



TECHNIKY ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ A EMISNEJ SPEKTROMETRIE POUŽÍVANÉ V STOPOVEJ ANALÝZE

Alena MANOVÁ

ATOMIC ABSORPTION AND EMISSION SPEKTROMETRY TECHNIQUES USED IN TRACE ANALYSIS



ENVIRONMENTAL POLICY TOOLS '2017

ABSTRAKT

Pre stanovenie stopového obsahu analytu je nevyhnutné použiť analytickú metódu, ktorá je vysoko citlivá a má dostatočne malý limit stanovenia. Typickými príkladmi metód stopovej analýzy sú atómová absorpčná spektrometria s jej technikami a atómová emisná spektrometria, o ktorých je pojednávané v uvedenej práci.

KLÚČOVÉ SLOVÁ:

hydridná atómová absorpčná spektrometria - atómová emisná spektrometria - atómová spektrometria s indukčne viazanou plazmou s hmotnostnou spektrometriou - laserové ablácia

ABSTRACT

In order to determine the trace content of the analyte, it is necessary to use an analytical method which is highly sensitive and has a sufficiently low limit of determination. Typical examples of trace analysis methods are atomic absorption spectrometry with its techniques and atomic emission spectrometry, which are discussed in this paper.

KEY WORDS:

hydride atomic absorption spectrometry - atomic emission spectrometry - inductively coupled plasma mass spectrometry - laser ablation

Úvod

Aj napriek moderným detekčným metódam stanovenie stopových až ultrastopových koncentrácií mnohých analytov v komplexných maticiach vyžaduje vypracovanie postupov, ktoré vedú nielen k separácii sledovaného analytu, ale aj k jeho nakoncentrovaniu, prípadne k rozlíšeniu jeho rôznych špecii.

Generovanie prchavých zlúčenín v metóde atómová absorpčná spektrometria (HGAAS)

Skutočnosť, že arzén a rad ďalších prvkov štvrtej, piatej a šiestej skupiny periodickej tabuľky tvorí pri reakcii s vodíkom v stave zrodu prchavé kovalentné hydridy, sa využíva už viac ako 100 rokov (Marshová a Gutzeitova skúška). Generovanie arzénovodíka v metóde AAS bolo prvýkrát realizované



z roztoku vzorky okysleného HCl po pridaní Zn. Podnetom pre zavedenie generovania prchavých zlúčenín do AAS bola, na prelome šesťdesiatych a sedemdesiatych rokov minulého storočia, snaha o prekonanie ťažkostí spojených s plameňovou atomizáciou zlúčenín arzenu a selénu. V súčasnej dobe je najčastejšie používaným redukčným činidlom pri chemickom generovaní prchavých hydridov NaBH_4 .

- Atomárny vodík je produkovaný reakciou činidla s kyselinou, zvyčajne HCl
- Generácia prchavých zlúčenín je kompatibilná nielen s atómovou absorpčnou spektrometriou, ale aj s metódami atómovej emisnej spektrometrie (AES) a s indukčne viazanou plazmou – hmotnostnou spektrometriou (ICP-MS)
- Prchavý hydrid možno generovať na výstupe z chromatografickej kolóny.

Využívané prchavé zlúčeniny

Najčastejšie generovanými prchavými zlúčeninami sú kovalentné hydridy arzenu, antimónu, bizmutu, selénu, telúru, germánia, cínu, prípadne olova. Boli vykonané úspešné pokusy s generovaním hydridov indiu a tália z nevodného prostredia. S ohľadom na výhody generovanie prchavých hydridov (nahromadenie analytu v optickej osi spektrometra a separácia analytu od matrice) je pochopiteľná snaha rozšíriť techniku generovania prchavých zlúčenín aj na iné prchavé zlúčeniny

- Medzi ďalšie využívané prchavé zlúčeniny možno zaradiť prchavé cheláty, alkylderiváty, karbonyly, oxidy či halogenidy
- Bežne sa vykonáva generovania studených pár ortuti, bolo popísané stanovenie kadmia metódou generovania studenej pary
- Medzi analyticky zaujímavé techniky patrí stanovenie olova či kadmia po etylačnej reakcii alebo stanovenie Ni po prevedení na prchavý $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$
- Prchavý $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ možno získať redukciou zlúčenín niklu prítomných vo vzorke pôsobením NaBH_4 v prostredí HCl (redukcia na Ni) a následnou karbonylačnou reakciou s CO.

