

Problemy z korygowaniem tła w technice absorpcyjnej spektrometrii atomowej

Ewa Górecka, Dorota Karmasz, Jacek Retka*

Wprowadzenie

Technika absorpcyjnej spektrometrii atomowej (AAS) jest jedną z najczęściej stosowanych metod oznaczania śladowych zawartości metali w próbkach o zróżnicowanym charakterze. Ze względu na dobrą dokładność i precyzję umożliwia uzyskiwanie miarodajnych wyników analiz. Zakłócenia występujące podczas oznaczeń techniką

AAS są dobrze zdefiniowane, szeroko opisywane w literaturze i łatwe do eliminacji. Są to, między innymi, interferencje o charakterze spektralnym. Występowanie absorpcji niespecyficznej światła przez inne składniki próbki niż analizowany pierwiastek (absorpcja atomowa i cząsteczkowa) przy długości fali charakterystycznej dla tego pierwiastka lub rozpraszanie

światła określane jest mianem tła absorpcyjnego i jest jedną z podstawowych interferencji spektralnych pojawiających się podczas analiz wykonywanych techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Pojawienie się tła ma znaczący wpływ na dokładność uzyskiwanych wyników, ze względu na oddziaływanie sygnału absorpcyjnego pochodzącego od składników matrycy próbki

na sygnał analizowanego pierwiastka. Powszechnie stosowanym rozwiązaniem wykorzystywanym w celu kompensacji tła absorpcyjnego jest zastosowanie źródła promieniowania ciągłego (lampa deuterowa) w przypadku techniki płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F AAS) oraz korekcji Zeemana, bądź lampy deuterowej w technice absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS).

W niniejszej pracy przedstawiono sytuację, jakie autorzy napotkali w swej praktyce analitycznej, w których wyżej wymienione sposoby korekcji nie sprawdzają się. W przypadku płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej jest to nadmierne korygowanie tła podczas oznaczania pierwiastków takich jak: nikiel, ołów i kadm w próbkach o dużej zawartości żelaza. W czasie pracy techniką GF AAS problem stanowi przekorygowanie tła

Tabela 1. Wpływ zawartości Fe na wyniki oznaczania Cd w próbkach naturalnych

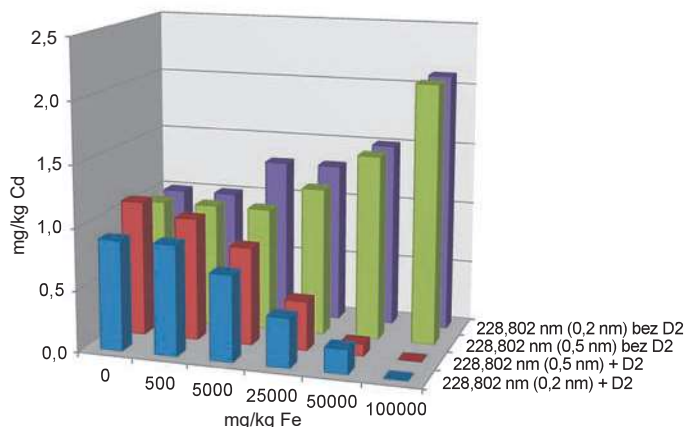
Próbka	Fe (mg/kg)	Wartość odniesienia	ICP OES	Cd (mg/kg)		
				F AAS		
				228,802 nm (0,5 nm) + D ₂	228,802 nm (0,5 nm) bez D ₂	228,802 nm (0,5 nm) + D ₂ + roztwory obciążone Fe
Clay	17000	0,78	0,8	0,5	1,1	0,8
Soil 1	45000	0,21	0,2	-0,4	1,0	0,2
Soil 2	43000	0,82	0,8	0,4	1,2	0,7

