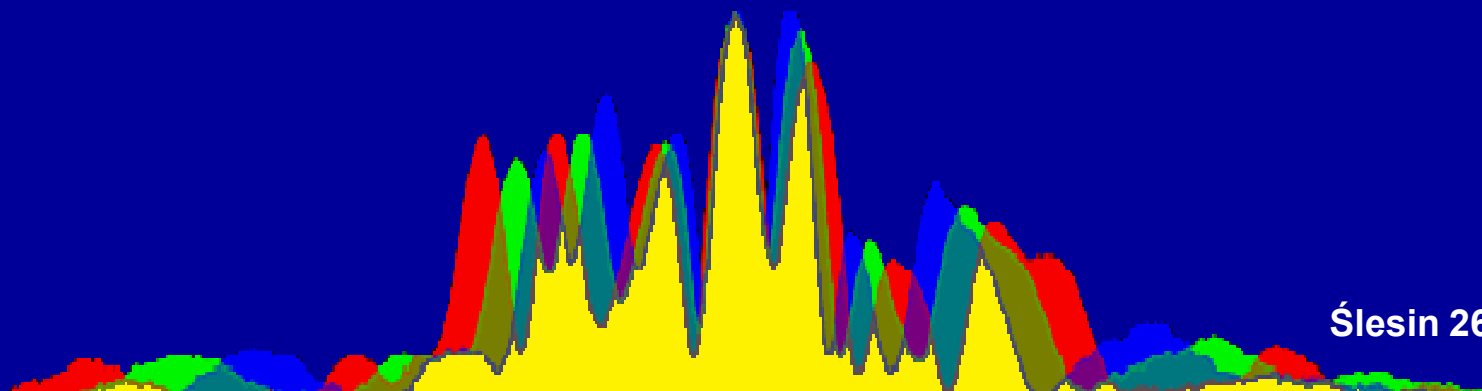




Uniwersytet w Białymstoku
Wydział Biologiczno-Chemiczny

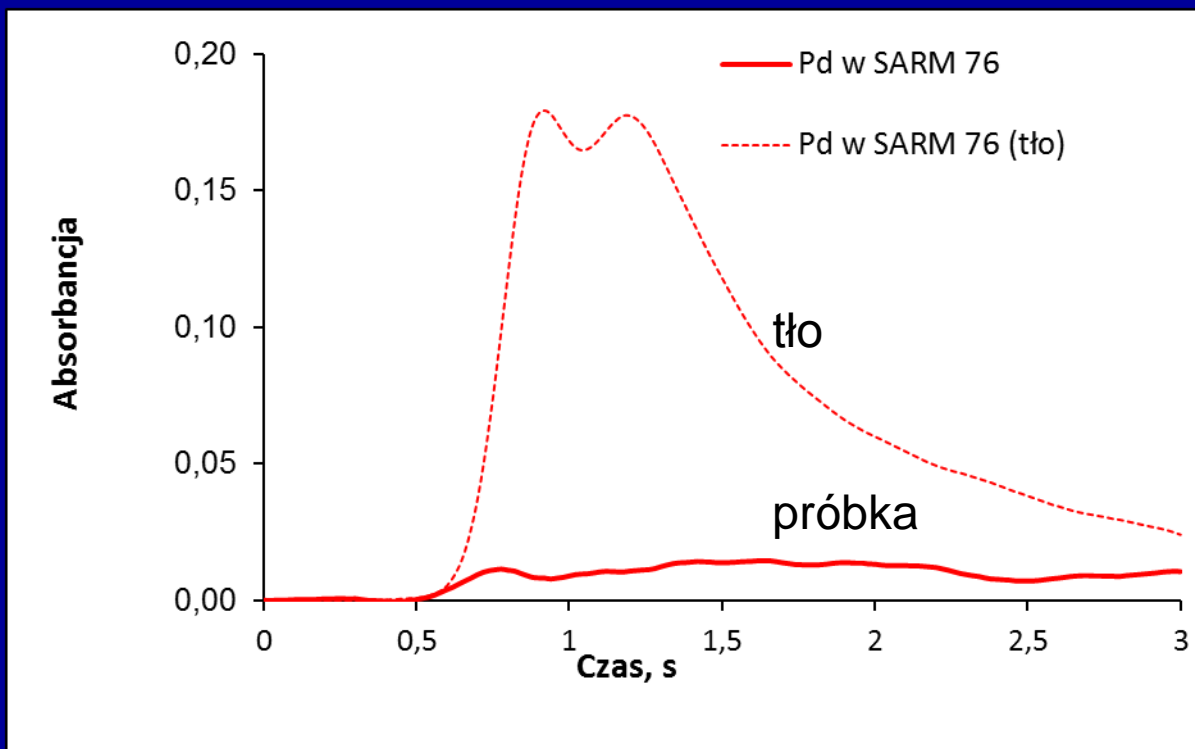
Efekty interferencyjne w atomowej spektrometrii absorpcyjnej

Beata Godlewska-Żyłkiewicz
Elżbieta Zambrzycka



Ślesin 26-28.IX.2014

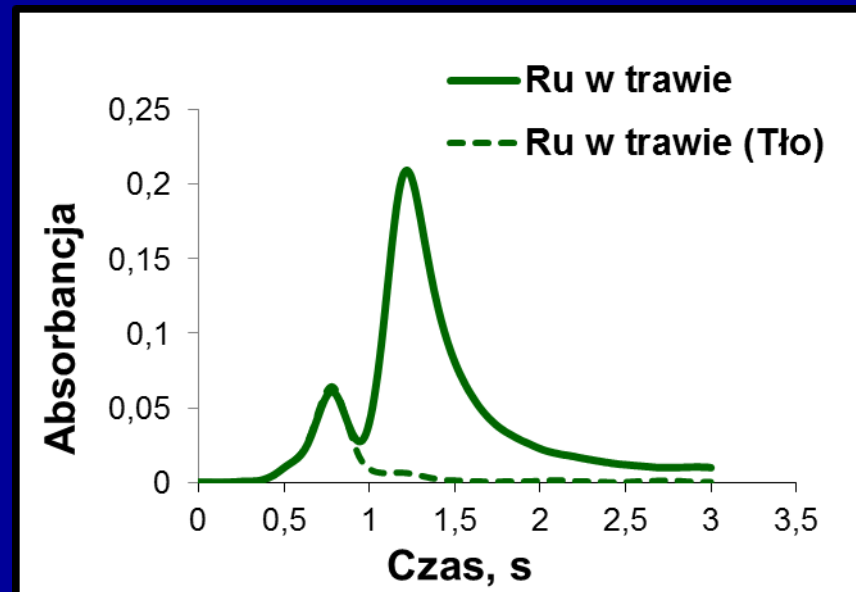
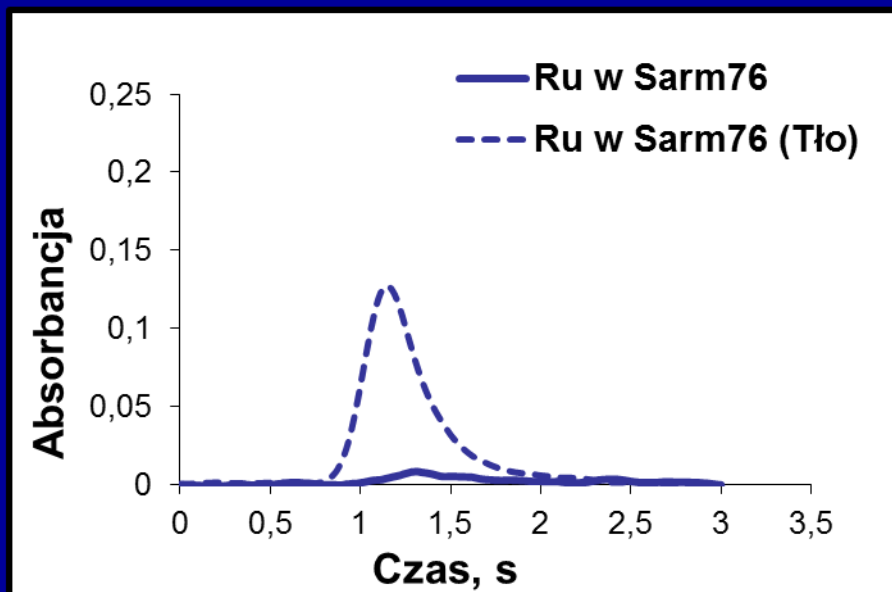
Jak oznaczyć zawartość analitu w próbce?



SARM 76 ruda platyny

Wartość odniesienia Pd: $1,530 \pm 0,032 \mu\text{g g}^{-1}$

Oznaczanie rutenu w próbkach środowiskowych techniką ETAAS



CRM SARM 76 – ruda platyny (zawartość Ru: 0,49 0,023 $\mu\text{g g}^{-1}$)
Trawa (zawartość Ru: 0,05 $\mu\text{g g}^{-1}$)

Czym spowodowane są interferencje w ASA?

- Zakłócenia **spektralne** są spowodowane:
 - nakładaniem się linii atomowej analitu z liniami atomowymi innych pierwiastków obecnych w próbce (absorpcja atomowa)
 - nakładaniem się linii atomowej analitu z pasmami cząsteczek składników matrycy lub gazów płomieniowych (absorpcja cząsteczkowa)
 - rozproszeniem promieniowania na składnikach stałych, przesyconej cieczy lub aerozolu
 - emisją promieniowania (sadza płomienia lub rozgrzany grafit)
- Zakłócenia **niespektralne**
 - Fizyczne
 - Chemiczne
 - Jonizacyjne

Składniki próbki (matryca) +
substancje dodawane do próbek
w procesie przygotowania