Metódy generovania prchavých zlúčenín

Prchavá zlúčenina môže byť generovaná procesom chemickej alebo elektrochemickej (elektrolytickej) redukcie. Pre generovanie prchavých zlúčenín možno využiť metódy priameho prenosu alebo metódy kolektčné.

Metódy priameho prenosu:

- Dávkové usporiadanie experimentu (batch system)
- Kontinuálna prietoková analýza (CFA)
- Prietoková injekčnú analýza (FIA)

Metódy kolektčné (s akumuláciou analytu)

- Akumulácia analytu v absorpčnom médiu
- Tlaková kolekcia analytu
- Kolekcia analytu vymrazovaním
- In situ akumulácia analytu v elektrotermickej atomizácii (ETA)

Chemické generovanie prchavých zlúčenín

Redukcia v systéme kov - kyselina je zaťažená radom nevýhod. Pri použití zinku ako redukčného činidla je možné stanoviť iba As, Sb a Se. Účinnosť uvoľnenia hydridu je v tomto prípade veľmi nízka, značné množstvo analytu je zachytené na povrchu Zn alebo vôbec nezreaguje.

V súčasnej dobe je najčastejšie používaným redukčným činidlom pri chemickom generovaní prchavých hydridov NaBH_4 . Atomárny vodík je produkovaný reakciou činidla s kyselinou, zvyčajne



HCl. Roztok NaBH_4 sa za účelom stabilizácie zvyčajne pripravuje v prostredí NaOH či KOH, podrobuje sa filtrácii a uchováva sa v schladenom stave.

Elektrochemické generovanie prchavých zlúčenín

Základnou výhodou elektrochemického generovania prchavých hydridov je skutočnosť, že pri elektrolyze odpadá nutnosť používať vedľa roztoku kyseliny (katolytu) ďalší reagent. Koncentrácia analytov v nulovom roztoku môže byť veľmi nízka, čo ponúka možnosť dosiahnuť veľmi nízkych hodnôt medzi detekcie a medzi stanovenia.

- Vedľa spojenia elektrochemického generovania prchavých hydridov s metódou AAS bolo opísané využitie elektrochemickej generácie prchavých zlúčenín v metóde atómovej emisnej spektrometrie s mikrovlnnou indukovaným plazmou, v ICP-AES a ICP-MS
- Taktiež bolo popísané elektrochemické generovanie prchavých hydridov s in-situ kolekciiou analytu v elektrotermických atomizátoroch
- Elektrochemické generovanie prchavých zlúčenín sa vykonáva v režime prietokovej injekčnej alebo kontinuálnej prietokovej analýzy
- Sú študované súvislosti medzi voľbou katódového materiálu (Pb, Pt, C) a možnosťami špeciácie oxidačných stavov analytov ($\text{As}^{\text{III}}/\text{As}^{\text{V}}$, $\text{Sb}^{\text{III}}/\text{Sb}^{\text{V}}$, $\text{Se}^{\text{IV}}/\text{Se}^{\text{VI}}$).

Generátory prchavých zlúčenín

Historicky najstarším a najjednoduchším chemickým generátorom prchavých zlúčenín je dávkový generátor umožňujúci prevedenie analytu na prchavú zlúčeninu po jednotlivých nadávkovaniach vzorky. Dnes sa väčšina stanovení vykonáva v režimoch prietokovej analýzy (FIA a CFA) umožňujúcich ľahkú automatizovateľnosť analytického procesu.

- Roztok vzorky obsahujúci kyselinu (HCl) sa zmiešava s roztokom redukčného činidla, do aparatury môže byť zaradená reakčná cievka
- Zmes kvapaliny a vznikajúcej plynnej fázy je následne vedená do separátora fáz
- Elektrochemické generátory prchavých zlúčenín bývajú väčšinou konštruované v podobe tenkovrstvovej prietokovej cely
- Ako materiál katódy sa najčastejšie používa olovený alebo platinový pliešok, popri prípade drôt
- Povrch katódy musí byť maximálny vzhľadom k objemu katódového priestoru
- Zaujímavou modifikáciou katódového materiálu je použitie granulovaného olova alebo uhlíka, aktívny povrch takejto elektródy je mnohonásobne väčší v porovnaní s plieškom či drôtom
- Účinnosť konverzie analytu na prchavú zlúčeninu býva na granulovanej elektróde vyššia, ale hrozí tu možnosť strát prchavej zlúčeniny v dôsledku adsorpcie na povrchu katódy
- Niektoré súčasné práce predstavujú nové verzie elektrochemických generátorov, príkladom môže byť tubulárny generátor
- Kombinovaný elektrochemický generátor prchavých zlúčenín (hydridov) spája v jeden celok hydridový generátor a membránový separátor fáz
- Za účelom elektrochemického generovania studených pár ortuti možno využiť elektrochemickú celu s katódou zhotovenú z platiny.