Tabela 2. Wpływ zawartości Fe na wyniki oznaczania Pb w próbkach naturalnych

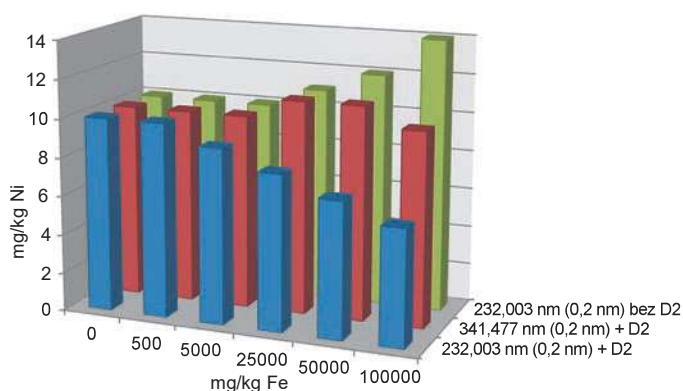
Próbka	Fe (mg/kg)	Wartość odniesienia	ICP OES	Pb (mg/kg)		
				F AAS		
				216,999 nm (0,5 nm) + D ₂	216,999 nm (0,5 nm) bez D ₂	283,307 nm (0,5 nm) + D ₂
Organic Ferrasol	86100	11	10	5	17	11

Tabela 3. Wpływ zawartości Fe na wyniki oznaczania Ni w próbkach naturalnych

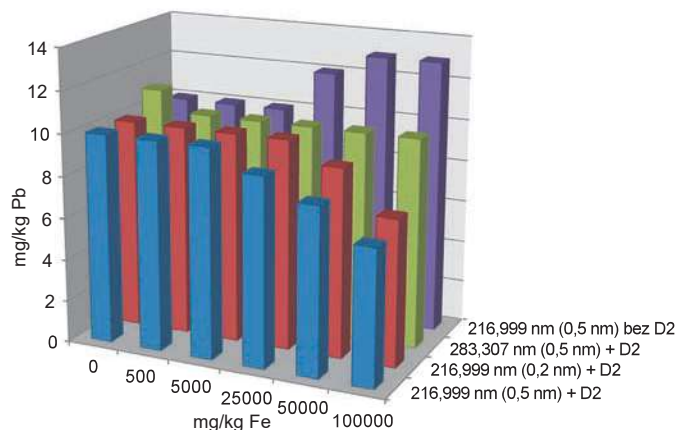
Próbka	Fe (mg/kg)	Wartość odniesienia	ICP OES	Ni (mg/kg)			
				F AAS			
				232,003 nm (0,2 nm) + D ₂	232,003 nm (0,2 nm) bez D ₂	341,477 nm (0,2 nm) + D ₂	341,477 nm (0,2 nm) bez D ₂
Organic Ferrasol	86100	5	5	2	10	5	16



Rys. 1. Wpływ zawartości Fe na sygnał 1 mg/kg Cd



Rys. 2. Wpływ zawartości Fe na sygnał 10 mg/kg Ni



Rys. 3. Wpływ zawartości Fe na sygnał 10 mg/kg Pb

Tabela 4. Wybrane interferencje spektralne w technice AAS

Oznaczany pierwiastek	Długość fali oznaczanego pierwiastka, nm	Zakłócający pierwiastek	Długość fali interferenta, nm	Separacja linii, nm
Nikiel	232,003	Żelazo	232,036	0,033
Pallad	247,643	Ołów	247,638	0,005
Ołów	216,999	Żelazo	216,677	0,322
			217,130	0,131
Kadm	228,802	Żelazo	228,725	0,077
			228,763	0,039

przy zastosowaniu korekcji Zeemana i nakładanie się linii przy użyciu lampy deuterowej podczas oznaczania palladu w obecności ołowiu. Autorzy rozważyli różne sposoby radzenia sobie z opisanymi problemami.

