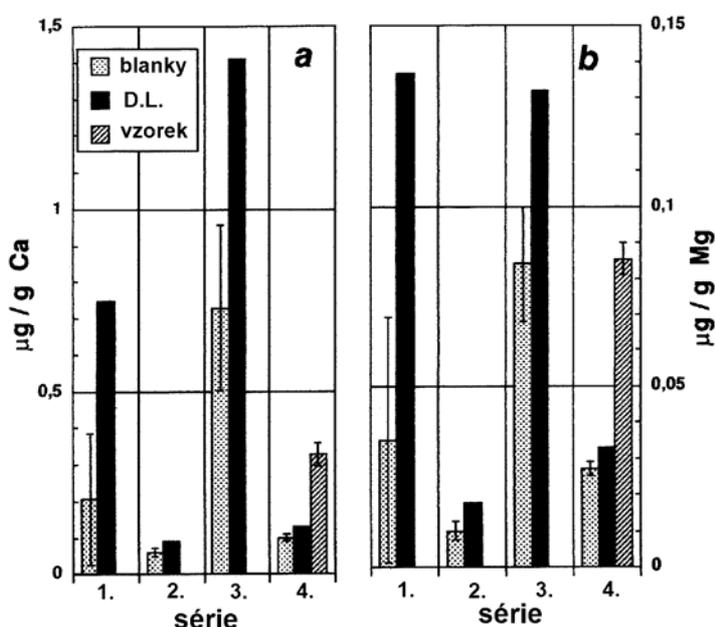


PŘÍMÁ ANALÝZA PEVNÝCH VZORKŮ ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIÍ S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZACÍ

Bohumil Dočekal

V mnoha případech je velmi obtížné připravit roztok vzorku k analýze, a to buď vzhledem k chemické odolnosti analyzovaného materiálu (keramické materiály [1]) nebo s ohledem na vysoké riziko kontaminace vzorku (ultračisté materiály pro mikroelektroniku [2,3]) či ztrátu analytu (např. rtuti) během procesu rozkladu. Příklad obtížného postupu analýzy vysokočistých materiálů je uveden na obr. 1. V řadě případů je rovněž z různých příčin nutné urychlit postup analýzy. Proto jsou často preferovány přímé postupy vnášení pevného vzorku do atomizátoru [4]. S ohledem na účinnost atomizačního procesu jsou výlučně použitelné jen elektrotermické atomizátory.