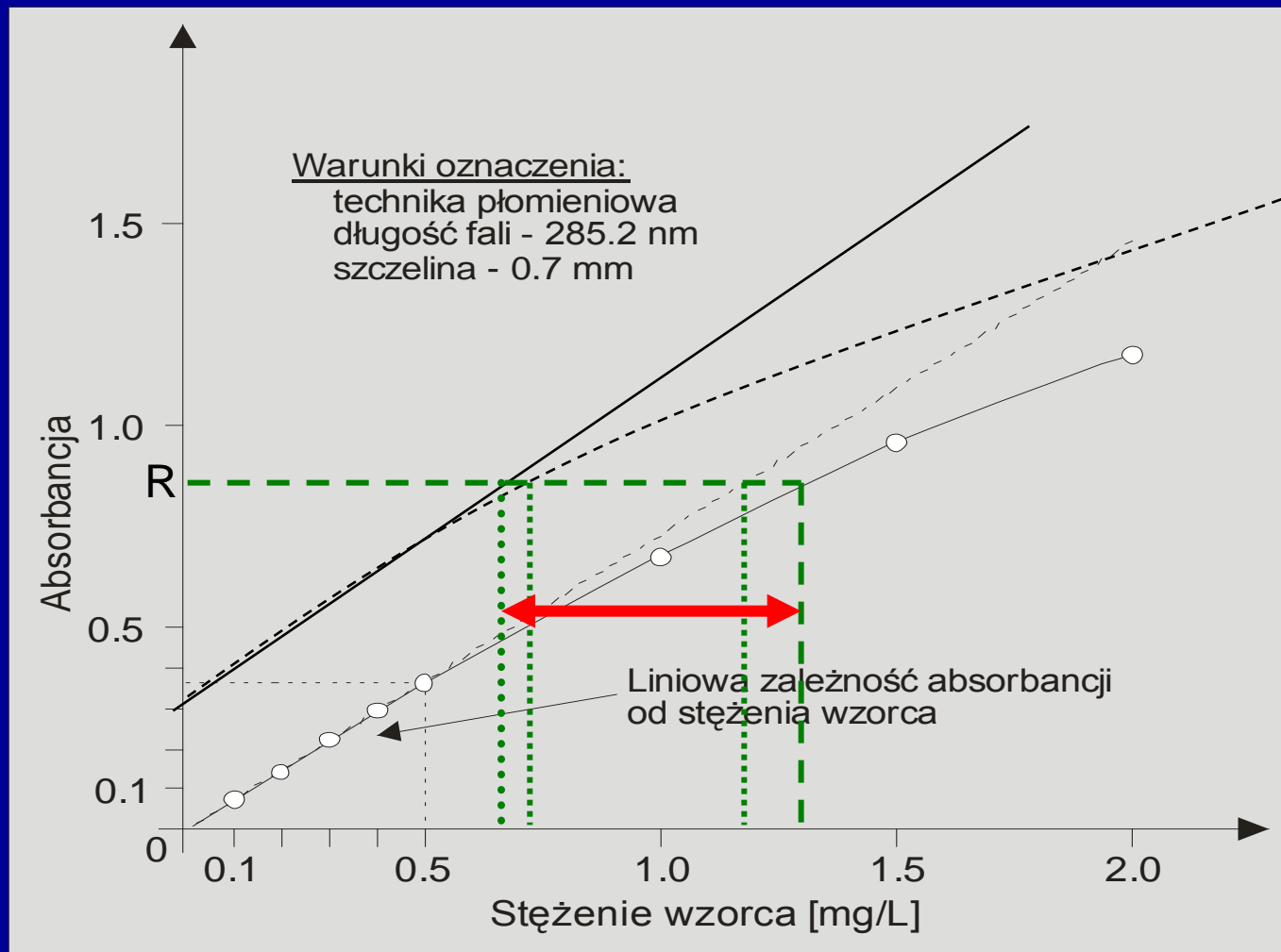
Zakłócenia niespektralne występują w różnych fazach

- Zakłócenia w etapie transportu
- Zakłócenia w etapie odparowania rozpuszczalnika
- Oddziaływania w fazie skondensowanej
- Oddziaływania w fazie gazowej

Efekty interferencyjne można również podzielić na:

- Addytywne - ich wielkość jest tylko funkcją stężenia interferenta
 - Interferencje specyficzne
 - Interferencje niespecyficzne
 - Zanieczyszczenie próbki
- Nieaddytywne – ich wielkość jest funkcją stężenia interferenta i analitu, wpływają na powstawanie sygnału analitycznego
 - Interferent zmienia sygnał analitu
 - Interferent zmienia warunki generacji sygnału
 - Interferent deformuje powstający sygnał

Wpływ interferentów na kształt wykresu wzorcowego (krzywa kalibracyjna i wykres dodatku wz.)



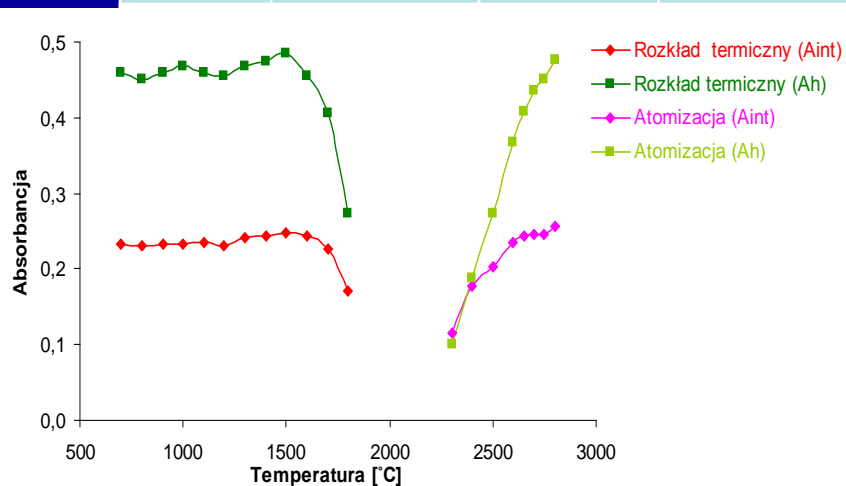
Mechanizm atomizacji Ru



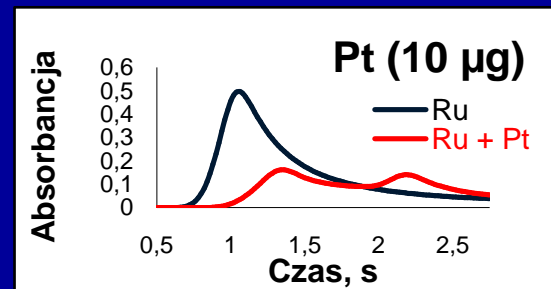
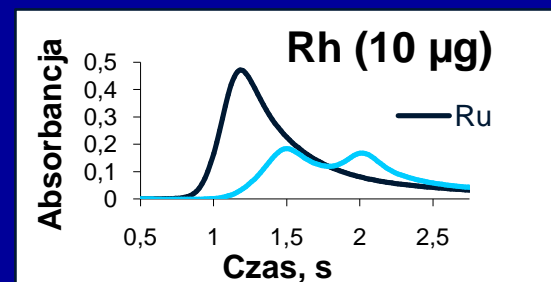
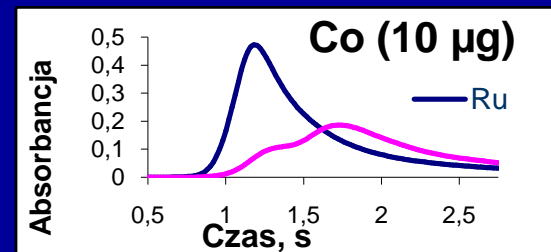
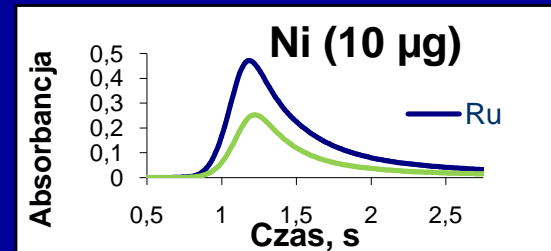
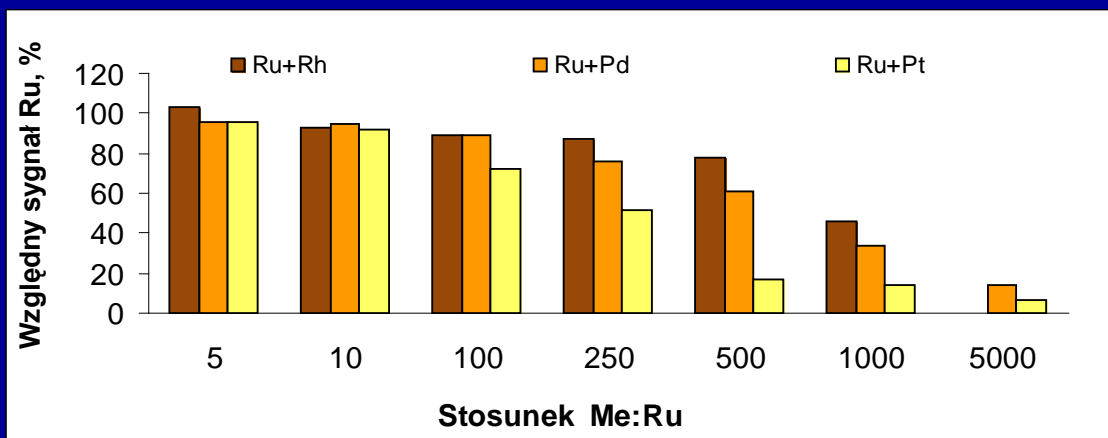
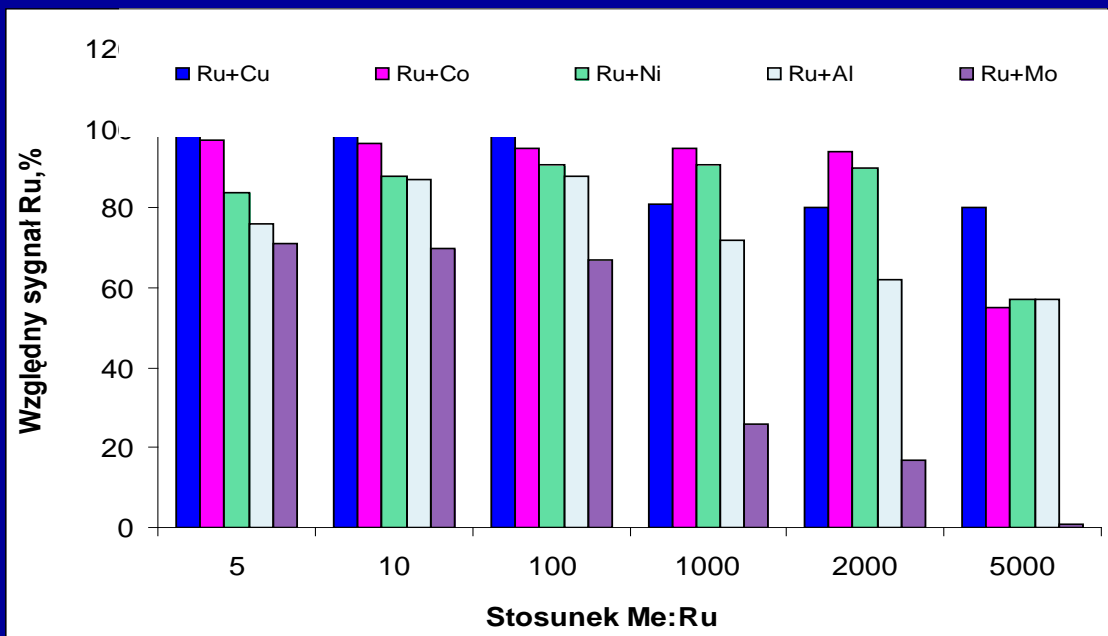
* temperatura przy której metal przechodzi w postać elementarną