Część doświadczalna

Technika F AAS

W tabelach 1, 2 oraz 3 przedstawiono dane dotyczące przeprowadzonego eksperymentu. Wykonano oznaczenia kadmu, ołowiu oraz niklu w różnego rodzaju próbkach środowiskowych, o wysokiej zawartości żelaza, po wstępnym trawieniu wodą królewską. Próbkę, w których analizowano kadm, ołów i nikiel charakteryzowały się od 8000 do ponad 200 000 razy wyższym stężeniem żelaza względem zawartości badanych metali. Zastosowano technikę absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (F AAS) – płomień powietrze/acetylen. Wykorzystano spektrometr AA Solaar 939 firmy Unicam.

Dla linii analitycznych o niskich długościach fali tło absorpcyjne stanowi duży problem. Charakterystyczne dla badanych pierwiastków długości fali znajdują się w zakresie ultrafioletu, co wymaga korygowania tła. W tym celu wykorzystano źródło promieniowania

ciągłego – lampę deuterową (D_2) typu QuadLine.

Oznaczone zawartości analizowanych metali były znacząco niższe od wartości referencyjnych. W próbce gleby Soil 1 uzyskano nawet wynik ujemny: – 0,4 mg/kg Cd. W celu sprawdzenia zastosowanej procedury analitycznej wykonano analizy porównawcze techniką optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP OES). Te wyniki okazały się być zgodne z wartościami odniesienia.

Linia absorpcyjna żelaza, będącego głównym składnikiem analizowanych roztworów jest tak bliska zastosowanej linii podstawowej pierwiastka oznaczanego (tabela 4), iż pochłaniania ona część promieniowania ciągłego lampy deuterowej. Powoduje to zjawisko nadmiernej korekcji tła przejawiające się właśnie uzyskiwaniem zaniżonych wyników. Szczególnym przypadkiem takiej sytuacji jest otrzymanie ujemnego wyniku oznaczania kadmu w próbce. Zjawisko to nasila się w sytuacji, kiedy zawartość oznaczanego pierwiastka w próbce jest bardzo niska przy wielokrotnym nadmiarze zawartości żelaza, tak jak to miało miejsce w badanych roztworach (rys. 1 – 3).

Podjęto próby doboru takich parametrów pomiarowych, które umożliwiłyby uzyskanie prawidłowych wyników.

Próba zmniejszania szerokości stosowanej szczeliny (z 0,5 nm na 0,2 nm) nie przyniosła spodziewanych rezultatów z powodu zbyt bliskiego sąsiedztwa linii absorpcyjnych każdego z trzech analizowanych pierwiastków względem



linii żelaza (tabela 4). Z kolei wyłączenie korektora tła, a więc wykonanie oznaczeń bez korygowania tła absorpcyjnego skutkowało zawyżeniem wyników (tabele 1 - 3) ze względu na wpływy spektralne pochodzące od bogatej matrycy badanych próbek.

Skutecznym rozwiązaniem problemu okazała się zmiana linii analitycznej oznaczanego pierwiastka (tabele 2 i 3). Było to możliwe w przypadku ołowiu (zmiana linii z 217,0 nm na 2,5-krotnie mniej czułą 283,3 nm) oraz niklu (zmiana z linii 232,0 nm na 2-krotnie mniej czułą 341,5 nm). Wprowadzie zastosowanie mniej czułych linii analitycznych spowodowało podwyższenie granic oznaczalności, ale umożliwiło uzyskanie prawidłowych wyników oznaczania niklu i ołowiu w próbkach z wysoką zawartością żelaza.

Przy oznaczaniu kadmu nie ma alternatywnej linii o wystarczającej czułości. Dlatego też jedynym sposobem, aby uzyskać prawidłowe wyniki było obciążenie roztworów kalibracyjnych odpowiednimi zawartościami żelaza (tabela 1).

