ocelí s 20 % lučavky královské nejsou vhodné pro rutinní analýzu metodou ETA AAS (dochází k hromadění těžce těkavých kovů, rychlejší degradaci povrchu atomizátoru a velkým interferenčním vlivům) byly vzorky před vlastní analýzou dále desetkrát ředěny. U takto ředěných vzorků bylo dosaženo velmi dobré životnosti grafitových atomizátorů a stability výsledků (typická životnost je 1500 atomizačních cyklů).

5. Experimentální podmínky

Experimentální podmínky byly optimalizovány na reálném vzorku nízkolegované oceli (prvotní optimalizace) a na referenčních materiálech (finální optimalizace). Pro všechny testované typy modifikátorů byly optimalizovány teplotní programy (rozkladné a atomizační křivky), koncentrace modifikátorů a síla magnetického pole. Pro jednotlivé prvky byly testovány následující modifikátory:

Pb: Pd/Mg(NO₃)₂, Pd/Mg(NO₃)₂/Li, NH₄H₂PO₄

Cd: Pd, Pd*, Pd/Mg(NO₃)₂, NH₄H₂PO₄, Pd/Mg(NO₃)₂/Li

Sb: Pd*, Pd/Mg(NO₃)₂, Pd/Mg(NO₃)₂/Li, Pd/Mg(NO₃)₂/Li/kys. askorbová, Ni

As: Pd*, Pd/Mg(NO₃)₂, Pd/Mg(NO₃)₂/Li, Pd/Mg(NO₃)₂/Li/kys. askorbová,

Rh/kys. askorbová, Pd/kys. askorbová, kys. vinná, kys. askorbová, kys. citronová, V, Ni.

Sn: Pd/Mg(NO₃)₂, Mg(NO₃)₂, Pd/Mg(NO₃)₂/Li, Pd/Mg(NO₃)₂/Li/kys. askorbová

U směsných modifikátorů, které se projeví jako perspektivní, byly dále optimalizovány poměry jednotlivých složek a výsledná koncentrace modifikátoru. Jako hlavní kritérium pro volbu vhodného modifikátoru byl zvolen stupeň účinnosti při eliminaci vlivů matrice, sekundárními parametry byly maximální citlivost analýzy a velikost a průběh absorpce pozadí.

Jako optimální byly zvoleny následující modifikátory:

4 % NH₄H₂PO₄ (Pb), 0.02 g.l⁻¹ Pd v 5 % kys. askorbové (As), 0.125 g.l⁻¹ Pd + 0.25 g.l⁻¹ Mg(NO₃)₂ + 0.5 g.l⁻¹ Li (Cd), 0.04 g.l⁻¹ Pd + 0.25 g.l⁻¹ Mg(NO₃)₂ + 1 g.l⁻¹ Li (Sb), 0.02 g.l⁻¹ Pd + 0.125 g.l⁻¹ Mg(NO₃)₂ + 1 g.l⁻¹ Li v 5 % kys. askorbové (Sn).

Z navržených modifikátorů je patrné, že fungují i při relativně velmi nízkých koncentracích kritických prvků (Pd, Mg), takže nedochází k jejich významnému depozitu v povrchu atomizátoru ani k výraznému ataku zkracujícímu životnost atomizátoru. Při výše navrženém systému je možné přecházet z analýzy jednoho prvku na druhý bez nutnosti čištění atomizátoru či případné selekce jednotlivých atomizátorů podle použitých typů modifikátorů.

Z optimálních dob zdržení atomizační teploty a tvaru píků vyplývá, že dochází k podstatně menším interakcím mezi povrchem atomizátoru a analytem než je uváděno například v některých pracích^{39,40}, to je s největší pravděpodobností způsobeno vyšší rychlostí ohřevu a dobrou prostorovou izotermičností použitého atomizátoru.