** temperatura sublimacji metalu, odpowiada temperaturze pojawiania się sygnału

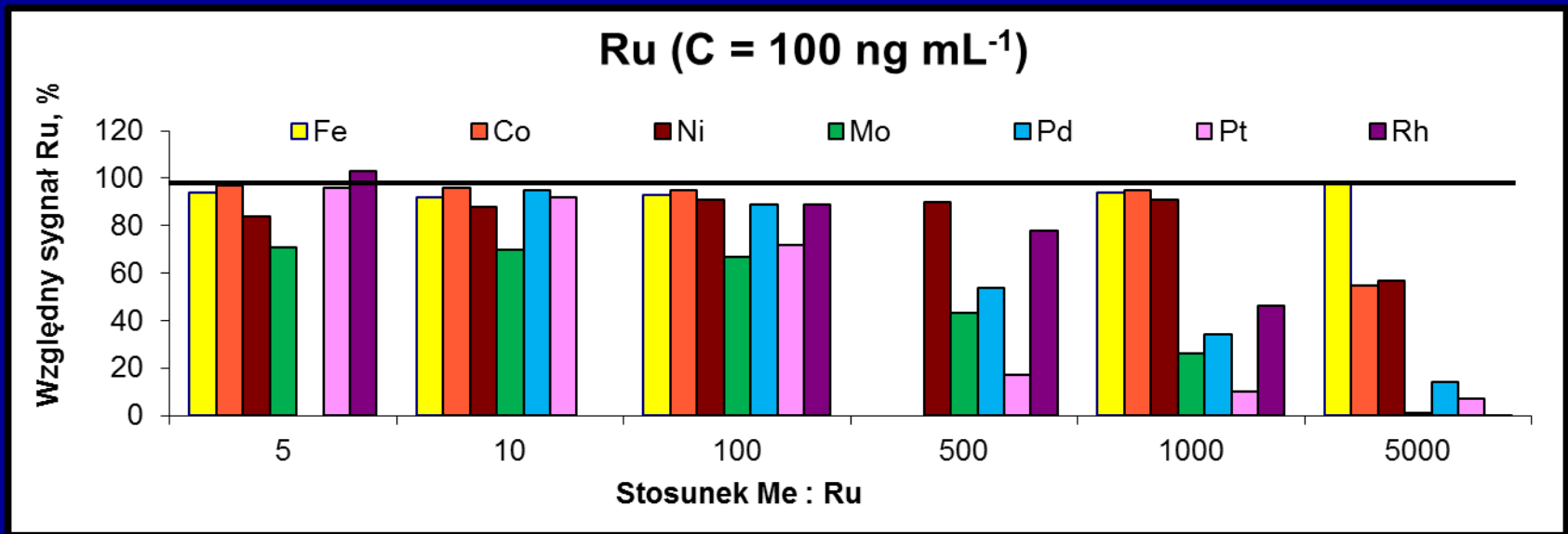
	$T_{\text{top.}}$	$T_{\text{wrz.}}$	T_r tlenków	T pojawiania się $\text{Ru}_{(s)}$ sygnału		E_a , kJ/mol	H_a , kJ/mol
				ETV-ICP- MS	ETAAS		
				1100	1230	371	390
				1500	1630	551	556
				1500	1800	564	565
				1700	2140	625	640



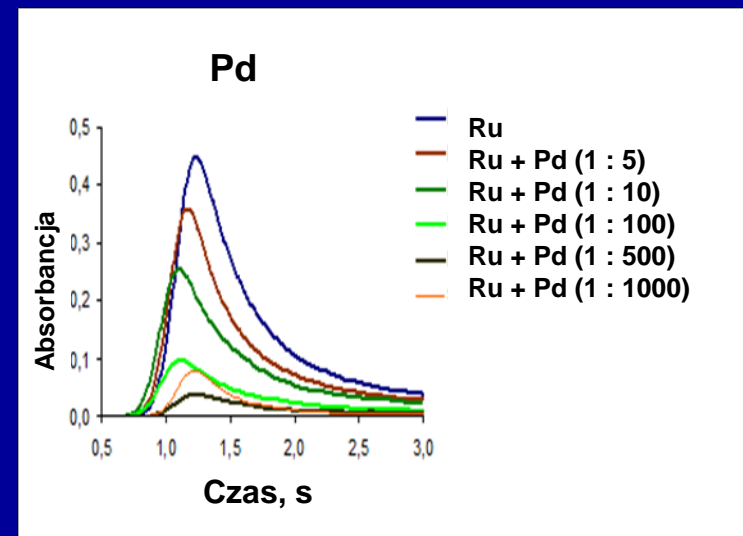
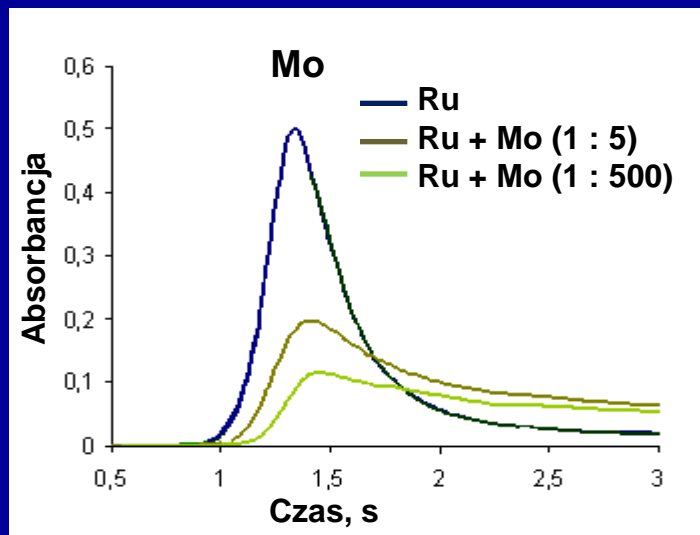
Efekty interferencyjne podczas oznaczania Ru techniką ETAAS



Oznaczanie Ru techniką ETAAS



($T_a = 2650 \text{ C}$, $T_r.t. = 1200 \text{ C}$, czas r.t. = 20 s, $d = 0,2 \text{ nm}$, korekcja tła Zeemana,)



Eliminacja interferencji w ETAAS

Interferencje niespektralne

- dobór warunków rozkładu termicznego i atomizacji (temperatura i czas procesu)
- dobór rodzaju grafitu atomizera
- dobór modyfikatorów chemicznych
- dodatek gazów redukujących (np. wodór) lub utleniających (np. powietrze) w etapie rozkładu termicznego

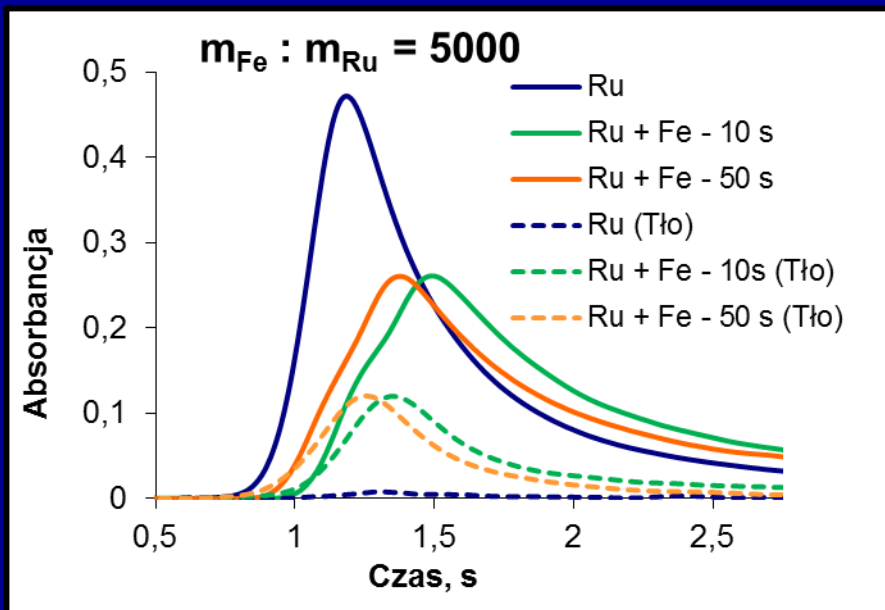
Interferencje spektralne

- zastosowanie efektywnych systemów korekcji tła
- stosowanie spektrometrów o wysokiej rozdzielczości

Wpływ parametrów pomiarowych na sygnał atomizacji 2 ng Ru w obecności 10 µg Fe

Czas rozkładu termicznego

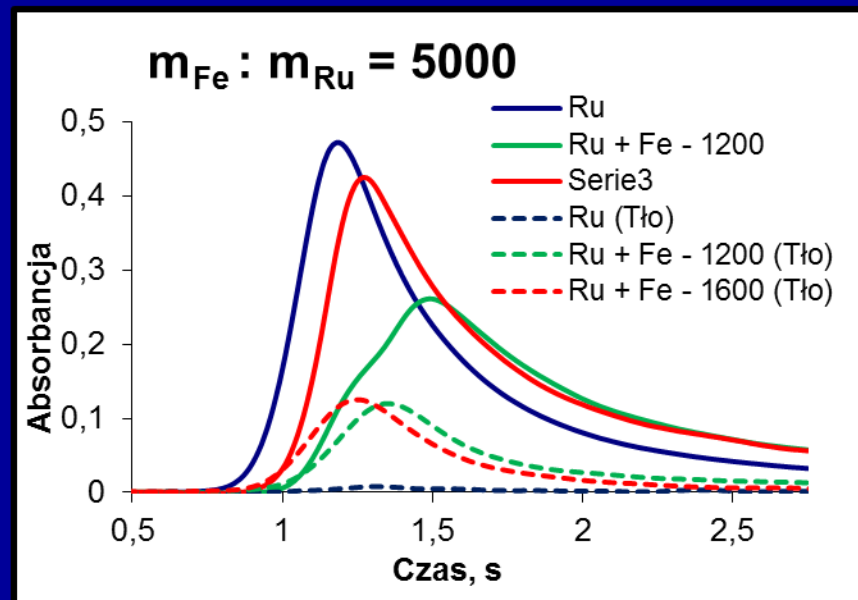
($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_{r.t.} = 1200\text{ C}$, $d = 0,2\text{ nm}$,
korekcja tła = Zeeman)



$t_{r.t.}$ [s]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
10 s	94	60
50 s	81	61

Temp. rozkładu termicznego

($T_a = 2650^\circ\text{C}$, czas r.t. = 10 s, $d = 0,2\text{ nm}$,
korekcja tła = Zeeman)

