

Vliv kyseliny dusičné na stanovení zinku metodou plamenové atomové absorpční spektrometrie

Štěpán Vinter, Vratislav Bednařík, Barbora Vachová; Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Vavrečkova 275, 760 01 Zlín, e-mail: vinter@utb.cz

Souhrn

Analytická metoda plamenové atomové absorpční (AAS) spektrometrie je běžně užívána, mimo jiné, i pro rutinní analýzy environmentálních vzorků, jako jsou komposty, sedimenty či pevné odpady. Při převodu těchto pevných vzorků do roztoku, nezbytného pro samotnou analýzu, se často používá kyselina dusičná, která způsobuje nežádoucí interakci v podobě absorpčních molekulárních pásů částečně se překrývajících se spektrální čarou zinku. Tato studie se zabývá kvantifikací chyby způsobené tímto jevem a možností její korekce při použití AAS s vysokým spektrálním rozlišením a kontinuálním zdrojem záření.

Klíčová slova: atomová absorpční spektrometrie, stanovení zinku, kyselina dusičná, molekulové absorpční pásy, korekční spektrum

Úvod

Jednou z analytických metod, které jsou v současné době hojně používány pro stanovení koncentrace zinku, je metoda plamenové atomové absorpční spektrometrie (AAS). Při tomto stanovení se obvykle měří absorpce záření při vlnové délce 213,85735 nm, což je spektrální čára odpovídající elektronovému přechodu $4s^2\ ^1S_0 \rightarrow 4s4p\ ^1P_1$ v neutrálním atomu zinku [1] a při plamenové AAS je vhodná pro stanovení koncentrací zinku v rozsahu cca 0–2 mg/l. Další spektrální čáry zinku mají menší analytický význam, neboť při jejich použití je citlivost stanovení až o několik řádů nižší anebo se projevují nežádoucí interference jinými kovy [2]. Metodika doporučená výrobcí AAS spektrometrů obvykle zahrnuje okyselení standardních roztoků pro kalibraci, stejně jako i samotných vzorků pro analýzu, pomocí kyseliny dusičné. Opomíjenou, nebo možná tolerovanou, komplikací při tomto postupu je však skutečnost, že v těsném okolí výše uvedené primární spektrální čáry zinku se ve spektru nacházejí molekulové absorpční pásy kyseliny dusičné [3]. Dle typu zdroje záření a šíře spektrálního intervalu monochromátoru použitých v daném spektrometru pak dochází v průběhu měření k rozdílnému ovlivnění naměřené absorbance. Vzniklou chybu je možné částečně korigovat vhodným slepým pokusem, což ovšem vyžaduje, aby byly koncentrace kyseliny dusičné ve vzorku i ve slepém pokusu identické. Tento požadavek není nutně plněn, byla-li kyselina dusičná použita k mineralizaci původního pevného vzorku a z roztoku vzorku. Doporučené postupy v případě mineralizace vzorku zahrnují, mimo jiné, odstranění přebytečné kyseliny dusičné [4], což se rovněž ne vždy zcela daří. Ve výsledku pak může nastat situace, kdy je ve vzorku výrazně jiná koncentrace kyseliny dusičné, než ve slepém pokusu a než v kalibračních standardech, což může vést k chybnému výsledku stanovené obsahu zinku. Klasické AAS spektrometry, které jako zdroj záření používají výbojky s dutou katodou, zpravidla neodliší, zda k absorpci záření došlo v důsledku přítomnosti zinku nebo nadměrného množství kyseliny dusičné. Naproti tomu AAS spektrometry s kontinuálním zdrojem záření vybavené detektory s vysokým spektrálním rozlišením měří spektrum v určitém rozmezí okolo zvolené spektrální čáry stanovovaného prvku [5], a z průběhu získaného spektra lze odvodit, do jaké míry došlo k ovlivnění stanovení jinými interferujícími látkami, ať už spektrálními čarami jiných prvků nebo absorpčními s molekulárními pásy. Tato práce si klade za cíl posoudit možnou soustavnou chybu, která by takto mohla vznikat při rutinním stanovení zinku metodou plamenové AAS, a zároveň navrhnout modifikaci analytického pracovního postupu, která bude lépe případnou chybu korigovat.

