

Problemy analityczne oznaczania złożonych próbek metodą AAS z atomizacją w piecu grafitowym

Ewa Bulska*

Zadaniem analizy chemicznej jest rozwój czułych metod analitycznych oraz opracowanie strategii rozwiązywania problemów analitycznych w złożonym materiale badawczym. W wystąpieniu zostaną przedstawione najważniejsze aspekty metody atomowej spektrometrii absorpcyjnej z atomizacją w piecu grafitowym (GF-AAS) w analizie próbek geologicznych i środowiskowych.

Atomowa spektrometria absorpcyjna od wielu lat zajmuje znaczące miejsce w analizie chemicznej związanej z oznaczaniem śladowych ilości pierwiastków. Specyficzność, czułość, względna prostota oraz szybkość prowadzenia pomiarów czynią z niej jedną z najbardziej użytecznych metod analitycznych w oznaczeniach śladowej zawartości metali. Spektrometry absorpcji atomowej z atomizacją w piecu grafitowym umożliwiają szybką i bezpośrednią analizę na poziomie kilku $\mu\text{g}/\text{kg}$ w różnego rodzaju próbkach geologicznych i środowiskowych. Dodatkową zaletą pro-

wadzenia atomizacji w piecu grafitowym jest możliwość prowadzenia oznaczeń w próbkach o niewielkiej (mikroliTRY) objętości. W tab. 1 przedstawiono granice wykrywalno-

Tab. 1. Granice wykrywalności metody GF-AAS dla wybranych metali

Pierwiastek	(I) G.W. [pg]	(II) G.W. [$\mu\text{g}/\text{kg}$]
Ag	0,7	2
Al	3,5	10
As	9,0	20
Be	0,35	1
Cd	0,35	1
Cr	1,0	3
Cu	4	10
Mn	1,5	4
Sb	7	30
Se	9	20

*Wydział Chemii, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,

ści (G.W.) wybranych metali: (I) G.W. [pg], przy założeniu, że do pieca dozowano 20 l roztworu; (II) G.W. [$\mu\text{g}/\text{kg}$], przy założeniu, że 250 mg stałej próbki rozтворono w 10 ml roztworu.

Zwiększając objętość dozowanej do pieca próbki, możliwe jest dalsze obniżenie granicy wykrywalności (tab. 2). Należy jednak pamiętać, że zwiększając objętość dozowanego do pieca roztworu wprowadza się większą ilość składników matrycy, które mogą wpływać zarówno na proces atomizacji, jak i zwiększać sygnał absorpcji niespecyficzej.

Tab. 2. Zależność granicy wykrywalności, zawartości soli oraz czasu pomiaru od objętości dozowanej do pieca próbki

Objętość próbki [μl]	5	10	20	50
G.W. [pg]	G.W. [$\mu\text{g}/\text{l}$]			
1	0,2	0,1	0,05	0,02
Stężenie soli [g/l]	Masa soli [μg]			
25	100	200	400	1000
Czas cyklu pomiarowego [s]	50	75	100	200

Istotnym elementem procedury analitycznej w przypadku złożonych próbek naturalnych jest stosowanie rozbudowanego programu temperaturowego oraz dodatku substancji modyfikujących (*Chemical modifier*) skład próbki. Rolą modyfikatorów chemicznych jest: (i) rozdzielanie parowania analitu i składników matrycy; (ii) zmniejszenie sygnału absorpcyjnego niespecyficznego (tła); (iii) kontrola reakcji zachodzących w fazie gazowej.

Modyfikacja składu próbki polega na dodatku nadmiaru odpowiedniej substancji chemicznej, tak aby było możliwe rozdzielanie parowania analitu do składników matrycy. Zakwaszenie roztworu kwasem azotowym o stężeniu 5–10% lub dodatek NH_4NO_3 pozwala na usunięcie obecnych w próbce chlorków, a tym samym obniżenie tła związanego z absorbancją cząsteczkową parujących na etapie atomizacji soli. Poza modyfikacją składu roztworu, skuteczna jest również modyfikacja fazy gazowej. Dodatek powietrza w czasie etapu rozkładu termicznego umożliwia efektywne spalanie matrycy organicznej oraz zapobiega osadzeniu się sadzy na powierzchni rurki grafitowej. W przypadku obecności soli chlorkowych poleca się również 5% dodatek H_2 do gazu obojętnego. Obecny wodór wiąże nadmiar chloru i zapobiega tworzeniu się trudno dysocjujących chlorków oznaczanego metalu.