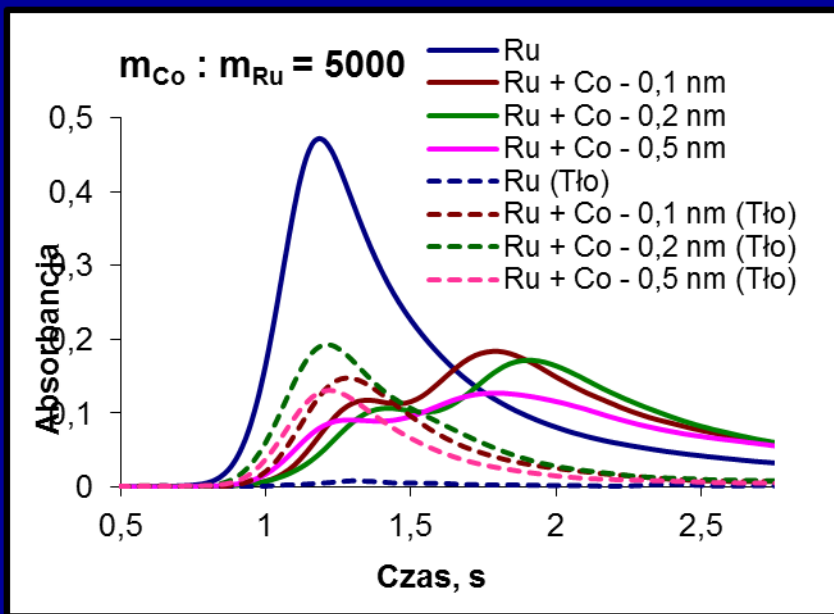


$T_{r.t.}$ [$^\circ\text{C}$]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
1200	94	60
1600	102	98

Wpływ parametrów pomiarowych na sygnał atomizacji 2 ng Ru w obecności 10 µg Co

Szerokość szczeliny spektralnej

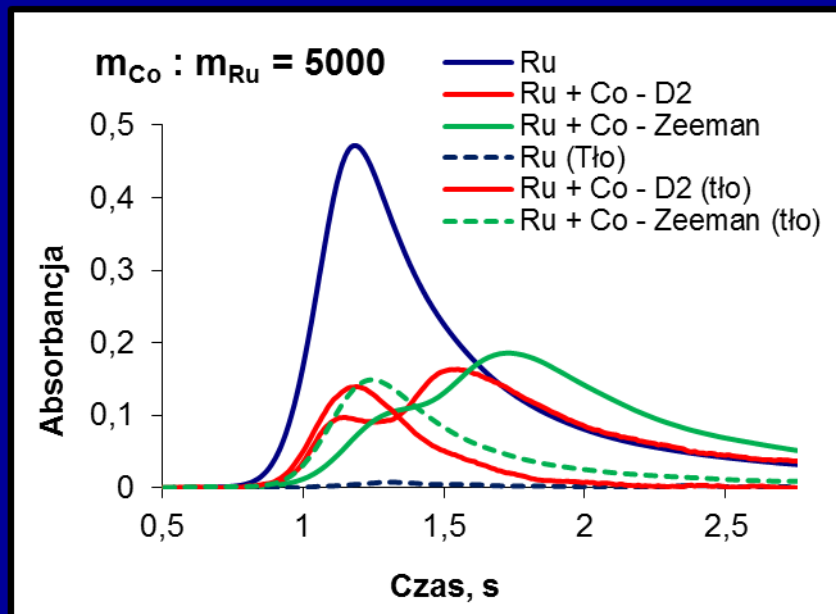
($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_r.t. = 1200\text{ C}$, czas r.t. = 50 s, korekcja tła Zeemana)



d [nm]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
0,1	79	54
0,2	78	53
0,5	76	41

Rodzaj korekcji tła

($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_r.t. = 1200\text{ C}$, czas r.t. = 50 s, d = 0,2 nm)

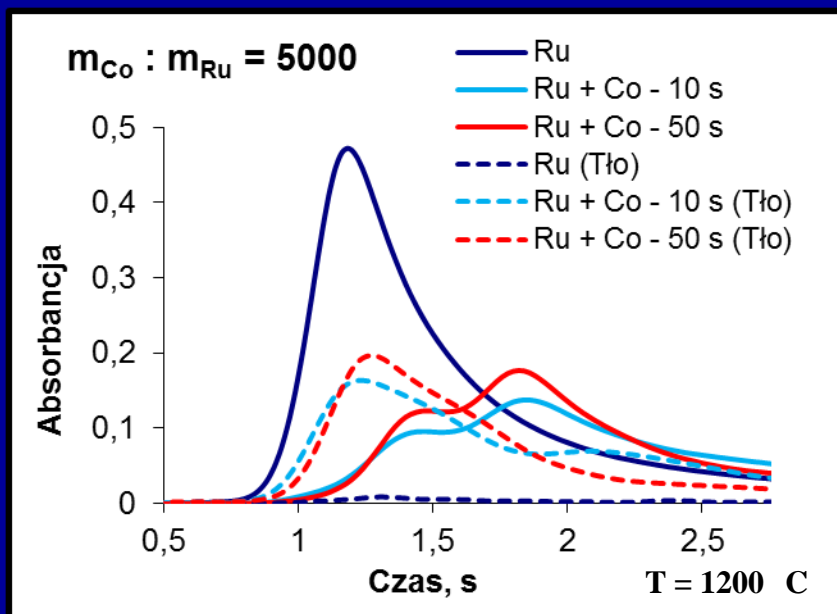


Korekcja tła	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
Zeeman	78	53
D2	76	43

Wpływ parametrów pomiarowych na sygnał atomizacji 2 ng Ru w obecności 10 µg Co

Czas rozkładu termicznego

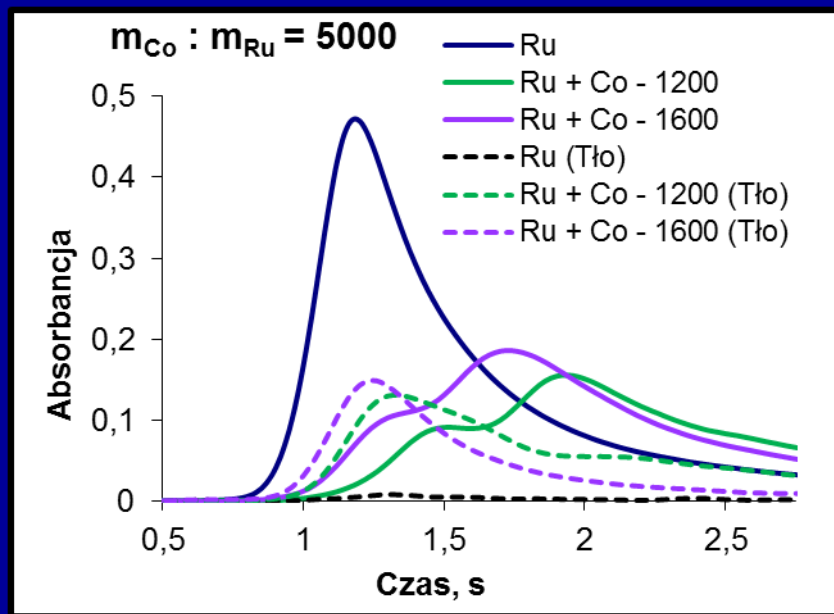
($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_{r.t.} = 1200\text{ C}$, $d = 0,2\text{ nm}$,
korekcja tła Zeemana)



$t_{r.t.}$ [s]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
10	60	32
50	61	39

Temp. rozkładu termicznego

($T_a = 2650^\circ\text{C}$, czas r.t. = 10 s, $d = 0,2$,
korekcja tła = Zeeman)

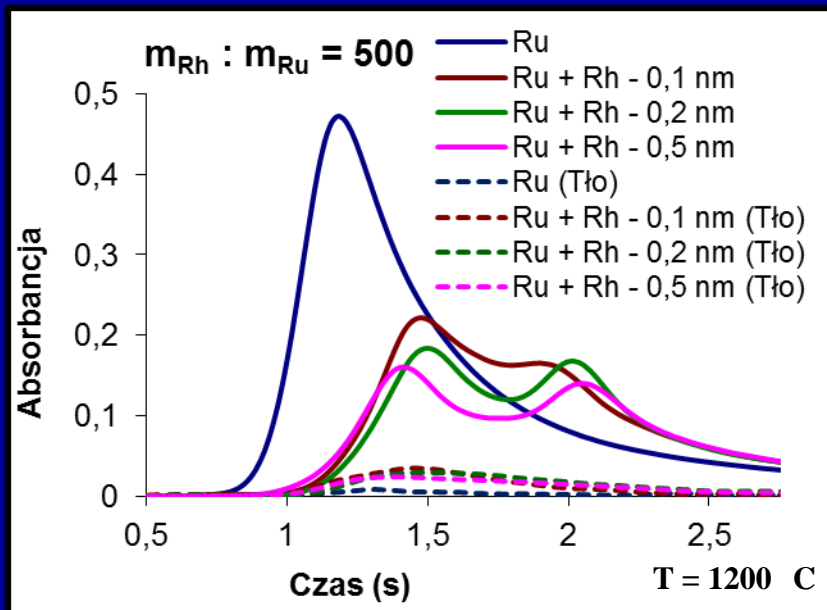


$T_{r.t.}$ [$^\circ\text{C}$]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
1200	61	39
1600	78	53

Wpływ parametrów pomiarowych na sygnał atomizacji 2 ng Ru w obecności 1 μg Rh

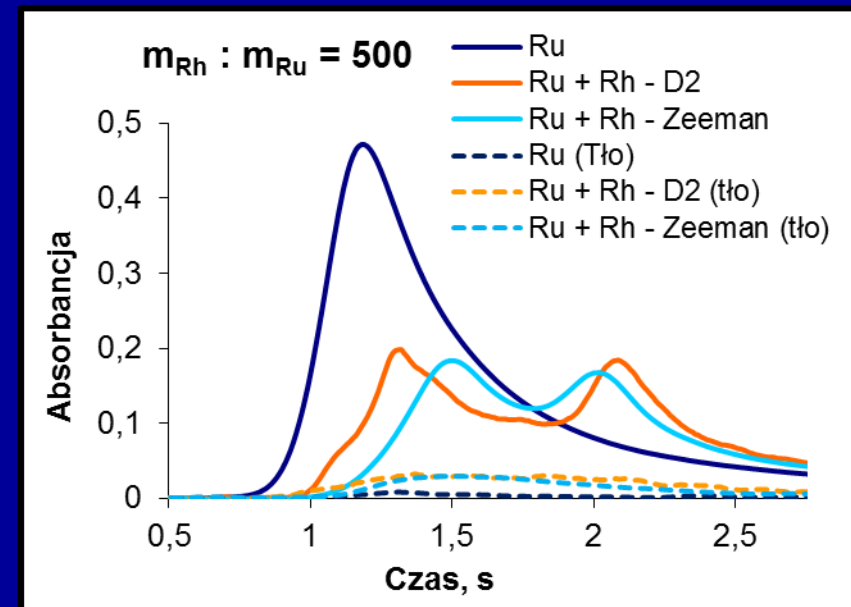
Szerokość szczeliny spektralnej

(Tr.t. = 1600 C, czas r.t. = 10 s, korekcja tła = Zeeman)