Experimentální část

Použité přístroje

- ContrAA 800, Analytik Jena AG, Německo
- Agilent DUO 240FS/240Z/UltrAA, Agilent Technologies Inc., USA
- Mikrovlnný mineralizátor MLS 1200 mega, Milestone, Itálie

Použité chemikálie a činidla

- Kyselina dusičná 65 % p.a., PENTA, Česká republika
- Kyselina chlorovodíková 35–38 % p.a., PENTA, Česká republika
- Peroxid vodíku 30 % p.a., PENTA, Česká republika
- Certifikovaný AAS standard Zn 1 g.l⁻¹, ANALYTIKA, spol. s r.o., Česká republika

Příprava kalibračních standardů a vzorků

Z certifikovaného standardního roztoku Zn o koncentraci 1 g.l⁻¹ byl mikropipetou odměřen objem 1 ml a zředěn destilovanou vodou ve 100ml odměrné baňce, čímž byl získán zásobní roztok s koncentrací zinku 10 mg/l. Z tohoto zásobního roztoku pak bylo pipetováno 0, 1, 2, 3 nebo 4 ml do 100ml odměrné baňky, do níž byly dále přidány buďto 0,1 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, a roztok v baňce byl doplněn destilovanou vodou po rysku, čímž byly získány kalibrační roztoky s koncentrací zinku v rozmezí 0 až 0,4 mg/l. Ze zásobního roztoku zinku 10 mg/l byly dále připraveny syntetické kontrolní vzorky s koncentrací zinku 0,2 mg/l a s přídatkem 3 ml koncentrované kyseliny dusičné nebo 3 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové do 100 ml. Dále byly připraveny reálné vzorky mineralizovaných říčních sedimentů následovně: navážka 0,2 g vzorku sedimentu byla vystavena působení směsného roztoku kyseliny dusičné (2 ml), kyseliny chlorovodíkové (0,5 ml) a peroxidu vodíku (0,5 ml) v mikrovlnném mineralizátoru po dobu 20 minut. Poté byl mineralizovaný vzorek přefiltrován přes filtr ze skelných mikrovláken vláken o střední velikosti pórů 1 μm, kvantitativně převeden do 50 ml odměrné baňky a doplněn destilovanou po rysku. Každý vzorek byl mineralizován 3x vedle sebe a současně byl za stejných podmínek připraven i slepý vzorek.

Podmínky měření na AAS spektrometrech

V případě spektrometru ContrAA 800 byla měřeno spektrum v rozmezí vlnových délek 213,722–214,992 nm, plamen typu vzduch–acetylen, průtok vzduchu 400 l/hod, průtok acetylenu 50 l/hod, výška hořáku 6 mm, doba měření 3 s, počet opakování 3. Vyhodnocována byla absorbance při vlnové délce 213,857 nm ± 0,002 nm (3 pixely).

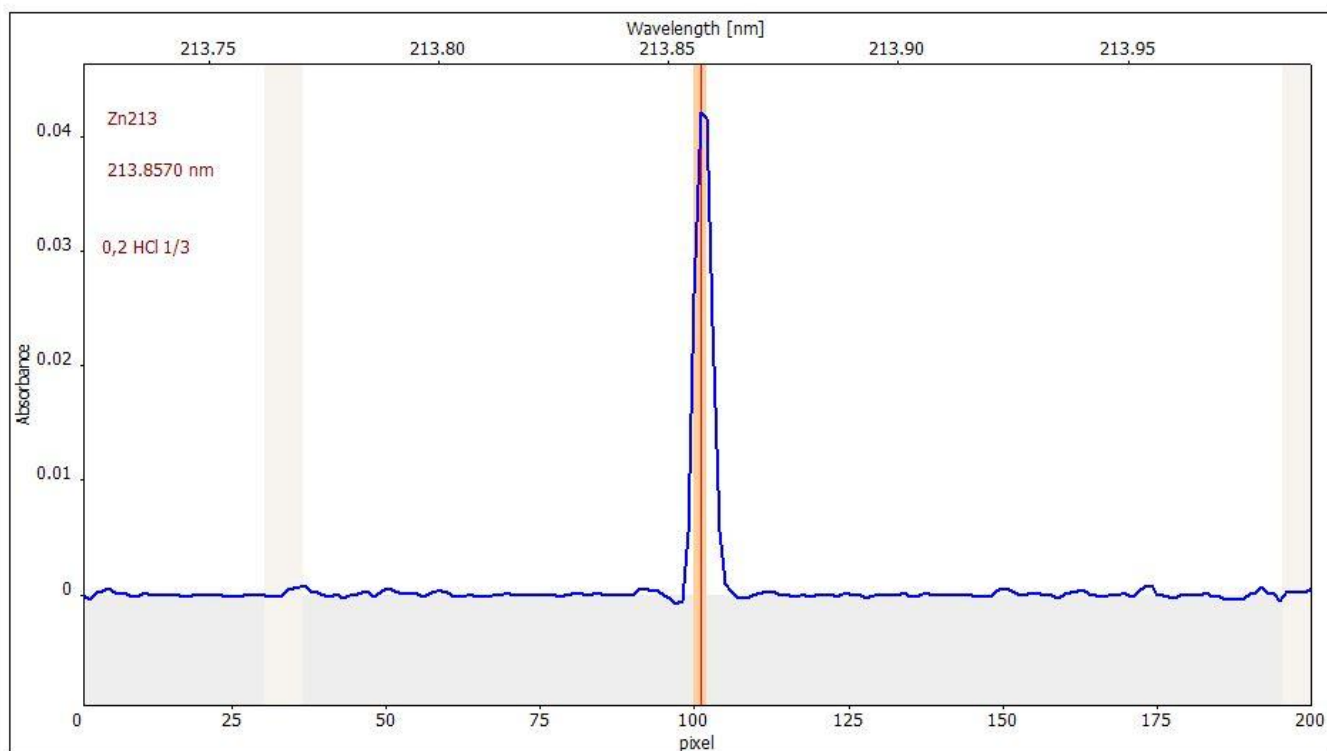
Při analýze pomocí spektrometru Agilent byla použita vlnová délka 213,9 nm, šířka spektrálního intervalu 1 nm, žhavicí proud lampy 5 mA, plamen typu vzduch–acetylen, průtok vzduchu 13,5 l/min, průtok acetylenu 2 l/min, výška pozorování 3–4 mm, doba měření 5 s a počet opakování 3.