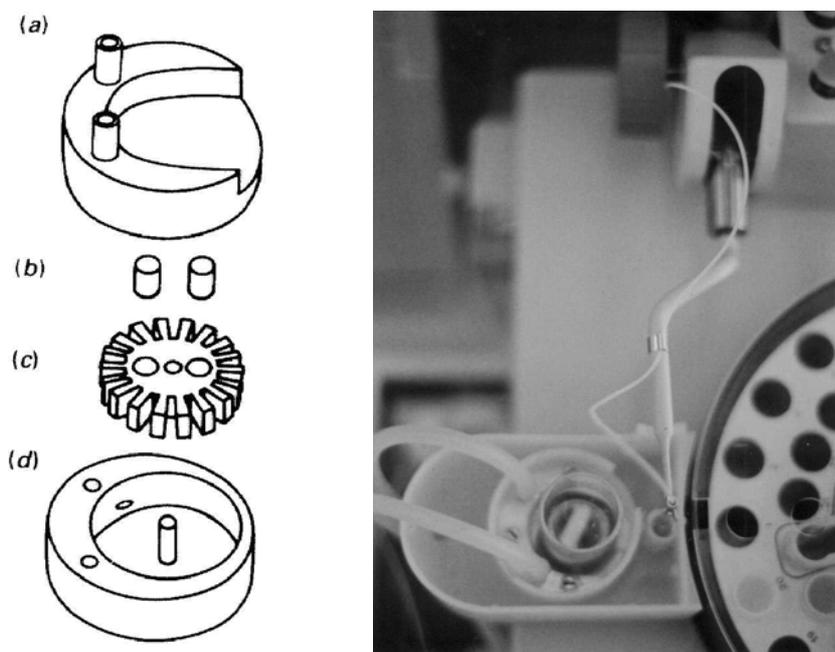


Obr. 1

Fluktuace slepých pokusů při stanovení Ca a Mg v práškovitém vysokočistém molybdenu čistoty 6N. Výsledky obdržené v průběhu několika měsíců představují v každé sérii průměrné hodnoty šesti měření slepého pokusu, chybové úsečky směrodatnou odchylku. Podobné výsledky byly získány pro Na a K. Celý analytický postup zahrnující rozklad vzorku a stanovení prvků Na, K, Ca a Mg pomocí ET AAS podléhá vysokému riziku kontaminace a obnáší minimálně jeden týden experimentálně náročných prací. Schéma ukazuje, ve kterých případech jsou výsledky získané pro vzorek signifikantně odlišitelné od úrovně slepých pokusů. Sloupce D.L. reprezentují aktuálně naměřené detekční limity. Obrázek demonstruje obtížnost provádění analýzy na mokré cestě (převzato z prací [2,3]).

V zásadě mohou být vzorky dávkovány do atomizátoru buď ve formě suspenze nebo přímo v původní pevné formě. Je-li potřebná či účelná desintegrace nebo homogenizace vzorku, jsou vzorky ještě vhodným způsobem předem mechanicky upravovány, např. mletím, drcením, řezáním ap.. Suspenzní technikou (slurry sampling technique) lze snadno analyzovat jemně práškovité vzorky jako např. materiály užívané v moderních technologiích pro výrobu speciální keramiky či materiály pro mikroelektronické aplikace (oxid hlinitý [5], titaničitý, křemičitý, zirkoničitý, hořečnatý, molybdenový

[2] a wolframový, karbid křemičitý [6], nitrid křemičitý a boritý aj.), dále živočišné či rostlinné produkty potravinářského průmyslu (mouku, sušené mléko, práškové limonády, aj.), také i materiály související s charakterizací životního prostředí (poletavý prach, popílky, sedimenty, aj.). Při dávkování suspenzí je důležité zabezpečit kontinuální homogenizaci směsi. Často k tomu postačuje obyčejná laboratorní míchačka nebo ultrazvuková lázeň. S minimální úpravou lze také s výhodou pro suspenzní techniku použít běžnou instrumentaci určenou k analýze roztoků vzorků včetně dávkovačů. Pro automatické dávkování s využitím dávkovače byly sestrojeny různé typy miniaturních míchaček [7,8] (viz např. obr. 2). Také bylo popsáno použití ultrazvukových sond [9,10], před časem komerčně dostupných např. prostřednictvím firmy Perkin-Elmer (ultrasonic slurry sampler USS-100) (viz obr. 3). Před dávkováním je pro rozbití aglomerátů částic v disperzním médiu účelné nádobku se suspenzí vzorku ponechat po dobu několik minut působení ultrazvukových vln v lázni. Vzorky jsou obvykle dispergovány v běžně dostupné ultračisté vodě. Analýzou disperzního media ještě před přidáním analyzovaného práškovitého materiálu lze rychle a snadno zjistit úroveň kontaminace z okolí, nádobek a homogenizačního zařízení, což je zvláště důležité při analýze ultračistých materiálů (viz obr. 4). Tento postup podstatně redukuje dobu analýzy a její náklady.