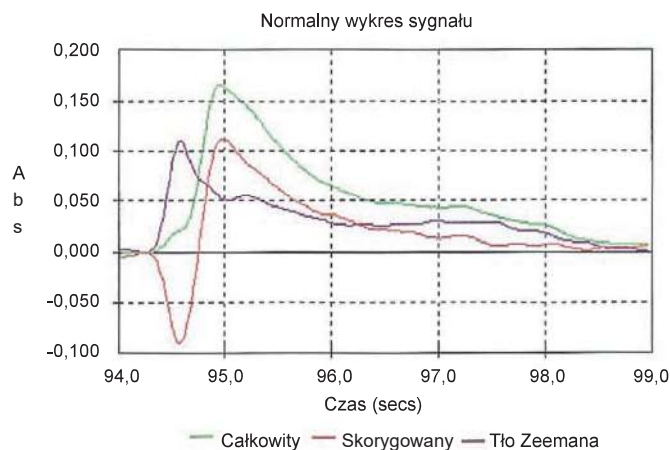
Technika GF AAS

Wykonano oznaczenia śladowych zawartości palladu w próbkach geologicznych techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS). Próbkę trawiono wodą królewską, a następnie wydzielano platynowce na węglu aktywnym przy zastosowaniu kwasu mrówkowego. Do oznaczeń wykorzystano spektrometr AA Solaar 939 QZ firmy Unicam. W celu skorygowania tła

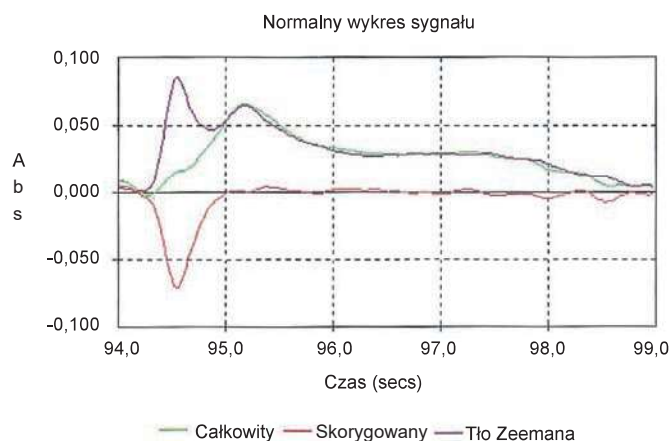
absorpcyjnego zastosowano metodę Zeemana. Dla próbek charakteryzujących się wysoką zawartością ołowiu zaobserwowano występowanie ujemnych sygnałów przy oznaczaniu palladu wynikające z nadmiernego skorygowania tła (rys. 4, 5).

Zjawisko to spowodowane jest nakładaniem się na linię absorpcyjną palladu (247,643 nm) linii absorpcyjnej ołowiu (247,638 nm). Podjęto próby zmiany parametrów pomiarowych w celu eliminacji tego rodzaju interferencji: ustawienie szerokości szczeliny na minimum z 0,5 nm na 0,2 nm, zmiana sposobu korekcji tła z techniki Zeemana na lampę deuterową (D_2), zmiana linii analitycznej dla palladu z 247,6 nm na 340,5 nm. Ustawienie szerokości szczeliny na minimalną (0,2 nm) nie umożliwiło rozdzielenia linii pierwiastka oznaczanego i interferenta (rys. 6). Zmiana sposobu korekcji tła na zastosowanie lampy deuterowej nie pozwoliła również na uzyskanie prawidłowych wyników. Obserwowano wówczas zjawisko sumowania się linii palladu i ołowiu, co powodowało zawyżenie wyników (rys. 7). Skutecznym rozwiązaniem okazała się jedynie zmiana linii analitycznej dla palladu z 247,6 nm na 340,5 nm (rys. 8 i 9).