Optimální nalezené parametry analýzy pro jednotlivé prvky jsou shrnuty v následující tabulce:

Parametr	As	Cd	Pb	Sb	Sn
Vlnová délka (nm)	193.4	228.0	283.3	217.4	235.5
Žhavení lampy (mA)	20/18*	4	8/12*	17/20*	8
Šířka spektrálního intervalu (nm)	1.0	0.5	0.5	0.2	0.5
Objem vzorku (μl)	24	20	20	20	20
Objem modifikátoru (μl)	4	2	2	4	4
Teplota termické úpravy (°C)	1100	700	1200	950	1000
Teplota atomizace (°C)	2500	2300	2400	2500	2500
Doba držení atomizační tepl. (s)	0.6	0.3	0.2	0.8	0.4
Teplota čištění (°C)	2500	2500	2500	2500	2500
Síla magnetického pole (T)	1.0	0.9	0.8	0.8	0.9

* hodnota žhavení emitoru elektronů superlampy (mA)

5. Výsledky a diskuse

Nejprve byly testovány analytické charakteristiky optimalizovaných metod – detekční limit (DL) a charakteristická koncentrace. DL byl určen jako trojnásobek směrodatné odchylky modelového vzorku s koncentrací blízkou DL. Je nutné si uvědomit, že jak DL, tak i charakteristické koncentrace jsou významně ovlivněny přítomností železné matrice.

Parametr	As	Cd	Pb	Sb	Sn
Charakteristická koncentrace m_H (pg)	11.4	0.4	8.2	10.7	12
DL_H (pg)	8.6	0.2	4.9	12.2	17.5
DL při dávkovaném objemu vzorku ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)	0.36	0.01	0.25	0.61	0.88
DL v pevném vzorku ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0.36	0.01	0.25	0.61	0.88

Následně byla ověřována správnost metody při analýze referenčních materiálů, a to jak při použití metody kalibrační křivky, tak i metodou standardních přídavek. V případě použití kalibrační křivky bylo použito vyhodnocení absorpance jak z výšky píku, tak i z plochy píku. Případná shoda výsledků z obou režimů vyhodnocení absorpance totiž poukazuje na možné dosažení izotermických podmínek atomizace a eliminaci interferencí v kondenzované fázi. U metody standardního přídávku bylo použito pouze vyhodnocení z výšky píku. Nalezené hodnoty jsou průměrem ze čtyř měření, kdy se vždy jedná o dvě měření ze dvou paralelních rozkladů vzorku. Přesnost metody při použití metody kalibrační křivky a vyhodnocení podle výšky píku se pohybovala od 2 do 5 % v závislosti na prvku a typu analyzovaného materiálu. Výsledky pro jednotlivé referenční materiály jsou shrnuty v následujících tabulkách.

RM SE 23-12

	Certifikovaná hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Nalezená hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
		Výška píku	Plocha píku	Stand. přídavek
As	36	35.4	36.6	36.7
Pb	2	1.89	1.81	1.85
Sb	5	4.9	4.9	4.8

RM NCS HC 21201

	Certifikovaná hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Nalezená hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
		Výška píku	Plocha píku	Stand. přídavek
As	230* ± 10	227	225	235
Sn	273* ± 15	270	268	272
Sb	25 ± 1	24.1	23.9	23.8

* Měřeno po ředění 10x matricí 1g.l^{-1} Fe

RM NCS HC 93201

	Certifikovaná hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Nalezená hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
		Výška píku	Plocha píku	Stand. přídavek
As	37 ± 3	36.3	36.4	38.0
Sn	42 ± 4	39.6	38.1	40.2
Sb	11 ± 2	11.2	11.0	12.2

RM ZRM Nr.23/6

	Certifikovaná hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Nalezená hodnota ($\mu\text{g.g}^{-1}$)		
		Výška píku	Plocha píku	Stand. přídavek
As	540*	549	540	529
Pb	24	24.8	23.1	23.2
Sn	780*	782	791	Neměřeno
Sb	36	36.6	36.2	36.2

* Měřeno po ředění 10x matricí 1g.l^{-1} Fe

Protože žádný z RM neměl certifikovaný obsah Cd, byl vliv matrice otestován metodou návratnosti přídavku ke standardu SE 23-12, který neměl měřitelný obsah Cd. Průměrná návratnost ze šesti opakovaných měření byla $101 \pm 3 \%$.

6. Závěr

Navržené metody stanovení As, Sn, Sb, Pb a Cd v nízkolegovaných ocelích a vakuových odlitcích splňují požadavky současné praxe jak dosahovanými detekčními limity, tak požadavkem na jednoduchost a stabilitu metody. Modelováním matrice a optimalizací metod se podařilo eliminovat vliv matrice, takže je rutinně použitelná metoda kalibrační křivky, zároveň bylo dosaženo velmi dobré životnosti atomizátorů.