Separátory fáz v metóde HGAAS

Prchavú zlúčeninu s nadbytkom vodíka a nosným plynom je potreba oddeliť od kvapalnej fázy. Na tento účel bola navrhnutá rada separátorov fáz rôznej konštrukcie. Používané separátory fáz môžu byť rozdelené do troch základných skupín - **na separátory hydrostatické, separátory s núteným odťahom a separátory membránové**. Najčastejšie využívané sú separátory hydrostatické.

- Základným nedostatkom **hydrostatických separátorov** je nemožnosť pracovať s vyšším pretlakom a takisto pomerne značný vnútorný objem



- **Separátory s núteným odtáhom** obvykle umožňujú prekonať tieto ťažkosti, avšak vyžadujú zaradenie ďalšieho čerpadla na odsávanie odpadového roztoku
- Funkcia **membránových separátorov** je založená na difúzii plynov skrz pórovitú membránu
- Membrána býva obvykle zhotovená z PTFE alebo zo silikónového plastu
- Hlavnou prednosťou membránových separátorov fáz je odstránenie jemného aerosólu, ktorý vzniká v iných typoch separátorov a dostáva sa až do atomizátora, kde pôsobí rušivo.

Atomizátory prchavých zlúčenín

Hydridový atomizátor je zariadenie, ktoré prevádza prchavú zlúčeninu (hydrid) do formy voľných atómov. Účinnosť tohto procesu by mala byť maximálna, nezávislá na zložení vzorky. Riedenie analytu by malo byť minimálne, voľné atómy by mali zotrvať v pozorovanom objeme atomizátora čo najdlhšie. V súčasnej dobe sa v metóde HGAAS používajú najčastejšie rôzne verzie kremenných atomizátorov (externe vyhrievané kremenné atomizátory, atomizátory typu plamienok v kremennej trubici, atomizátor typu mnohonásobného mikropłamienku).

- Kremenný atomizátor je zvyčajne realizovaný trubicou v tvare T, ktorej atomizačné rameno je umiestnené v optickej osi spektrometra
- Atomizátory typu plamienok v kremennej trubici využívajú k prívodu kyslíka kapiláru, na konci ktorej horí miniaturný plamienok, v ktorom dochádza k vlastným procesom atomizácie
- Atomizátory s externým vyhrievaním nemajú zvláštny prívod kyslíka, kyslík potrebný pre atomizáciu je privádzaný difúziou z okolitej atmosféry a z reakčnej zmesi
- Podmienky panujúce v kremenných atomizátoroch sú ďaleko od termodynamickej rovnováhy
- Mechanizmus atomizácie hydridov je pre uvedené typy kremenných atomizátorov rovnaký, jedná sa o radikálový mechanizmus
- V súčasnosti sa pre atomizáciu prchavých zlúčenín stále častejšie používajú elektrotermické grafitové (wolfrámové) atomizátory (zvyčajne v spojení s kolekciou analytu)
- Difúzne plamene typu inertný plyn - vodík používané v počiatoch metódy generovania prchavých zlúčenín sa dnes používajú už výnimočne

Akumulácia prchavej zlúčeniny

Akumulácia v absorpčnom médiu

Kolekciu prchavej zlúčeniny v absorpčnom médiu prvýkrát použil Madsen pre akumuláciu AsH_3 v roztoku AgNO_3 . Absorbovaný analyt môže byť stanovený plameňovou atómovou absorpčnou spektrometriou (FAAS), atómovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou (ETAAS), prípadne inou vhodnou analytickou metódou. Nie je tu potrebný žiadny špeciálny hydridový atomizátor. Nevýhodou tejto techniky je značné riziko kontaminácie a takisto celková časová náročnosť na vykonanie analýzy.

Tlaková kolekcia

Tlaková kolekcia sa vykonáva v uzavretej nádobke (balónik), v ktorej je hydrid akumulovaný pod tlakom vodíka vznikajúceho rozkladom NaBH_4 . V súčasnosti sa dá v laboratóriách stretnúť s tlakovou kolekciou iba zriedkavo, pretože ostatné kolekčné techniky sú zvyčajne citlivejšie. Pri málo stabilných hydridoch (hydridy telúru, bizmutu, olova či cínu) navyše hrozí nebezpečenstvo rozkladu týchto zlúčenín v priebehu tlakovej akumulácie.