Výsledky a diskuse

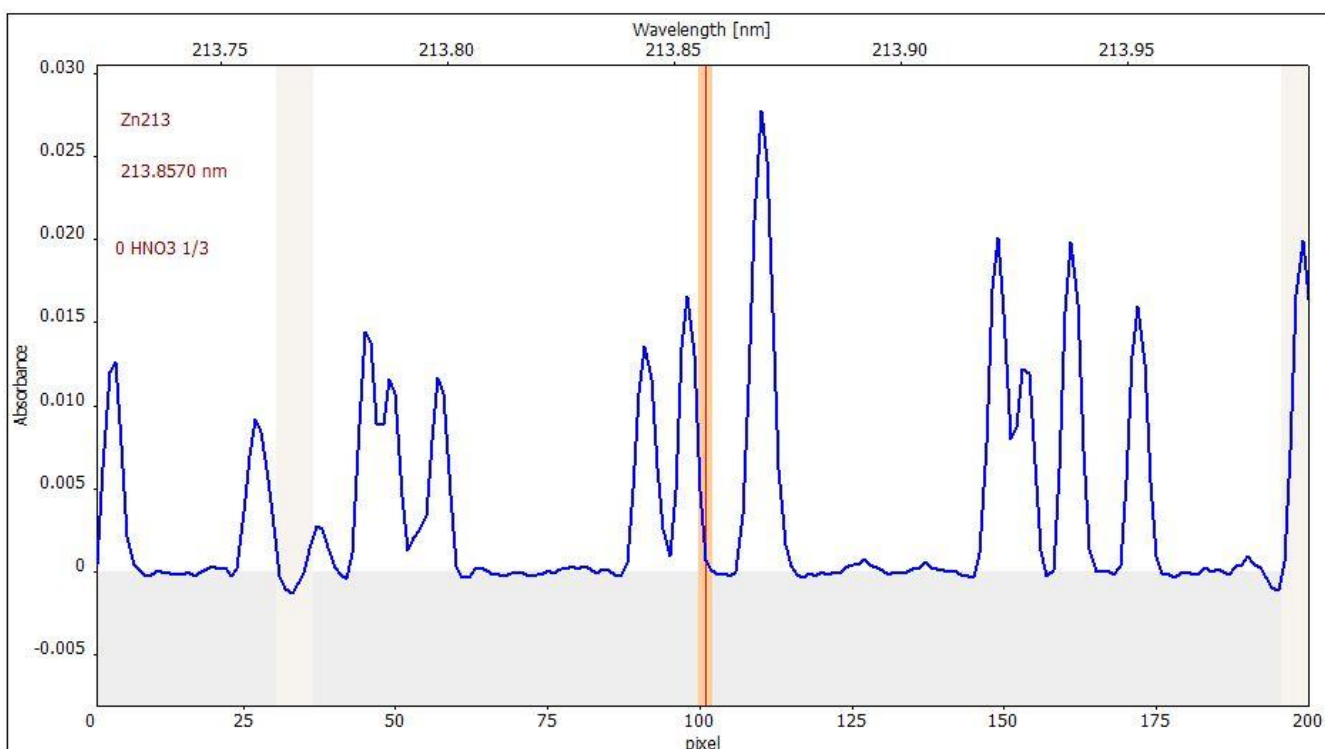
Analýza syntetických kontrolních vzorků

Vzhledem k uvedené možné interferenci kyseliny dusičné při stanovení zinku metodou plamenové AAS byla zaznamenána spektra v okolí hlavní spektrální čáry zinku pro roztok zinku a roztok kyseliny dusičné – viz **obr. 1 a 2**. Jak je z porovnání obou obrázků patrné, jistý překryv zde nastává. Případná chyba ve výsledku analýzy pak bude záviset na použití šířce spektrálního intervalu. Při analýze pomocí spektrometru s kontinuálním zdrojem záření (ContrAA 