7. Literatura:

1. F.W. Buolger et.al.: Metals Engineering Quarterly 12, 17-22 (1972)
2. C.A. Fisher, Wire World Intenational 16, 245 (1974)
3. A. Osojnick, et.al.: J de Physique iV, 5, C7-189 (1995)
4. W. Frech: Talanta 21,565-583 (1974)
5. B. Welz, M. Melcher: Spectrochim. Acat Part B, 36, 439 (1981)
6. V. Krivan: Analytiker Taschenbuch, Band 5. Springer, Berlin Heidelberg New York (1985)
7. Y. Okada, S. Hirai: Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 89, 900 (2003)
8. S.Itoh et.al.: Tetsu to Hagane-Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, 89, 962 (2003)
9. A.G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla: Applied Spectroscopy 53, 974 (1999)
10. J-S. Chen, H. Berndt, G. Tölg: Fresenius J. Anal. Chem. 344, 526 (1992)
11. T. Drglin: Materiali in Technologije 36, 325 (2002)
12. H.D. Fleming, R.G.Ide: Anal. Chim. Acta 83, 67 (1976)
13. K. Tsujii, K. Kuga: Anal. Chim. Acta 97, 51 (1978)
14. A. Osojik, T.Drglin: Vacuum 43, 717 (1992)
15. B. Vanloo, R. Dams, J. Hoste: Anal. Chim. Acta 151, 391 (1983)
16. Z. Li et.al.: Spectrochim. Acta 47B, 701 (1992)
17. S. McIntosh et.al.: Spectrochim. Acta 47B, 897 (1992)
18. H.O.Haug, L.Yiping: Spectrochim. Acta 50B, 1311 (1995)
19. M.Damiani, M.G.Tamba, M.Catano: Talanta 21, 601 (1973)
20. E.M. Donaldson: Talanta 27, 499 (1980)
21. K.Venkaji, P.P.Naidu, T.J.P.Rao: Talanta 41, 1281 (1994)
22. S. Takahoglu, S.Kartal, L.Elci: Mikrochim. Acta 127, 281 (1997)
23. T.Seki, et.al.: Analytical Sciences 16, 513 (2000)
24. H.Yamada et.al.: Analytical Letters, A11, 855 (1978)
25. W.Frech, A.Cedergren: Anal. Chim.Acta 82, 83 (1976)
26. W.B.Barnett, E.A.McLaughlin Jr.: Anal. Chim.Acta 80, 285 (1975)
27. T. Ashino, K.Takada: J. of Anal. At. Spectrometry 11, 577 (1996)
28. H.M.Ortner et.al.: Fresenius Z. Anal. Chem. 323, 681 (1986)
29. D.B.Ratcliffe, C.S.Byford, P.B.Osman: Anal.Chim. Acta. 75, 457 (1975)
30. W.Frech: Anal.Chim. Acta. 77, 43 (1975)
31. W.Frech, G.Lundgren, S-E.Lunner: Atomic Absorption Newsletter 15, 57 (1976)
32. M.G. Del Monte Tamba, N.Luperi: Analyst 102, 489 (1977)
33. M.Kanke et.al.: Anal.Chim. Acta 247, 13 (1991)
34. M.B.O.Giacomelli, J.B.B. da Silva, A.J.Curtius: Mikrochim. Acta 132, 25 (1999)
35. M.B.O.Giacomelli, E.M.Ganzarolli, A.J.Curtius: Spectrochim. Acta 55B, 525 (2000)
36. K.Takada, K.Hirokawa: Talanta 29, 849 (1982)
37. R.Irwin et.al.: Spectrochim. Acta 45B, 903 (1990)
38. K.Hirokawa, K.Yasuda, K. Takada: Analytical Sciences 8, 411 (1992)
39. L.M. Beach: aplikační list firmy Varian AA-102 (1990)
40. M.S. Reichardt: Atomic Spectroscopy 13, 178 (1992)
41. I. Loskotová: „Stanovení stopových koncentrací Sn a Sb v ocelích metodou GF AAS“
koneference Hutní analytika 99, sborník str. 80, ISBN 80-902432-7-4