Kolekcia vymrazovaním

Kolekcia vymrazovaním sa zvyčajne vykonáva v aparátúre, ktorej hlavnou súčasťou je trubica tvaru U. Táto trubica je ponorená v kvapalnom dusíku a zavádza sa do nej vodík spoločne s prchavou



zlúčeninou vznikajúcou v generátore. Prchavá zlúčenina (hydrid) je tu vymrazená, zatiaľ čo vodík aparátúrou prechádza. Býva zvykom zaradiť pred trubicu, v ktorej dochádza k vymrazeniu prchavej zlúčeniny, ďalšie pomocné U-trubice, v ktorých sa odstráni nežiaduca vodná para. Akumulovaný hydrid je vypudený do atomizátora po zahriatí U-trubice.

Výhodou akumulácia vymrazovaním je skutočnosť, že hydrid môže byť v tomto prípade vygenerovaný z pomerne veľkého objemu vzorky

In-situ akumulácia prchavých zlúčenín v elektrotermických atomizátoroch

Technika in-situ akumulácie (in-situ trapping) využíva elektrotermické (zvyčajne grafitové) atomizátory ako prostredie pre akumuláciu prchavej zlúčeniny, ktorá je následne atomizovaná a zaznamenaná sa analytický signál. Zaradenie techniky in-situ akumulácie medzi kolekčné techniky nemusí byť jednoznačné, prchavá zlúčenina je tu síce pred vlastným meraním akumulovaná, avšak generátor opúšťa neakumulovaná.

Proces in-situ akumulácie možno považovať tiež za prvú fázu atomizácie.

- Prchavá zlúčenina unášaná z generátora prúdom nosného plynu je zachytávaná v grafitovej kyvete zahriatej na

teplotu 200 - 600 °C, kým nie je jej vývin kompletný

- Hydrid by mal byť v priebehu akumulačnej fázy privádzaný do grafitovej kyvety s čo najväčšou účinnosťou, účinnosť jeho zachytenia by mala byť tiež čo najvyššia

- V prípade neúplného zachytu prchavej zlúčeniny je znížená citlivosť metódy

- Vnútrotný povrch atomizátora musí byť pred akumuláciou analytu pokrytý vrstvou modifikátora (zvyčajne Pd, prípadne Zr alebo zmes Pd a Ir) vylúčenou v predchádzajúcom kroku teplotného programu

- Kvalita a úprava grafitového povrchu, podobne ako prietok nosného plynu a teplota atomizátora v priebehu akumulácie, majú významný vplyv na analytický proces

- Značná pozornosť by sa mala venovať voľbe a úprave kapiláry privádzajúcej hydrid z generátora do elektrotermického atomizátora

- Technika in-situ akumulácia v grafitových atomizátoroch je v súčasnej dobe najčastejšie používanou kolekčnou technikou v atómovej absorpčnej spektrometrii

- Možno ju považovať za veľmi perspektívny prístup pre stanovenie hydridotvorných prvkov v ultrastopových množstvách

- Medzi jej hlavné prednosti patrí výrazné zvýšenie citlivosti, eliminácia vplyvu kinetiky generovania prchavej zlúčeniny na výsledný tvar signálu a značné obmedzenie atomizačných interferencií v porovnaní s kremennými atomizátormi

- V neposlednom rade možno vyzdvihnúť relatívne ľahkú automatizovateľnosť analytického procesu v porovnaní napríklad s technikou tlakovej kolekcie či kolekcie vymrazovaním

Porovnanie HGAAS s ETAAS a FAAS

Citlivosť AAS s generovaním prchavých zlúčenín je vysoká, porovnateľná s ETAAS. V metóde HGAAS sa dá dosiahnuť veľmi nízkych medzi detekcie a medzi stanovenia. Obstarávacie i prevádzkové náklady sú pre HGAAS väčšinou relatívne nízke (podobné FAAS). Interferenčné efekty v metóde HGAAS sú väčšinou menej závažné než interferencie v ETAAS, navyše k nim dochádza za laboratórnych teplôt a možno ich ľahko študovať. Obmedzením metódy generovanie prchavých zlúčenín je možnosť aplikácie iba na analyty, ktoré možno previesť na vhodnú prchavú formu (najčastejšie kovalentný hydrid).