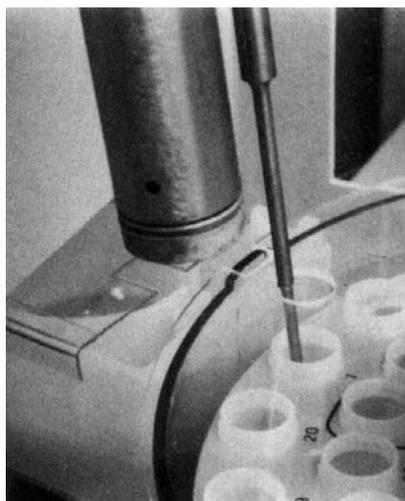


Obr. 2

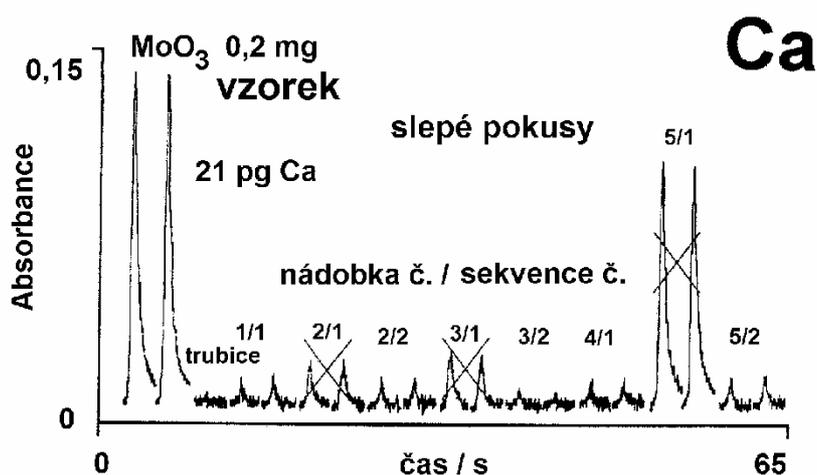
Vlevo - schéma turbínkové magnetické míchačky: (a), horní část s přívodem a odvodem hnacího média; (b), dva magnetické válečky upevněné s opačnou polaritou; (c), v rotoru; (d), těleso statoru s tangenciálně vrtanými kanálky.

Vpravo - pohled na vloženou míchačku do talíře dávkovače AS-70 Perkin-Elmer. (převzato z práce [8]).

Pro zvýšení smáčivosti práškovitého materiálu se přidává do vody vhodné organické rozpouštědlo (ethanol, isopropanol, apod.) nebo tenzid (Triton). Přidáním kyseliny je možné dosáhnout v kombinaci s působením ultrazvuku účinné extrakce analytu z pevné do kapalné fáze, což vede ke zlepšení reprodukovatelnosti a správnosti analýzy. Nečistoty bývají totiž velmi často vázány na povrchu částic vzorku. Tak se sníží vliv nehomogenity vzorku popř. vliv matrice vzorku, kterou je možné předem oddělit prostou sedimentací, dosahuje-li účinnost extrakce 100 %.



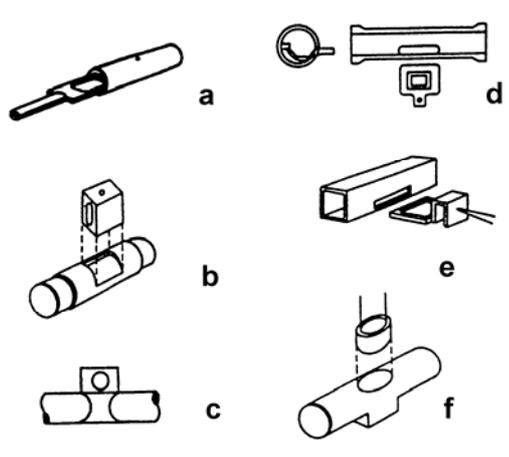
Obr. 3
Homogenizace suspenze vzorku špičkou titanové ultrazvukové sondy přímo v běžné nádobce určené pro dávkování roztoků.