800) byl k vyhodnocení absorbance použit vyznačený interval o šířce 3 pixely, což odpovídá přibližně 0,004 nm. Naproti tomu, u spektrometrů využívajících jako zdroj záření výbojky s dutou katodou bývá udávaná šířka spektrálního intervalu

řádově vyšší, ovšem záření má výrazné čarové spektrum, tedy reálný rozsah vlnových délek je patrně užší, nicméně i v tomto případě by se měla interference kyseliny dusičné projevit.

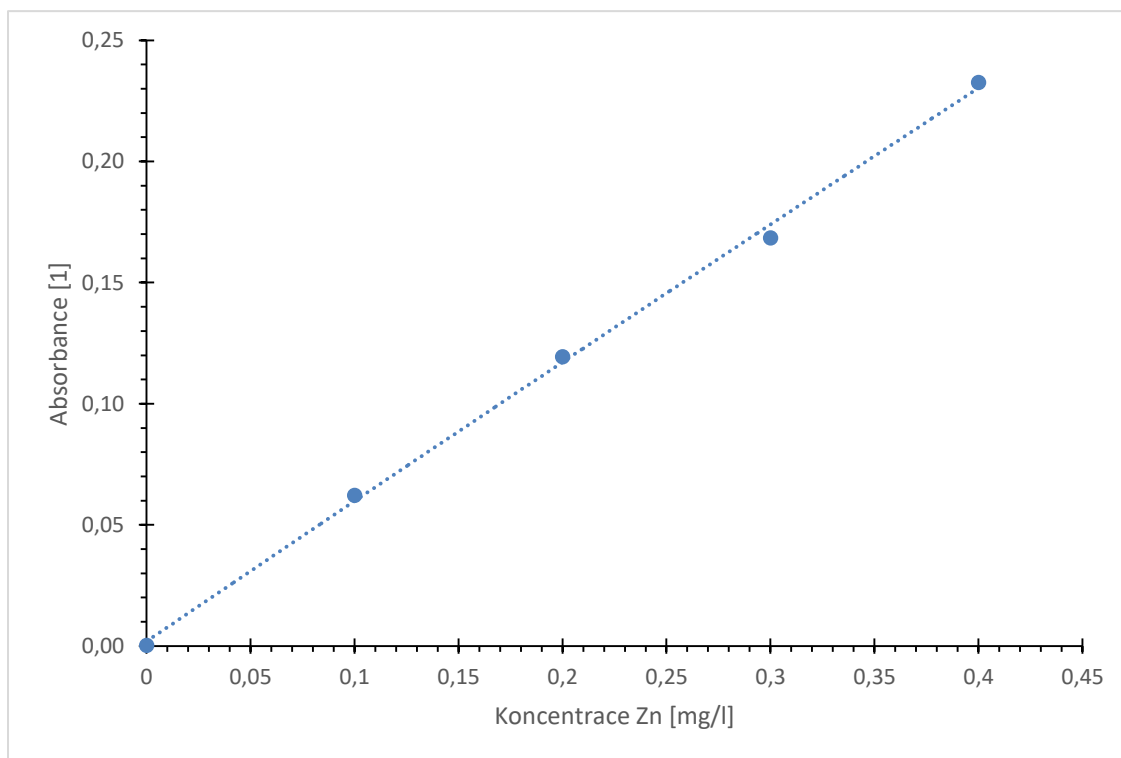


Obr. 1. Spektrum v okolí hlavní spektrální čáry zinku pro roztok zinku o koncentrací 0,2 mg/l