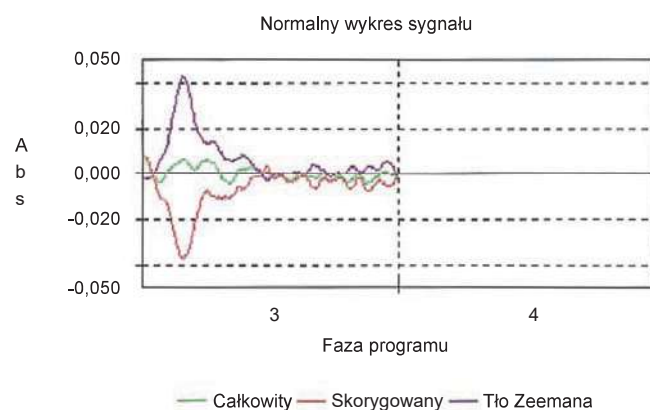
Pomiary palladu w obecności ołowiu przy zastosowaniu linii 340,5 nm, bez względu na szerokość szczeliny oraz rodzaj korekcji tła, pozwoliły na uzyskanie prawidłowych wyników. Należy jednak pamiętać, że metodę tę stosować można, gdy wybór innej linii jest możliwy i gdy oznaczanie przy mniej czułej długości fali zapewnia



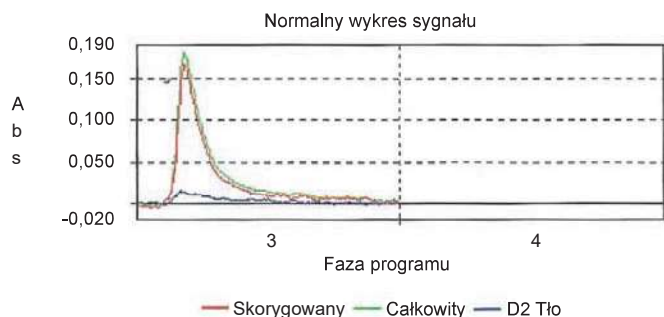
Rys. 4. Sygnał dla próbki geologicznej zawierającej 26 $\mu\text{g/kg}$ Pd oraz 1500 mg/kg Pb. Linia analityczna Pd: 247,6 nm, korekcja Zeeman, szerokość szczeliny 0,5 nm



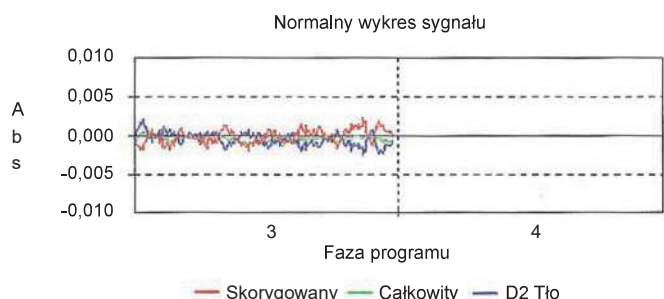
Rys. 5. Sygnał dla próbki geologicznej zawierającej <5 $\mu\text{g/kg}$ Pd oraz 1200 mg/kg Pb. Linia analityczna Pd: 247,6 nm, korekcja Zeeman, szerokość szczeliny 0,5 nm



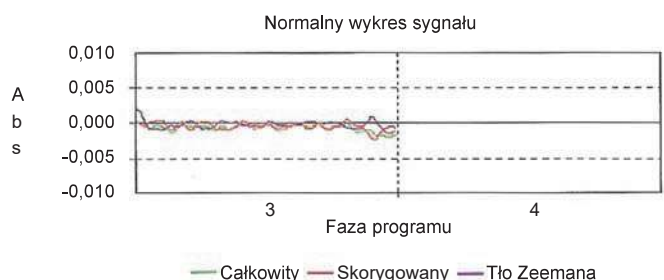
Rys. 6. Sygnał dla próbki syntetycznej zawierającej 50 mg/kg Pb, nie zawierającej Pd. Linia analityczna Pd: 247,6 nm, korekcja Zeeman, szerokość szczeliny 0,2 nm



Rys. 7. Sygnał dla próbki syntetycznej zawierającej 1000 mg/kg Pb, nie zawierającej Pd. Linia analityczna Pd: 247,6 nm, korekcja D_2 , szerokość szczeliny 0,2 nm