Zavádzanie vzorky do ICP

V základnom usporiadaní metódy ICP-AES je vzorka vo forme roztoku zmlžovaná a prúdom argónu unášaná do plazmy, kde dochádza k procesom atomizácia a excitácie.



- Plynné vzorky možno priamo zavádzať do plazmy spoločne s prúdom argónu vnútornou kremennou trubicou plazmovej hlavice
- Tuhé vzorky sa metódou ICP-AES analyzujú po prevedení do roztoku alebo možno využiť niektorých špeciálnych usporiadaní experimentu
- Bolo popísané vdúvanie práškových pevných vzoriek do plazmy pomocou nosného plynu
- Tuhé vzorky vo forme tyčinky možno do plazmy zasúvať, nevýhodou týchto postupov je však nízka opakovateľnosť stanovenia
- V praxi sa tiež využíva zavádzanie suspenzií do plazmy
- Medzi najperspektívnejšie metódy analýzy pevných vzoriek pomocou ICP-AES patrí ETV-ICP-AES využívajúce elektrotermické odparenie vzorky a LA-ICP-AES využívajúce odparenie vzorky účinkom laserového lúča.

Spojenie ETV-ICP-AES

ETV-ICP-AES je analytickou technikou, pri ktorej dochádza k odpareniu a k excitácii vzorky oddelene v rôznych častiach zariadenia. Táto technika spája výhody ETAAS (GFAAS) a ICP-AES - možnosť priamej analýzy pevných vzoriek (respektíve suspenzií) metódou GFAAS a možnosť súčasného stanovenia viacerých prvkov pri dosiahnutí vysokej citlivosti metódou ICP-AES (ICP-MS). K odpareniu pevnej vzorky tu obvykle slúži grafitová piecka podobná atomizátoru využívanému v metóde ETAAS. Odparená vzorka je prúdom nosného plynu unášaná do indukčne viazanej plazmy.

Spojenie LA-ICP-AES/MS

Už v šesťdesiatych rokoch minulého storočia patrila laserová mikrosonda k štandardnému vybaveniu niektorých spektrografických laboratórií v Európe. Laser bol využívaný ako dávkovač pre excitačný zdroj na báze elektrickej iskry. Zvyčajne sa využívalo rubínových alebo neodymových laserov. Skonstruované bolo tiež zariadenie spájajúce laser ako dávkovač vzorky s MIP (mikrovlnnou indukovanou plazmou).

Na prelome 70. a 80. rokov minulého storočia bolo do laboratórií zavedené spojenie laserové ablácie (LA) s technikou ICP-AES.

V roku 1985 bolo prvýkrát realizované spojenie laserovej ablácie s ICP-MS spektrometrom.

Metóda spája ideálne dávkovač umožňujúci zavádzať časti pevných vzoriek do plazmového spektrometra s extrémne citlivou detekčnou koncovkou (MS). Metóda LA-ICP-AES/MS umožňuje analyzovať pevné vzorky (najmä ich povrchy) bez nutnosti prevedenie do roztoku.

ZÁVER

Pre stanovenie stopového obsahu analytu je nevyhnutné použiť analytickú metódu, ktorá je vysoko citlivá a má dostatočne malý limit stanovenia. Typickými príkladmi metód stopovej analýzy sú atómová absorpčná spektrometria s jej technikami a atómová emisná spektrometria, o ktorých bolo pojednávané v prezentovanej práci.

Podakovanie [zaradenie príspevku]

Podakovanie: Táto práca vznikla za podpory grantu VEGA MŠ SR a SAV (projekt č.1/0489/16).

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

[1] Welz B., Sperling M.: Atomic Absorption Spectrometry (3. edition), Wiley, Weinheim 1999.



- [2] Dědina J., Tsalev D.: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Wiley and Sons, Chichester 1995.
- [3] Slavin W.: Atomic Absorption Spectroscopy, J. Wiley, New York 1968.
- [4] Krakovská E., Ružičková S.: Proceedings, XIVth Seminar on Atomic Spectrochemistry, Štroffek, Košice 1998.

ADRESA AUTORKY

Ing. Alena MANOVÁ, CSc.

Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika

e-mail: alena.manova@stuba.sk

RECENZIA TEXTOV V ZBORNÍKU

Recenzované dvomi recenzentmi, členmi vedeckej rady konferencie. Za textovú a jazykovú úpravu príspevku zodpovedajú autori.

REVIEW TEXT IN THE CONFERENCE PROCEEDINGS

Contributions published in proceedings were reviewed by two members of scientific committee of the conference. For text editing and linguistic contribution corresponding authors.