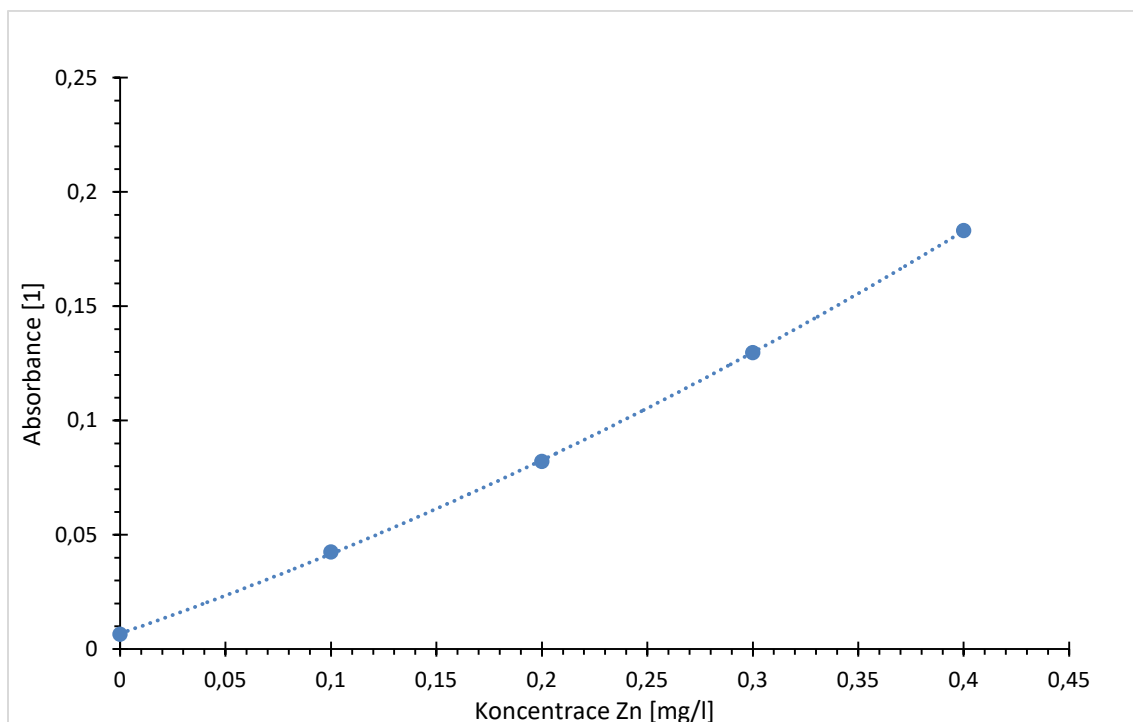


Obr. 2. Spektrum v okolí hlavní spektrální čáry zinku pro roztok HNO₃ o koncentrací cca 0,4 mol/l

Pro porovnání obou typů AAS spektrometrů byla stejná sada kalibračních standardů a syntetických vzorků změřena jak pomocí spektrometru s kontinuálním zdrojem záření, tak i pomocí spektrometru vybaveného výbojkou s dutou katodou. Na **obr. 3 a 4** jsou znázorněny získané kalibrační křivky z obou spektrometrů.



Obr. 3. Ukázka kalibrační křivky stanovení Zn pomocí spektrometru ContrAA 800



Obr. 4. Ukázka kalibrační křivky stanovení Zn pomocí spektrometru Agilent DUO

Mírně vyšší hodnoty absorbancí u spektrometru s kontinuálním zdrojem záření mohou být způsobeny, spíše než zmíněným větším reálně měřeným rozsahem vlnových délek, pravděpodobně rozdílnými podmínkami měření (šířka plamene, průtok vzduchu a acetylenu, rychlost dávkování vzorku atd.). Přesto lze konstatovat, že citlivost stanovení zinku obou typů spektrometrů je srovnatelná.

V **tab. 1** jsou pak uvedeny výsledky analýzy syntetických vzorků s koncentrací zinku 0 a 0,2 mg/l, přičemž k okyselení byla použita buďto kyselina chlorovodíková nebo kyselina dusičná. Jak lze pozorovat z výsledků v uvedené tabulce, oba typy spektrometru shodně nadhodnotily koncentraci zinku v roztocích okyselených kyselinou dusičnou. Potvrdil se tedy předpoklad, že i klasické AAS spektrometry používající jako zdroj záření výbojku s dutou katodou dávají v případě stanovení zinku výsledky ovlivněné interferencí s absorpčními pásy kyseliny dusičné.