Obr. 4
Fluktuace slepých pokusů při přípravě suspenzí oxidu molybdenového vysoké čistoty 6N pro stanovení Ca. Nádobky se zanedbatelnou úrovní slepého pokusu jsou vybrány k přípravě 1 % suspenzí vzorku. Pro srovnání je uveden signál Ca naměřený pro alikvot o hmotnosti 200 μg vzorku. Diagram ukazuje, jak je obtížné řídit úroveň slepého pokusu při stanovení běžných prvků (Na, K, Mg, Ca) za podmínek práce v laminárních boxech třídy 100. Kontaminace pochází z manipulace s nádobkami, z teflonem pokrytých míchadel a dávkování disperzního média (přejato z práce [2]).

Pro přímé vnášení pevných vzorků do atomizátoru bývaly upravovány konvenční atomizátory (viz obr. 5). V současné době se prakticky využívá jen lodičkové techniky. Komerčně dostupné jsou momentálně jen přístroje řady AAS Zeenit 60, AAS Vario 6 firmy Analytik Jena, SRN, vybavené buď manuálním dávkovačem s pinzetou (manual solid sampler SSA 6z) (viz obr. 6) nebo speciálním automatickým robotem s integrovanou mikrováhou (automatic solid sampler SSA 61z) (viz obr. 7). (Aktuální informace o dostupné instrumentaci lze nalézt na Internetové stránce www.analytik-

jena.com). Vzorek je obsluhou odvažován na nosič vzorku (lodičku) a pomocí nosiče vnesen do atomizátoru. Atomizace pak probíhá přímo z platformy nosiče vzorku, čímž se podstatně prodlužuje životnost atomizátoru, a to podle typu analytu až na několik stovek atomizačních zážehů. Zbytky vzorku ulpívají na lodičce. Lze je snadno odstranit z atomizátoru vyjmutím lodičky. Výměna opotřebované lodičky je z ekonomického hlediska typicky o řád levnější než výměna samotné trubice atomizátoru. Lodička současně plní roli platformy, a tak se lehce dosahuje požadavků STPF konceptu, izotermické atomizace, důležité také s ohledem na možnosti kalibrace.



Obr. 5

Komerčně dostupné systémy pro přímou analýzu pevných látek:

a - boat/platform (Analytik Jena), **b** - cup in tube (Perkin-Elmer), **c** - cup-carbon-rod (Varian), **d** - platform boat (Pye Unicam), **e** - microboat (Thermo Jarrell Ash), **f** - miniature cup (Hitachi)



Obr. 6

Manuální dávkovač s titanovou pinzetou (*Manual solid sampler SSA 6z*, Analytik Jena).

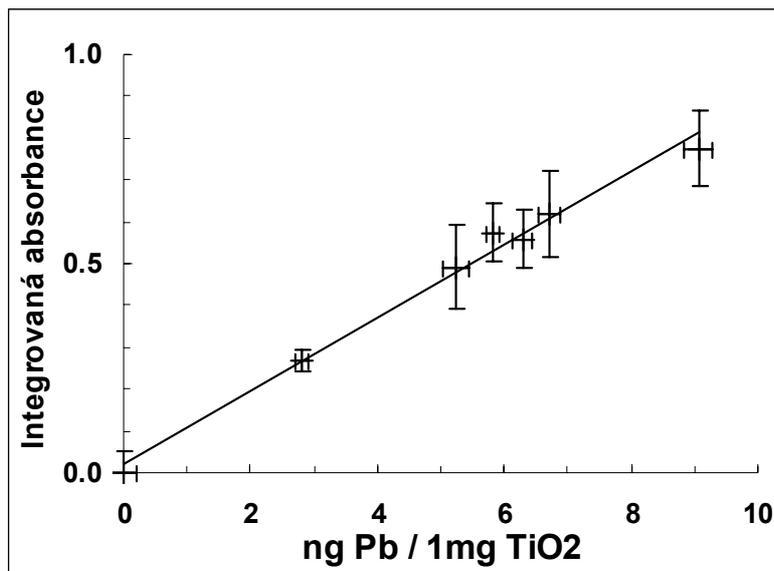
Vpravo – detail grafitové lodičky s naváženým vzorkem.