Zastosowanie metali szlachetnych, a szczególnie Pd pozwala na opóźnienie parowania wielu pierwiastków oznaczanych w piecu grafitowym (np. Se, Cd, Pb, Sb, As). Dzięki temu możliwe jest znaczne podwyższenie maksymalnej temperatury rozkładu termicznego, co umożliwia usunięcie wielu składników matrycy przed etapem atomizacji. Zwiększenie temperatury rozkładu termicznego umożliwia rozbudowanie programu temperaturowego, tak aby uzyskać możliwie pełny rozkład składników matrycy. Na etapie rozkładu termicznego poleca się stosowanie kilku kroków pozwalających na stopniowy rozkład próbki w kontrolowanej temperaturze i w obecności odpowiedniego modyfikatora. Należy podkreślić, że również próbki stałe, które mogą być przeprowadzone w postaci pyłu, mogą być łatwo dozowane w postaci zawiesiny i bezpośrednio analizowane.

Możliwośći współczesnych przyrządów pomiarowych sterowanych z poziomu komputera umożliwiają zatrzymy-

wanie i powtarzanie dowolnych etapów programu. Dodatek odpowiedniego modyfikatora na danym etapie cyklu temperaturowego pozwala na kontrolę przebiegu reakcji rozkładu czy mineralizacji. Istotną zaletą takiej strategii postępowania dla złożonych próbek jest stosowanie niewielkich ilości odczynników o wysokiej czystości, co z jednej strony pozwala na znaczne obniżenie efektów kontaminacji, z drugiej również pozwala na obniżenie kosztów analizy. W tab. 3 przedstawiono wybrane modyfikatory stosowane przy różnym składzie próbek.

Tab. 3. Wybrane modyfikatory stosowane do usuwania nadmiaru matrycy

Składnik matrycy	Modyfikator	Działanie
NaCl	NH_4NO_3	tworzenie lotnego NH_4Cl , obniżenie sygnału tła
Woda morską	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ HNO_3	większa lotność składników matrycy; obniżenie sygnału tła
Substancje organiczne	Triton X-100 0,2% HNO_3 dodatek powietrza	poprawia precyzję dozowania roztworu; przyspiesza spalanie substancji organicznych

W wystąpieniu zostaną omówione najważniejsze aspekty strategii postępowania przy bezpośredniej analizie próbek o złożonej matrycy. Zagadnienia zostaną zilustrowane przykładami, między innymi oznaczanie rtęci w ekstraktach glebowych, glinu w wodach naturalnych, krzemu w wodzie morskiej oraz oznaczanie różnych metali w próbkach wprowadzanych w postaci zawiesiny.

Celem badań w analizie środowiskowej, w odniesieniu do metali, jest nie tylko oznaczenie ich całkowitej zawartości, lecz również zidentyfikowanie form występujących w próbkach naturalnych. Poznanie form, w jakich dany pierwiastek występuje w środowisku, oraz określenie zawartości pozwala na lepsze zrozumienie i poznanie obiegu pierwiastków w środowisku naturalnym. Oznaczenie zawartości różnych form pierwiastków występujących na poziomie śladowym jest bardzo trudnym zadaniem analitycznym. O ważności tego zagadnienia świadczy określenie prowadzonych badań jako gorący temat współczesnej analizy chemicznej.

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym nie może być zastosowana do bezpośredniej analizy specjacyjnej. Jednak, ze względu na wysoką czułość i specyficzność, procedury analityczne wykorzystujące metodą GF-AAS, w połączeniu z odpowiednią techniką rozdzielczą, mogą być stosowane do badania zawartości metalu w rozdzielonych frakcjach. Detekcję w systemie *on-line* stosuje się przez wprowadzanie próbek gazowych w połączeniu z chromatografią gazową. Detekcję w systemie *off-line* stosuje się w połączeniu z wysoko sprawną chromatografią cieczą, czy w procedurze rozdziela z zastosowaniem ekstrakcji do fazy organicznej lub zateżaniu na stałych sorbentach. W tej części wystąpienia zostaną omówione najważniejsze aspekty analityczne związane z wprowadzaniem próbek do pieca grafitowego w postaci gazowej oraz w postaci roztworów organicznych lub wodnoorganicznych. Omawiane zagadnienia zostaną zilustrowane przykładami oznaczenia specjacji rtęci po rozdzielaniu za pomocą chromatografii gazowej; oznaczenia specjacji antymonu po rozdzielaniu na stałych sorbentach z wymywaniem mikrolitrową objętością eluenta organicznego lub z bezpośrednim wprowadzaniem zawiesiny do pieca grafitowego; oznaczenia specjacji glinu w kwasach humusowych po rozdzielaniu HPLC.