Tab.1. Výsledky stanovení zinku v kontrolních syntetických vzorcích

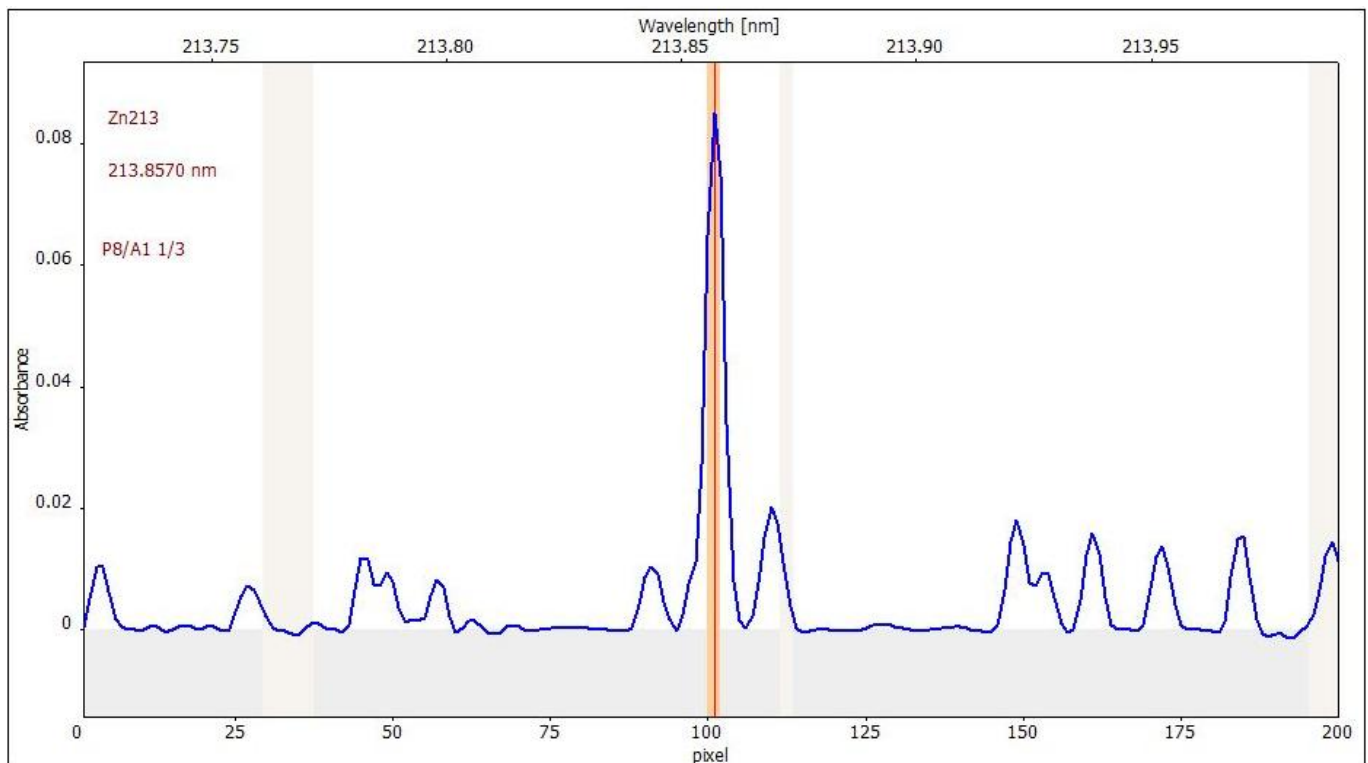
Vzorek	Předpokládaná koncentrace Zn [mg/l]	Kyselina	Stanovená koncentrace Zn [mg/l]	
			Spektrometr ContrAA	Spektrometr Agilent
1	0	HCl	-0,0039	0,0025
2	0	HCl	-0,0056	0,0037
3	0	HNO ₃	0,0063	0,0157
4	0	HNO ₃	0,0075	0,0154
5	0,2	HCl	0,1896	0,2029
6	0,2	HCl	0,1959	0,2061
7	0,2	HNO ₃	0,2250	0,2117
8	0,2	HNO ₃	0,2177	0,2080

Možnou korekcí této soustavné chyby při stanovení zinku by mohlo být buďto nepoužívání kyseliny dusičné nebo alespoň zajištění stejné koncentrace kyseliny dusičné ve všech měřených roztocích, včetně slepého pokusu. Spektrometry s kontinuálním zdrojem záření umožňují provést sofistikovanější způsob korekce zmíněné chyby, kdy se vyhodnotí taktéž absorbance na vlnových délkách odpovídajících neinterferujícím absorpčním pásům kyseliny dusičné, což poté umožní dopočítat absorpanci v oblasti interferujícího absorpčního pásu a korigovat s její pomocí výslednou absorpanci na hlavní spektrální čáře zinku. Příklad takové korekce je demonstrován v následující kapitole.