Rodzaj korekcji tła

(Tr.t. = 1200 C, czas r.t. = 10 s, d = 0,2 nm)



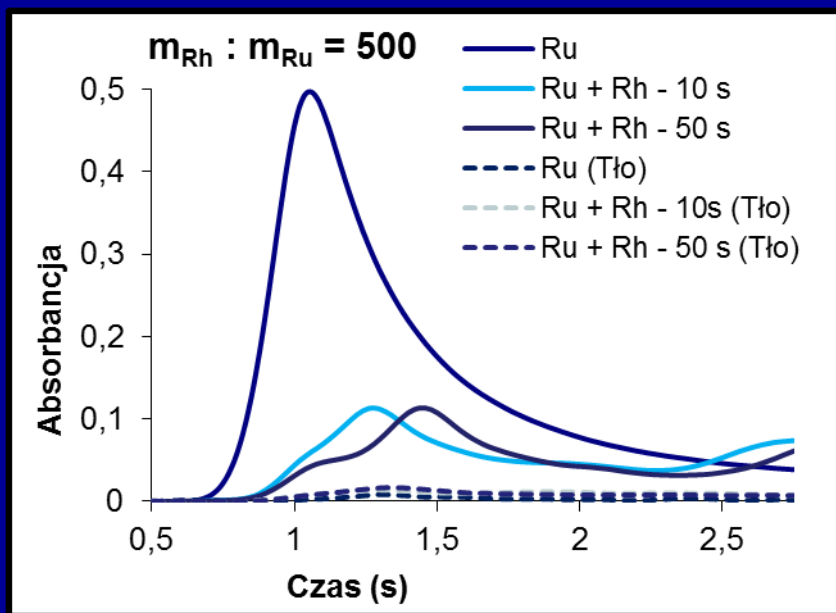
d [nm]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_{h}
0,1	78	61
0,2	78	49
0,5	75	49

Korekcja tła	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_{h}
Zeeman	78	49
D2	83	56

Wpływ parametrów pomiarowych na sygnał atomizacji 2 ng Ru w obecności 1 µg Rh

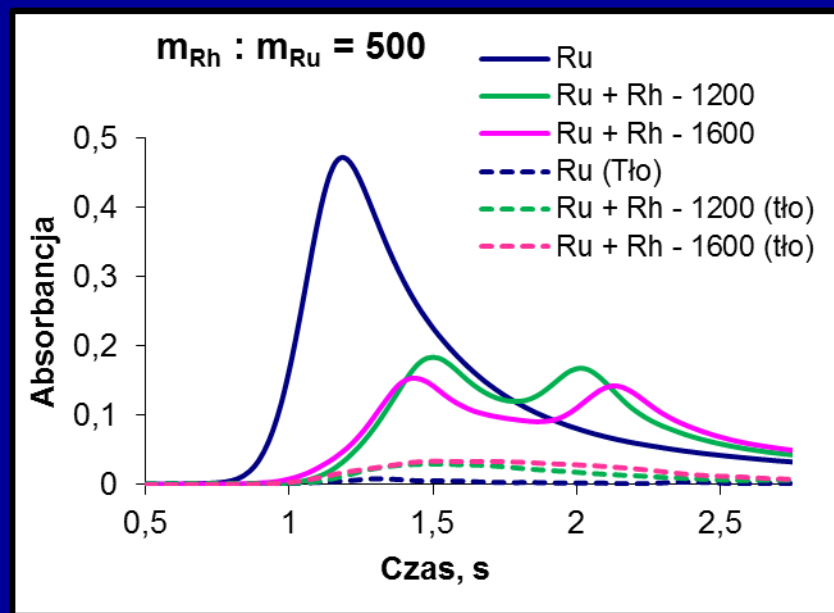
Czas rozkładu termicznego

($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_{r.t.} = 1200^\circ\text{C}$, $d = 0,1\text{ nm}$,
korekcja tła Zeemana)



Temp. rozkładu termicznego

($T_a = 2650^\circ\text{C}$, czas r.t. = 20 s, $d = 0,2$,
korekcja tła Zeemana)



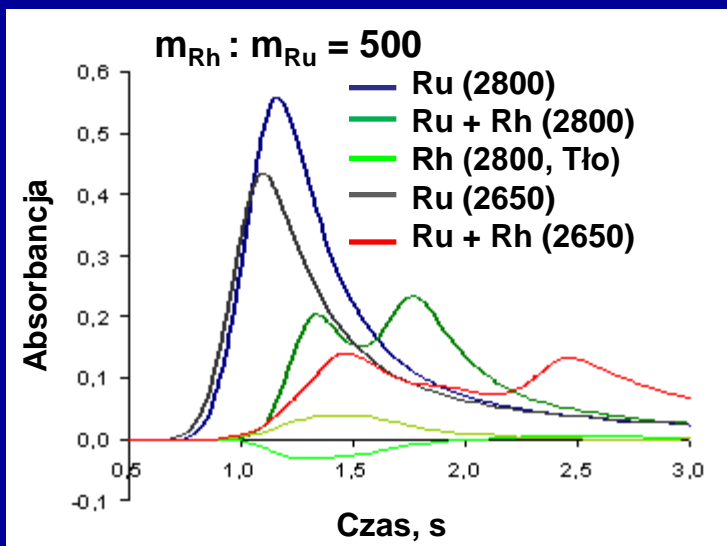
$t_{r.t.}$ [s]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
10	33	18
50	51	28

$T_{r.t.}$ [$^\circ\text{C}$]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
1200	78	59
1600	68	42

Wpływ parametrów pomiarowych na sygnał atomizacji 2 ng Ru w obecności 1 µg Rh

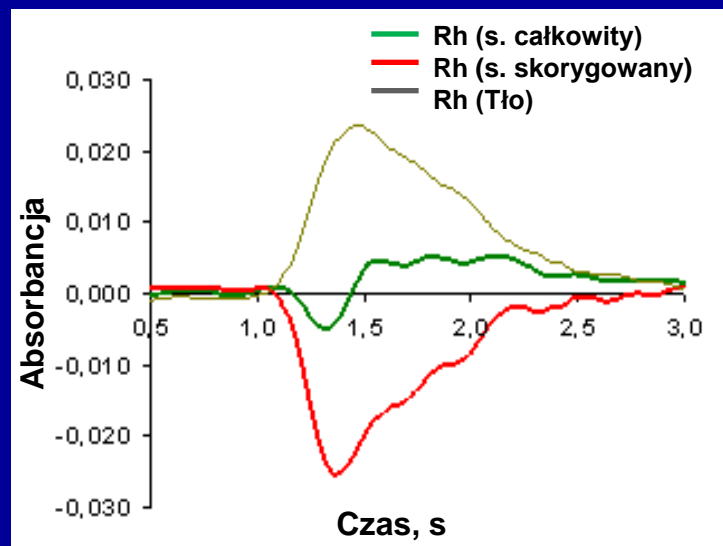
Temperatura atomizacji

($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_r.t. = 1500^\circ\text{C}$, czas r.t. = 20 s, $d = 0,2\text{ nm}$, korekcja tła = Zeeman)



Sygnał atomizacji 1 µg Rh

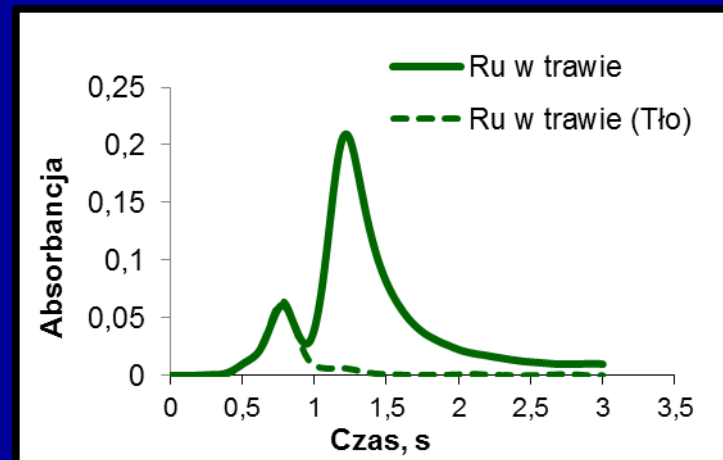
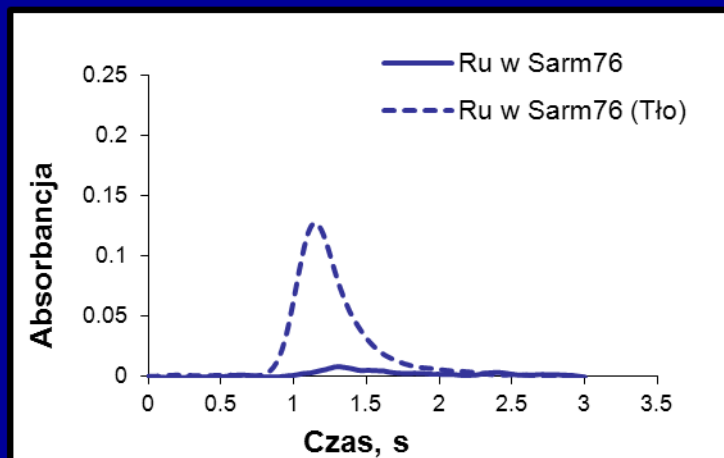
($T_a = 2650^\circ\text{C}$, $T_r.t. = 1200^\circ\text{C}$, czas r.t. = 10 s, $d = 0,2\text{ nm}$, korekcja tła = Zeeman,)