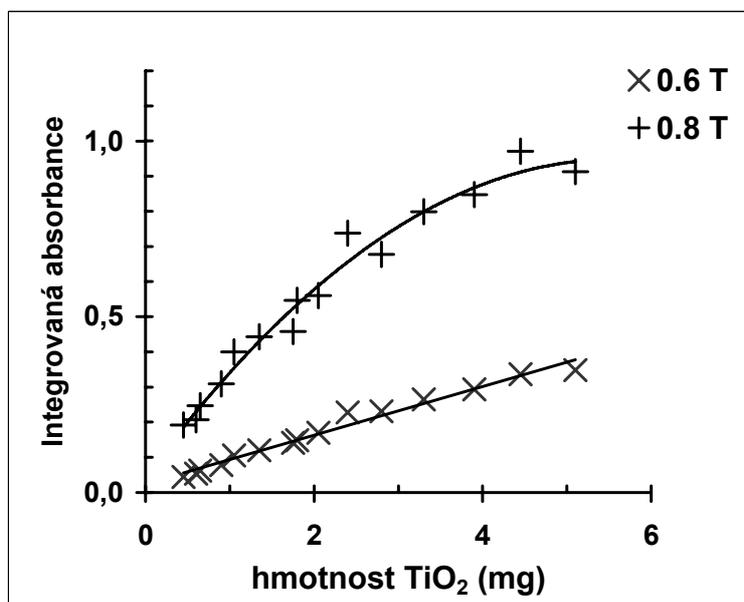
Obr. 7
Automatický robot vybavený keramickou pinzetou,
deseti pozicemi pro umístění lodiček a integrovanou mikrováhou.
(Automatic solid sampler SSA 61z, Analytik Jena)

Techniku přímého dávkování je vhodné aplikovat nejen pro analýzu práškových materiálů ale zvláště v těch případech, kdy je obtížné připravit suspenzi vzorku, např. pro vysokou hustotu vzorku (kovové materiály), nebo kdy není materiál k dispozici ve vhodné práškovité formě a ani jej nelze snadno mechanicky či bez rizika kontaminace do této formy převést. Ukazuje se dokonce, že lze přímo analyzovat i malé kousky vzorků, např. žáruvzdorného kovu, a to v případech kdy jsou sledované nečistoty vázány na povrch krystalů [3] nebo jsou uvolňovány reakcí matrice analyzovaného materiálu s modifikátorem, nejčastěji spektrálně čistým grafitem či grafitem nosiče vzorku [11].

Přesnost a správnost výsledků přímé analýzy souvisí bezprostředně s procedurou vážení, transportem vzorku, distribucí částic ve vzorku, jeho homogenitou, velikostí odebíraného alikvotu atd. Velmi často je dosahováno srovnatelných přesností jako při analýze roztoků. Pro omezenou dostupnost referenčních vzorků, jako je obtížná nebo nemožná příprava umělých standardů zvláště u biologických vzorků či materiálů životního prostředí, popř. i některých keramických materiálů, či malá nabídka certifikovaných referenčních materiálů, je třeba provádět standardizaci pomocí metody kalibrační křivky. Pak oprávněnost použití tohoto postupu kalibrace je vždy třeba předem validovat při vývoji metody. V řadě případů u zavedených technologií výroby některých produktů (např. oxidu titaničitého) je v rutinních laboratořích dostupná celá řada vzorků analyzovaných již klasickými postupy na mokré cestě, které mohou pak posloužit po výběru vhodných šarží jako interní referenční materiály v širokém kalibračním rozsahu [6] (viz obr. 8). Obvykle lze také použít jediného referenčního vzorku ke kalibraci různými množstvími tohoto vzorku [6] (viz obr. 9). Při vyhodnocování výsledků měření je v zásadě nejsprávnější vycházet z hodnot integrované absorbance, neboť tyto hodnoty na rozdíl od výšky signálu nebývají zpravidla ovlivněny rozdílným průběhem procesů odehrávajících se v atomizátoru během atomizace.