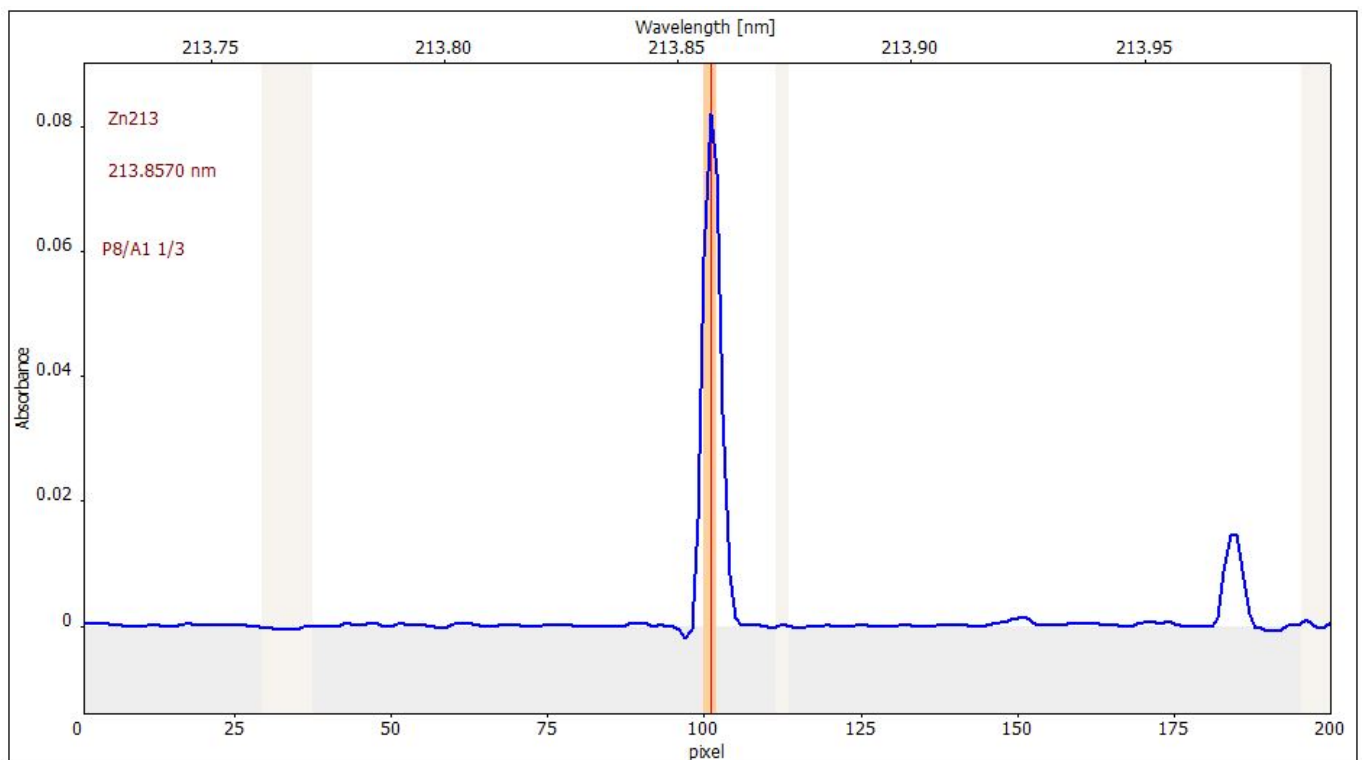
Analýza reálných vzorků

Jako příklad aplikace spektrálních korekčních spekter byly vybrány reálné vzorky sedimentů. V uvedeném nastavení atomového absorpčního spektrometru ContrAA 800 (viz experimentální část) byly ve spektru reálných vzorků pozorovány molekulové pásy NO (kyselina dusičná), které ovlivňovaly výslednou hodnotu absorbance na hlavní spektrální čáře zinku, tj při vlnové délce 213,857 nm (**obr. 5**).