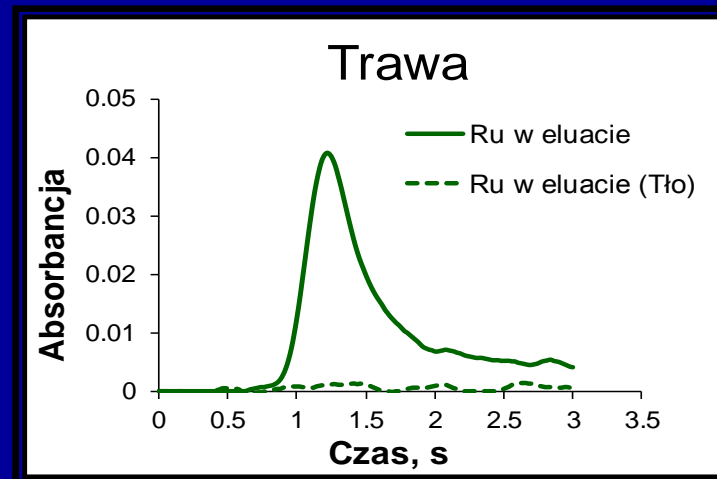
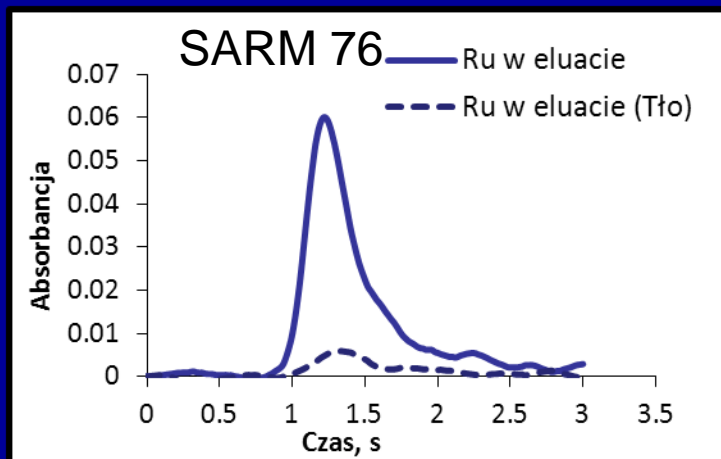
T_a [$^\circ\text{C}$]	Względny sygnał Ru [%]	
	A_{int}	A_h
2650	65	31
2800	61	42

Problem interferencji pochodzących od skomplikowanej matrycy podczas oznaczania Ru techniką ETAAS rozwiązuje wydzielenie Ru na polimerowych sorbentach

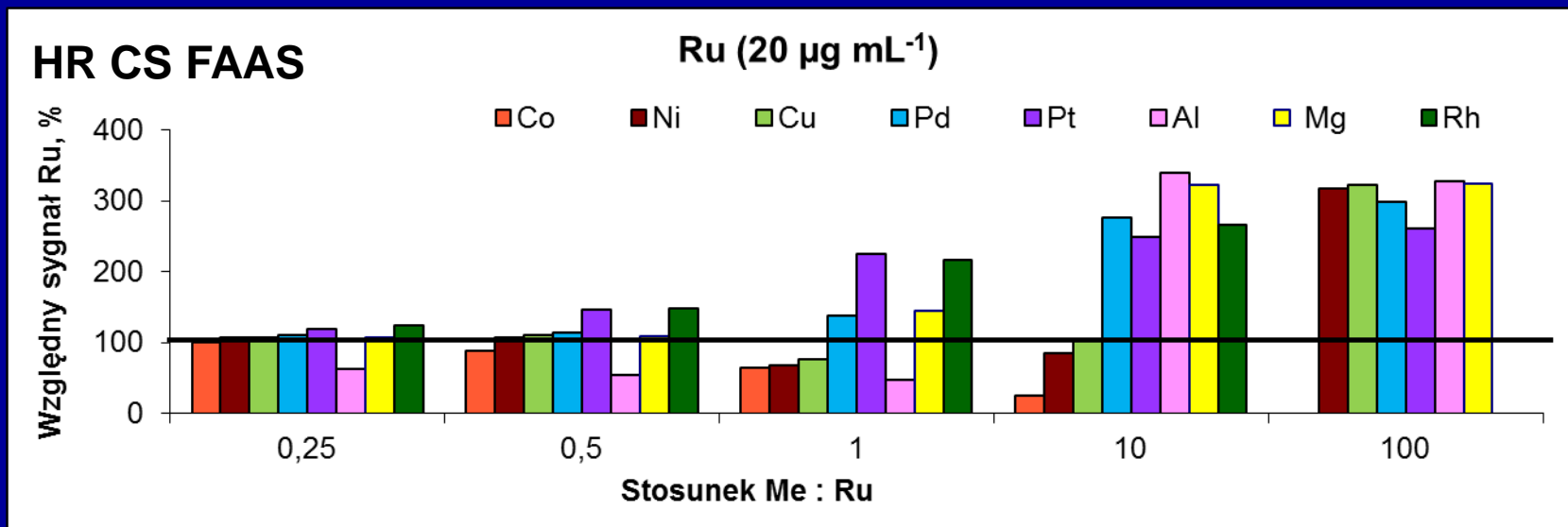
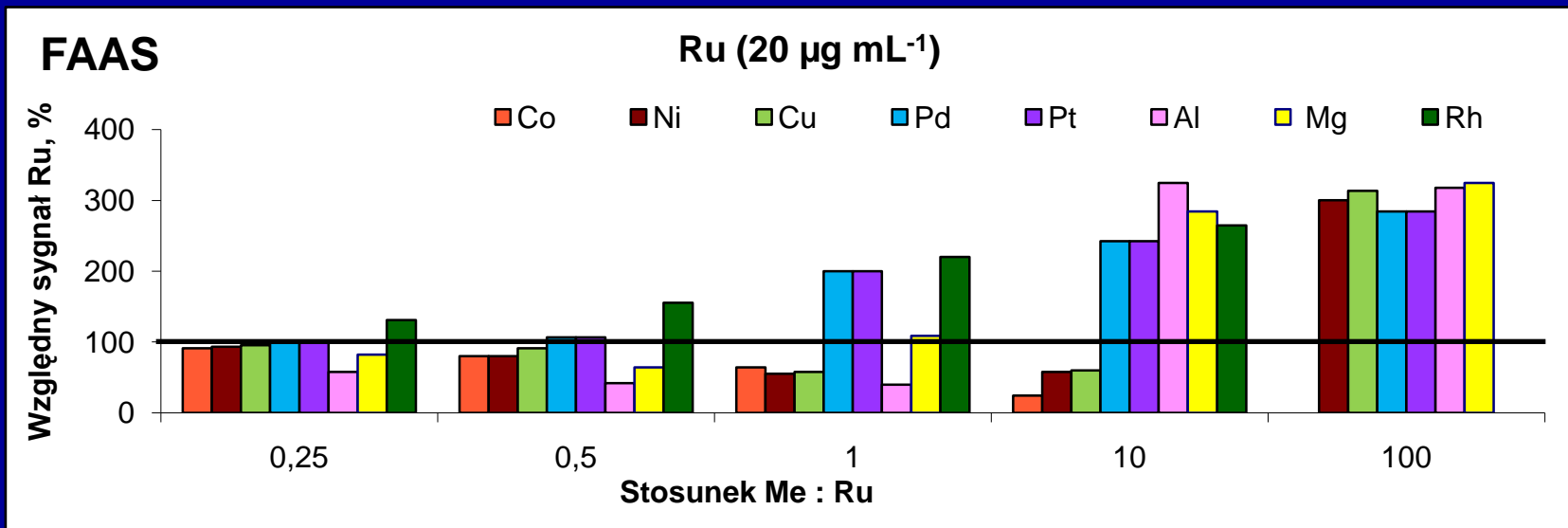
Sygnaly Ru zarejestrowane bezpośrednio w roztworze próbki



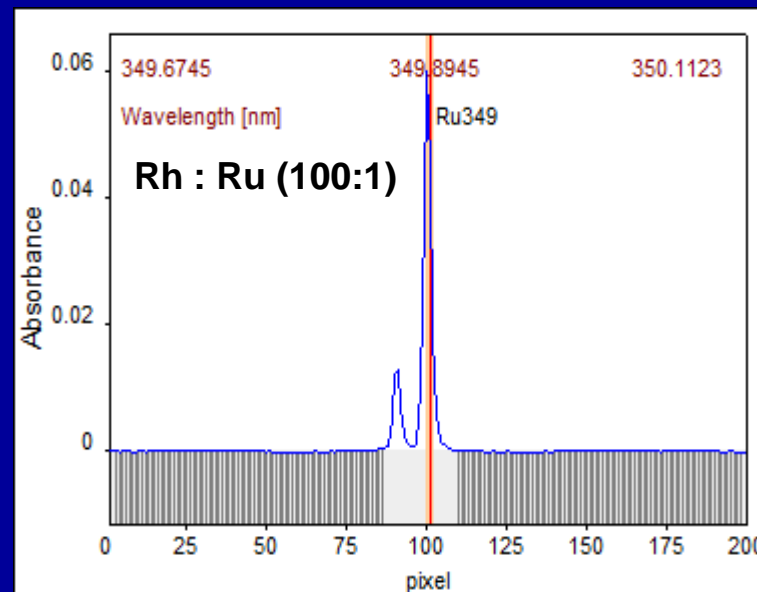
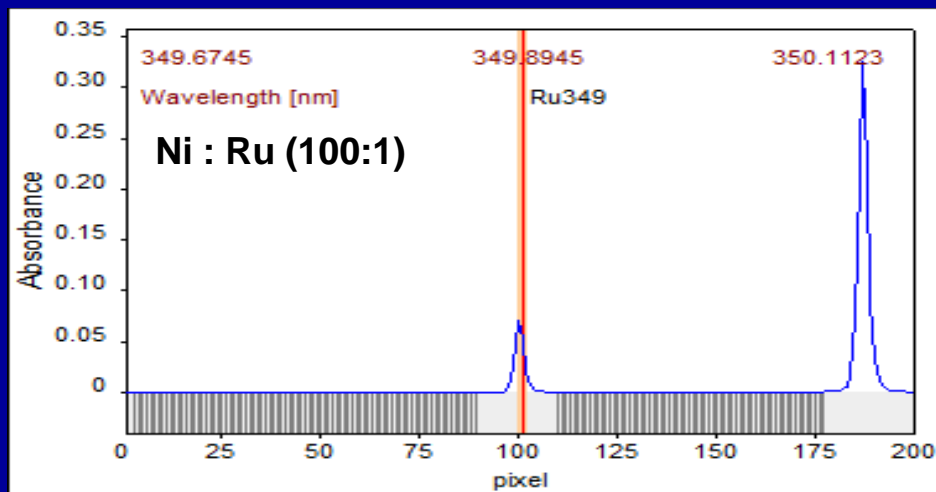
Sygnaly Ru po wydzieleniu na polimerowych sorbentach