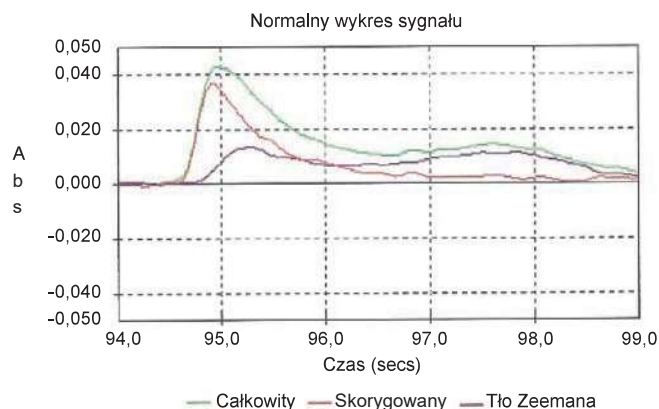
Rys. 8. Sygnał dla próbki syntetycznej zawierającej 1000 mg/kg Pb, nie zawierającej Pd. Linia analityczna Pd: 340,5 nm, korekcja D_2 , szerokość szczeliny 0,5 nm



Rys. 9. Sygnał dla próbki syntetycznej zawierającej 100 mg/kg Pb, nie zawierającej Pd. Linia analityczna Pd: 340,5 nm, korekcja Zeeman, szerokość szczeliny 0,2 nm

Tabela 5. Wpływ Pb na oznaczanie Pd

Opis próbki	Linia analityczna: 247,6 nm Szerokość szczeliny: 0,2 nm		Linia analityczna: 340,5 nm Szerokość szczeliny: 0,5 nm	
	D_2	Zeeman	D_2	Zeeman
	Oznaczona zawartość Pd			
Roztwór syntetyczny 40 $\mu\text{g/kg}$ Pd + 500 mg/kg Pb	53 $\mu\text{g/kg}$	-62 $\mu\text{g/kg}$	40 $\mu\text{g/kg}$	41 $\mu\text{g/kg}$
Próbka naturalna zawierająca 1500 mg/kg Pb	62 $\mu\text{g/kg}$	-312 $\mu\text{g/kg}$	26 $\mu\text{g/kg}$	25 $\mu\text{g/kg}$



Rys. 10. Sygnał dla naturalnej próbki geologicznej zawierającej 26 $\mu\text{g/kg}$ Pd oraz 1500 mg/kg Pb. Linia analityczna Pd: 340,5 nm, korekcja Zeeman, szerokość szczeliny 0,5 nm

wystarczającą granicę oznaczalności (tabela 5) (rys. 10).

Podsumowanie

Jeżeli w pobliżu linii podstawowych pierwiastków analizowanych techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej znajdują się linie absorpcyjne składników matrycy badanych próbek, to wykorzystywanie ogólnie przyjętych sposobów oznaczania, nawet przy zastosowaniu korekcji tła niesie za sobą ryzyko uzyskania nieprawidłowych wyników. Na przykładzie oznaczania niklu, ołowiu i kadmu techniką płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej (F AAS) oraz palladu techniką absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w piecu grafitowym (GF AAS) przedstawiono problemy z nadmiernym kory-

gowaniem tła absorpcyjnego. Zaproponowano optymalne warunki pomiarowe analiz przy występowaniu tła, w sytuacji, kiedy bogata matryca próbek nie pozwala na jego właściwą kompensację. Przedstawione procedury analityczne pozwoliły na efektywne oznaczania niklu, ołowiu, kadmu i palladu w próbkach o bogatej matrycy.

Literatura

- [1] Welz B., Sperling M., „Atomic absorption spectrometry, Third, Completely Revised Edition”, Wiley-VCH Verlag, GmGH (1999).
- [2] Schlemmer G., Radziuk B., „Analytical Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry – A laboratory Guide”, Birkhuser Verlag (1999).
- [3] Praca zbiorowa „Spektrometria atomowa. Możliwości analityczne”, Malamut (2007).
- [4] Praca zbiorowa „Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka”, Malamut (2010).

* Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Centralne Laboratorium Chemiczne, Warszawa