K úpravě interferujících složek (molekulových pásů NO) spektra vzorku sedimentu se použila funkce spektrální korekce za využití korekčního spektra slepého pokusu získaného stejným postupem mineralizace jako vzorky sedimentů. Molekulové pásy kyseliny dusičné byly upraveny pomocí této funkce a ve spektru vzorku zůstaly pouze píky odpovídající spektrální čáře železa (213,970 nm) a zinku (213,857 nm) – viz **obr. 6**, přičemž železo zde již stanovení zinku neovlivňuje, s ohledem na použitý spektrální interval vyznačený v obrázku oranžovým pruhem.



Obr. 5. Spektrum při stanovení zinku v mineralizovaném vzorku sedimentu (bez korekce)



Obr. 6. Spektrum stanovení zinku v mineralizovaném vzorku sedimentu po korekci

V **tab. 2** jsou uvedeny výsledky naměřené absorbance a stanovené koncentrace zinku před a po započtení uvedené korekce spektra.

Tab. 2. Vliv korekce spektra na absorbanci a koncentraci u různých vzorků sedimentů

vzorek	$A_{\emptyset\text{bez korekce}}$ [1]	$A_{\emptyset\text{korekce}}$ [1]	$C_{\emptyset\text{bez korekce}}$ [mg/l]	$C_{\emptyset\text{korekce}}$ [mg/l]
1	0,19499	0,19149	0,57±0,13	0,54±0,13
2	0,19100	0,17910	0,56±0,25	0,52±0,25
3	0,06500	0,03317	0,28±0,13	0,15±0,13

Korekcí spektra vzorku dochází ke změně vyhodnocené hodnoty absorbance na vlnové délce 213,857 nm, a tím i k mírnému snížení stanovené koncentrace zinku ve vzorku. Korekce se také jeví být užitečná např. pro vyloučení falešně pozitivních výsledků stanovení zinku u vzorků, které zinek vůbec neobsahují, ale byly připraveny za použití kyseliny dusičné. Metoda bude dále prověřena pro stanovení zinku ve vzorcích kompostů, u kterých bývá často při rutinní analýze nalezena zvýšená koncentrace zinku.

Závěr

Výsledky studie prokázaly, že stanovení zinku metodou plamenové AAS je zatíženo interferencí s kyselinou dusičnou, bez ohledu na to, zda je použita jako zdroj záření výbojka s dutou katodou nebo zdroj kontinuálního polychromatického záření. Tato interference vede k zdánlivě vyšším stanoveným koncentracím zinku ve vzorku, což může být významné zejména u vzorků s velmi nízkým nebo nulovým obsahem zinku. Korekce pomocí slepého pokusu je možná, nicméně vyžaduje zajištění shodného obsahu kyseliny dusičné ve vzorku i ve slepém pokusu, což může být u vzorků podrobených mineralizaci komplikované. V případě spektrometru schopného měřit podrobný průběh spektra v okolí měřené spektrální čáry stanovovaného prvku je možné provést softwarovou korekci spektra vzorku pomocí spektra slepého pokusu, což bylo ověřeno u vzorků mineralizovaných říčních sedimentů. Rozdíl mezi nekorigovanými a korigovanými výsledky se pohyboval v rozmezí setin až desetiny mg/l.

Poděkování

Autoři děkují paní RNDr. Evě Domincové Bergerové, Ph.D. z Centra polymerních systémů University Tomáše Bati ve Zlíně za provedení srovnávacích analýz pomocí AAS spektrometru Agilent DUO 240FS/240Z/UltraA.

Použitá literatura

- [1] SANSONETTI, J. E. a W. C. MARTIN. Handbook of Basic Atomic Spectroscopic Data. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 2005, **34**(4), 1559-2259 [cit. 2020-02-12]. DOI: 10.1063/1.1800011. ISSN 0047-2689.
- [2] VAN LOON, J. C. *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. New York: Academic Press, 1980. ISBN 978-0-12-714050-6.
- [3] SANZ-MEDEL, A. *Atomic Absorption Spectrometry: An Introduction*, New York: Momentum Press, 2014. ISBN 978-1-60650-435-2.
- [4] HSEU, Zeng-Yei. Evaluating heavy metal contents in nine composts using four digestion methods. *Bioresource Technology*. 2004, **95**(1), 53-59 [cit. 2020-02-12]. DOI: 10.1016/j.biortech.2004.02.008. ISSN 09608524.
- [5] WELZ, Bernhard. *High-resolution continuum source AAS: the better way to do atomic absorption spectrometry*. Great Britain: Wiley-VCH, c2005. ISBN 978-352730736-4.