Oznaczanie Ru metodą FAAS



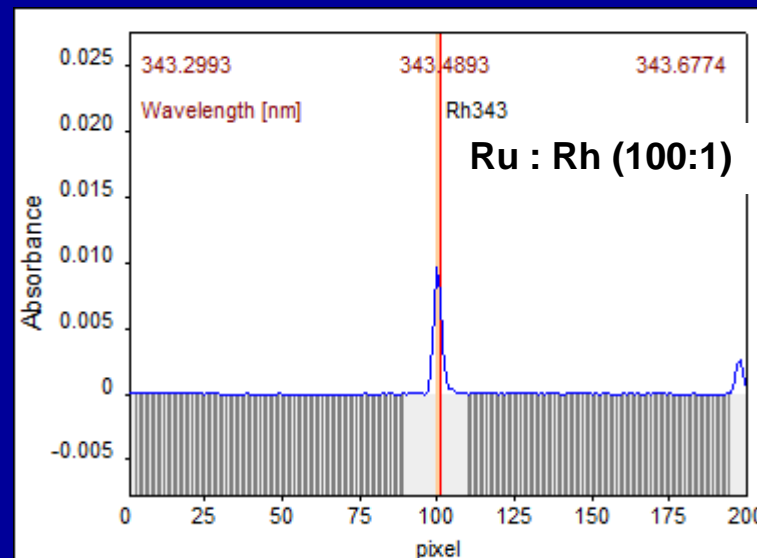
Nowa technika (HR) – nowe możliwości



Linia analityczna [nm]

	rezonansowa	interferująca z linią Ru	$\Delta \lambda$
--	-------------	-----------------------------	------------------

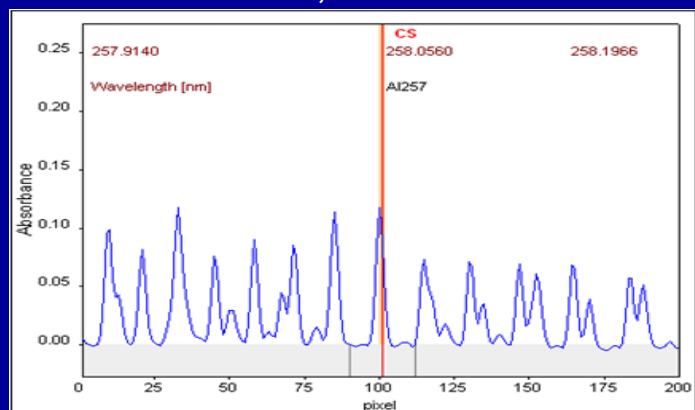
Ru	349,9		
Rh	343,5	349,873	0,027
		350,730	0,830
Pd	247,6	350,250	0,350
		348,977	0,923
Co	240,7	349,568	0,332
Ni	232,0	350,085	0,185
		350,228	0,328
Fe	248,3	349,784	0,116



Zakłócenia spektralne podczas oznaczania S

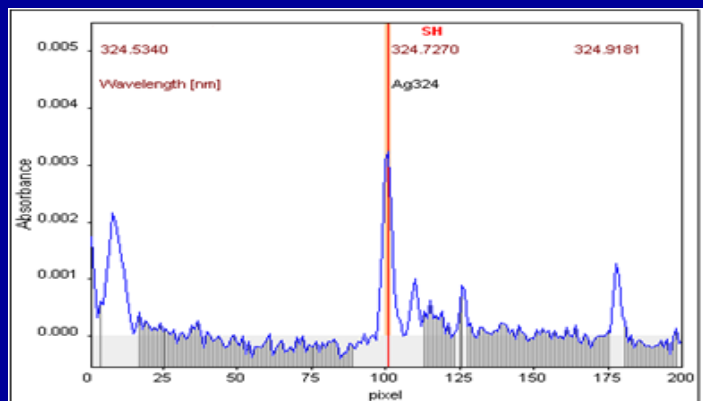
Widmo absorpcyjne CS

$\lambda \cong 258,0 \text{ nm}$



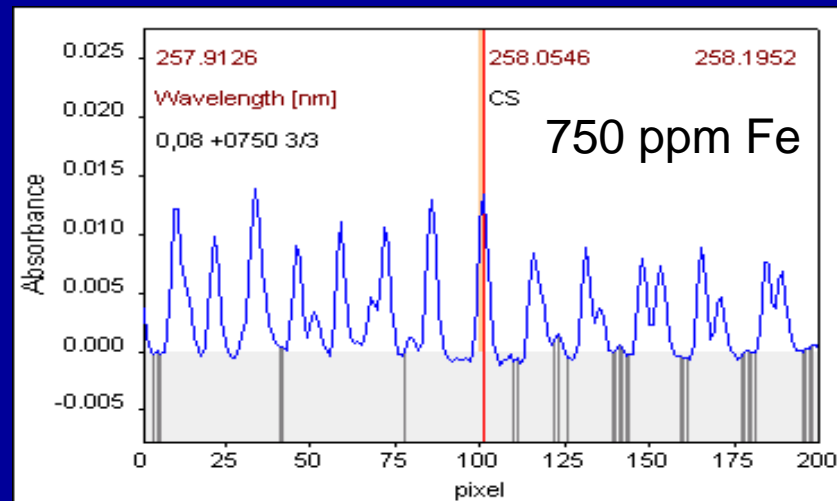
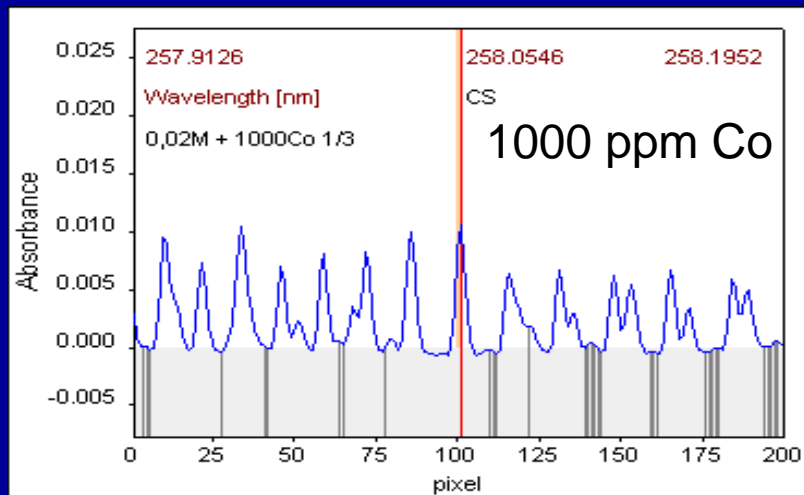
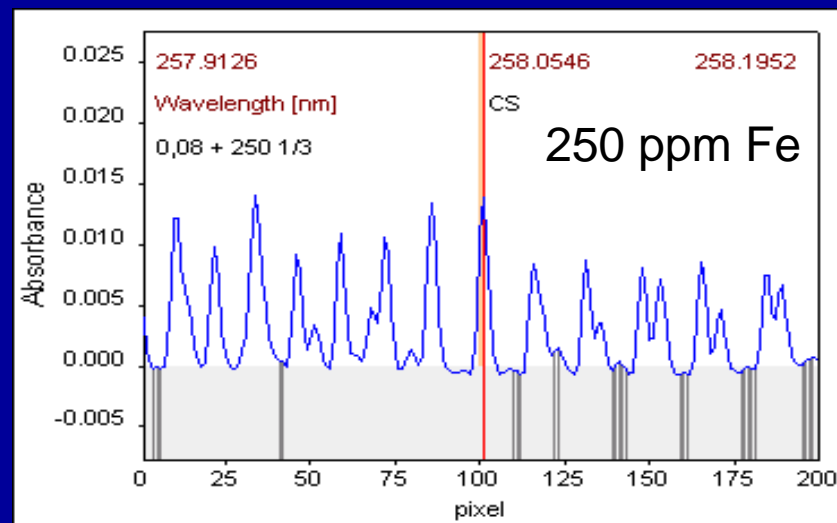
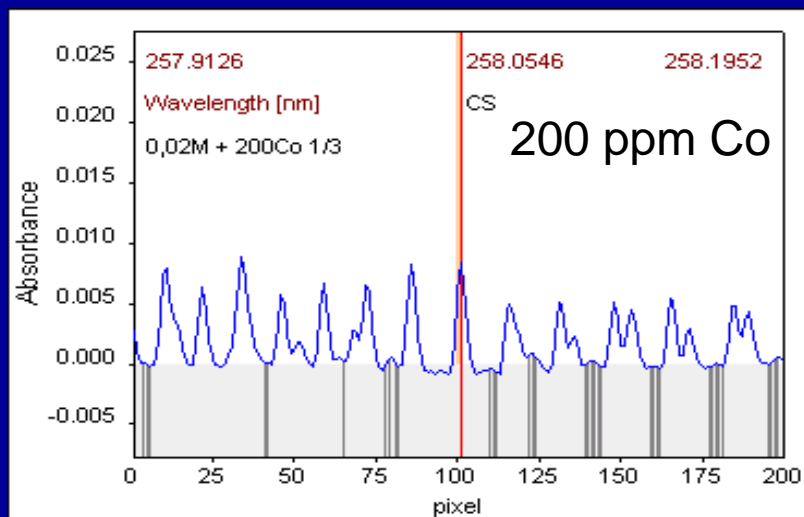
Widmo absorpcyjne SH