Obr. 8
 Kalibrační funkce pro stanovení Pb v oxidu titaničitém na čáře 283,3 nm za použití šesti analyzovaných vzorků s obsahem 2,8 ; 5,2 ; 5,8 ; 6,3 ; 6,7 a 9,0 mg.kg⁻¹ Pb.



Obr. 9
 Kalibrační funkce pro stanovení Zn v oxidu titaničitém, čistoty požadované pro výrobu cigaretového papíru, na čáře 213,9 nm se Zeemanovskou korekcí nespecifické absorpce s využitím tří úrovní intenzity magnetického pole (0; 0,6 a 0,8 T – 3-field dynamic mode) na přístroji ZEENIT 60 firmy Analytik Jena. Obsah Zn v referenčním vzorku je 0,21 ± 0,02 mg.kg⁻¹.

Zmíněné typy vzorků obsahují obvykle žáruvzdorné komponenty (tzv. "heavy matrix"), které nelze během pyrolytického kroku odstranit. Ty pak přetrvávají na nosiči až do kroku atomizace, kdy mohou interferovat. Nebezpečí interference narůstá rovněž proto, že bývá přímo dávkováno více pevného materiálu než při dávkování roztoku vzorku (efekt ředění vzorku, přítomnost vysokého obsahu korozivních kyselin v roztoku vzorku). Proto bývá ve většině případů bezpodmínečně nutné pracovat na přístrojích vybavených velmi kvalitní kompenzací nespecifické absorpce (tzv. pozadí). V současné době je to nejčastěji instrumentace využívající principu Zeemanova jevu. Nejmodernější konstrukce přístrojů se Zeemanovskou kompenzací nespecifické absorpce (např. řady Zeenit 60) nabízí i možnost pracovat se třemi úrovněmi intenzity magnetického pole (3-field dynamic mode). Tak lze velmi dobře eliminovat typické kalibrační problémy při přímé analýze pevných vzorků, vyplývající z obtížnosti ředit vzorek nebo odvažovat nepatrná množství vzorku (méně než 0,1 mg) k uskutečnění měření v optimálním rozsahu kalibrační křivky. Moderní instrumentace se třemi úrovněmi intenzity magnetického pole dovoluje během jednoho měření (atomizace) bez opakovaného dávkování pracovat současně se dvěma kalibračními funkcemi a tak měřit ve velmi širokém koncentračním rozsahu (viz obr. 9). Volbou intenzity pole je možné redukovat citlivost stanovení, což má velký význam u prvků s omezeným výběrem různě citlivých analytických linií (např. Na, Zn aj.).

Literatura

1. B.Dočekal, P.Tschöpel, J.A.C.Broekaert, et al.: Fresenius J.Anal.Chem. 342, 113 (1992).
2. B.Dočekal, V.Krivan: J.Anal.Atom.Spectrom. 8, 637 (1993).
3. B.Dočekal, V.Krivan : Spectrochim. Acta 50B, 517 (1995).
4. C.Bendicho, M.T.C.de Loos-Vollebregt: J.Anal.At.Spectrom., 6, 353 (1991).
5. Z.Slovák, B.Dočekal: Anal.Chim.Acta 129, 263 (1981).
6. B.Dočekal, V.Krivan: J.Anal.Atom.Spectrom. 7, 521 (1992).
7. S.Lynch, D.Littlejohn: J.Anal.At.Spectrom., 4, 157 (1989).
8. B.Dočekal: J.Anal.At.Spectrom., 8, 763 (1993).
9. N.J.Miller-Ihli: J.Anal.At.Spectrom., 3, 73 (1988).
10. N.J.Miller-Ihli: J.Anal.At.Spectrom., 4, 295 (1989).
11. H.M.Dong, V.Krivan : J.Anal.Atom.Spectrom. 18, 367 (2003).