$\lambda \cong 324,7 \text{ nm}$

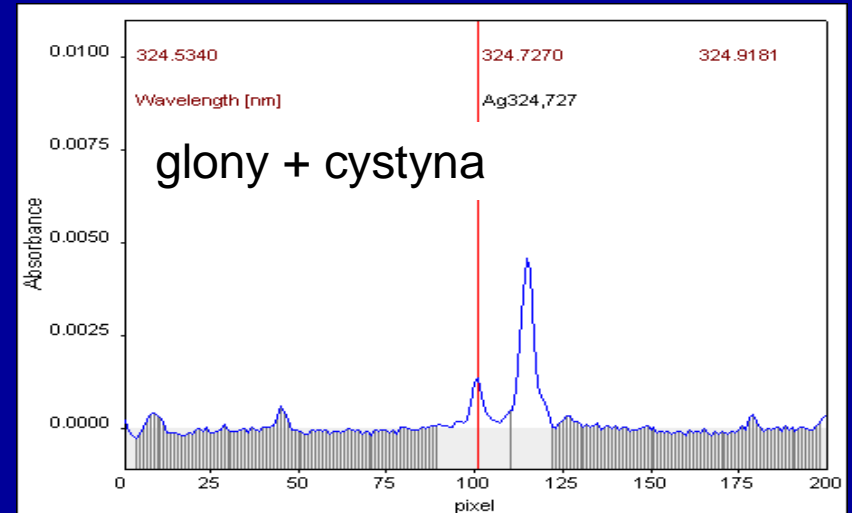
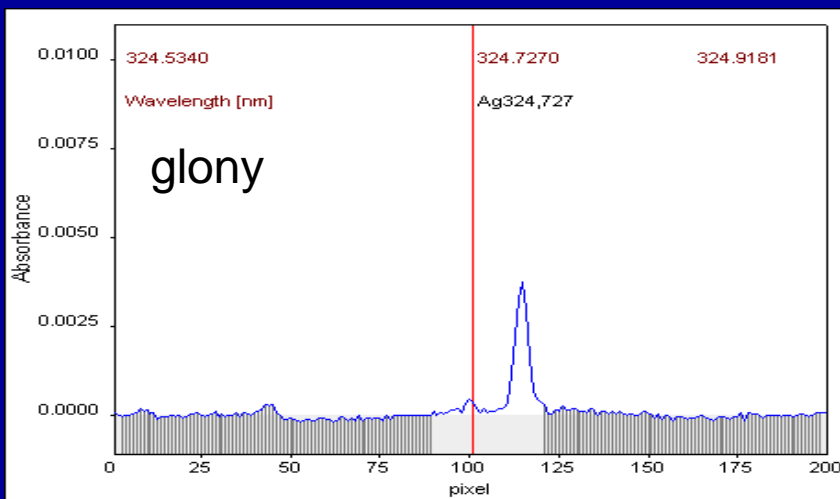
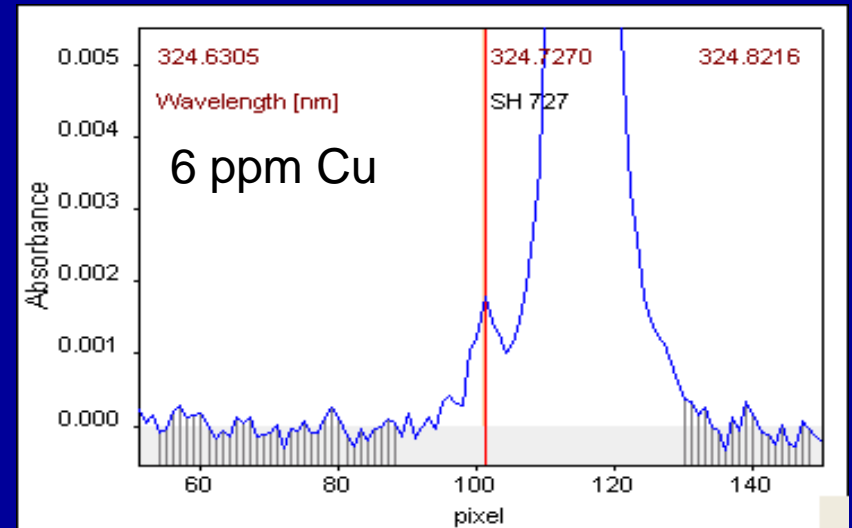
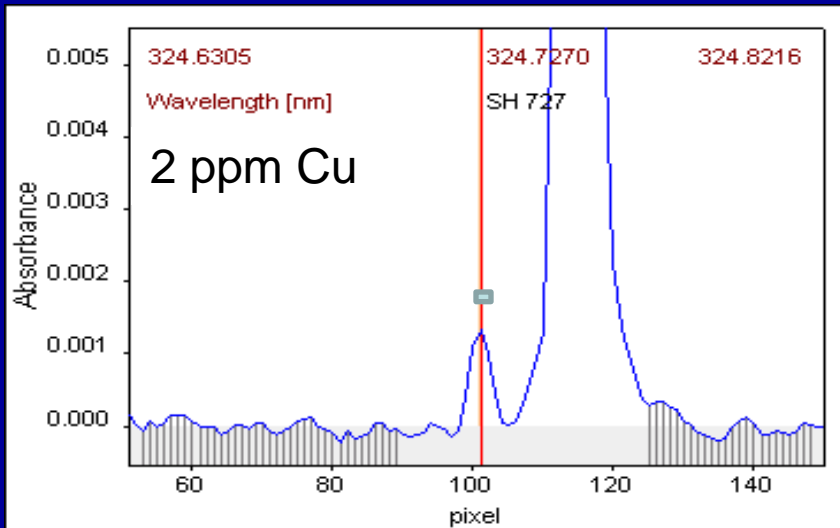


	Linia rotacyjna, nm	Linie interferujących pierwiastków, nm	$\Delta \lambda$, nm	
CS	258,0546	257,916 (Cr)	0,138	
		257,927	} (Fe)	0,128
		258,007		0,048
		258,045		0,029
		258,084 (Co)	0,029	
SH	324,7270	324,600 (Fe)	0,127	
		324,717 (Co)	0,010	
		324,757 (Cu)	0,030	
		324,846 (Ni)	0,119	
		324,852 (Mn)	0,125	

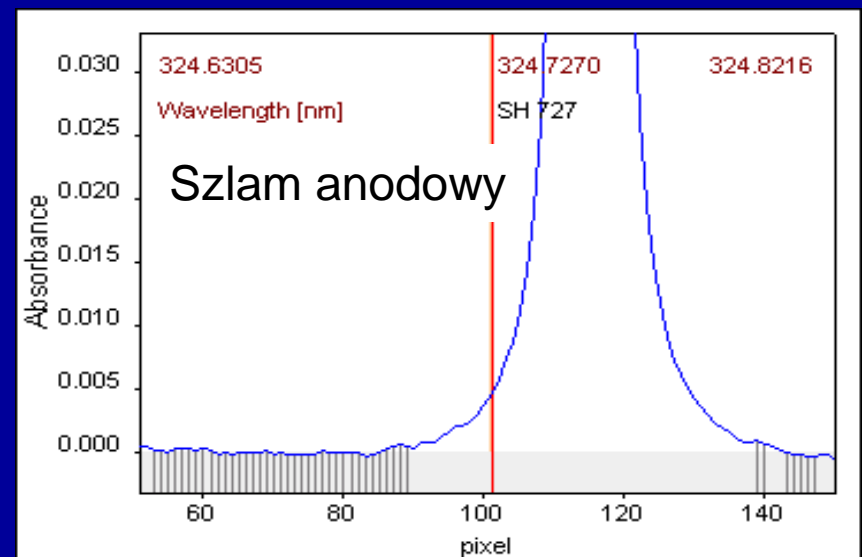
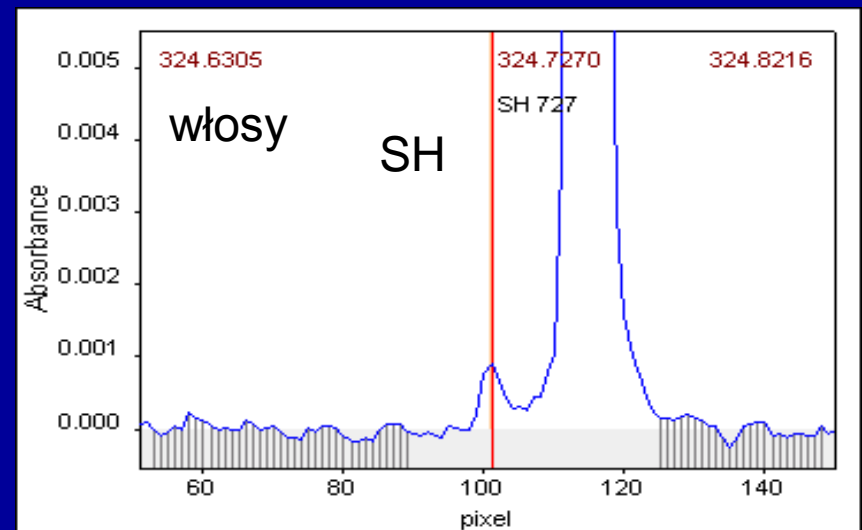
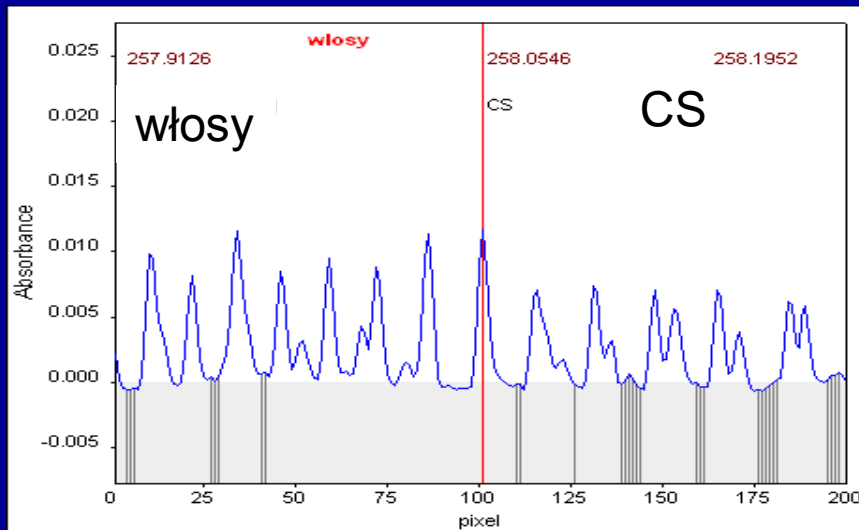
Wpływ substancji towarzyszących na sygnał siarki (CS)



Wpływ substancji towarzyszących na sygnał siarki (SH)



Oznaczanie siarki w próbkach rzeczywistych



Podsumowanie

- Nowa aparatura, ale nadal pojawiają się stare problemy
- Znajomość właściwości fizykochemicznych analitu oraz interferentów pozwala na efektywne usunięcie niektórych wpływów
- Nowa aparatura pozwala na zidentyfikowanie źródeł interferencji
- Najefektywniejszą metodą usuwania interferencji jest chemiczne rozdzielenie analitu i substancji interferujących

Podziękowania

- Firmie Meranco Aparatura Kontrolno-Pomiarowa i Laboratoryjna sp. z.o.o. za udostępnienie do badań spektrometru ContrAA 300



Wybrane parametry charakteryzujące metale

Me	T_w [°C]	T_t [°C]	$T_{r.t.}$ [°C]*	T_a [°C]*
Mo	4639	2623	1800	2750
Ru	4100	2500	1200	2650
Pt	3825	1768	1200	2500
Rh	3695	1964	1300	2800
Pd	2963	1555	1100	2200
Co	2927	1495	1100	2100
Ni	2913	1455	1000	2500
Fe	2861	1538	1100	2100
Cu	2562	1085	850	2100
Al.	2519	660	1500	2300
Mg	1097	651	1100	2800

T_w - temperatura wrzenia [°C], T_t - temperatura topnienia [°C]

$T_{r.t.}$ * - polecana temperatura rozkładu termicznego [°C] przez producenta aparatu Solaar M 6

T_a * - polecana temperatura atomizacji [°C] przez producenta aparatu Solaar M 6

Zakłócenia spektralne podczas oznaczania Ru

Analit	Linia analityczna [nm]	
	najczulsza	interferująca z linią Ru
Ru	349,9	349,873 (Rh)
		349,784 (Fe)
		350,228 (Co)
		350,085 (Ni)

Eliminacja efektów nieaddytywnych

- Wprowadzenie do krzywej kalibracyjnej odpowiednich współczynników (korekcja matematyczna np. w ICP-MS)
- Krzywa kalibracyjna skonstruowana na bazie matrycy próbki (lub syntetycznej mieszaniny składników próbki)
- Zastosowanie metod ekstrapolacji wykorzystujących fragment krzywej kalibracyjnej przygotowany na bazie rzeczywistej próbki