

**Zastosowanie techniki generowania wodorków,
wzbogacania *in situ* w „pułapce atomów”
i płomieniowej absorpcyjnej spektrometrii atomowej
w analizie śladowej i specjacyjnej pierwiastków
w próbkach biologicznych i środowiskowych**

Magdalena Krawczyk

***Politechnika Poznańska
Zakład Chemii Analitycznej***

GENEROWANIE WODORKÓW

- ✦ Powstawanie atomowego wodoru:

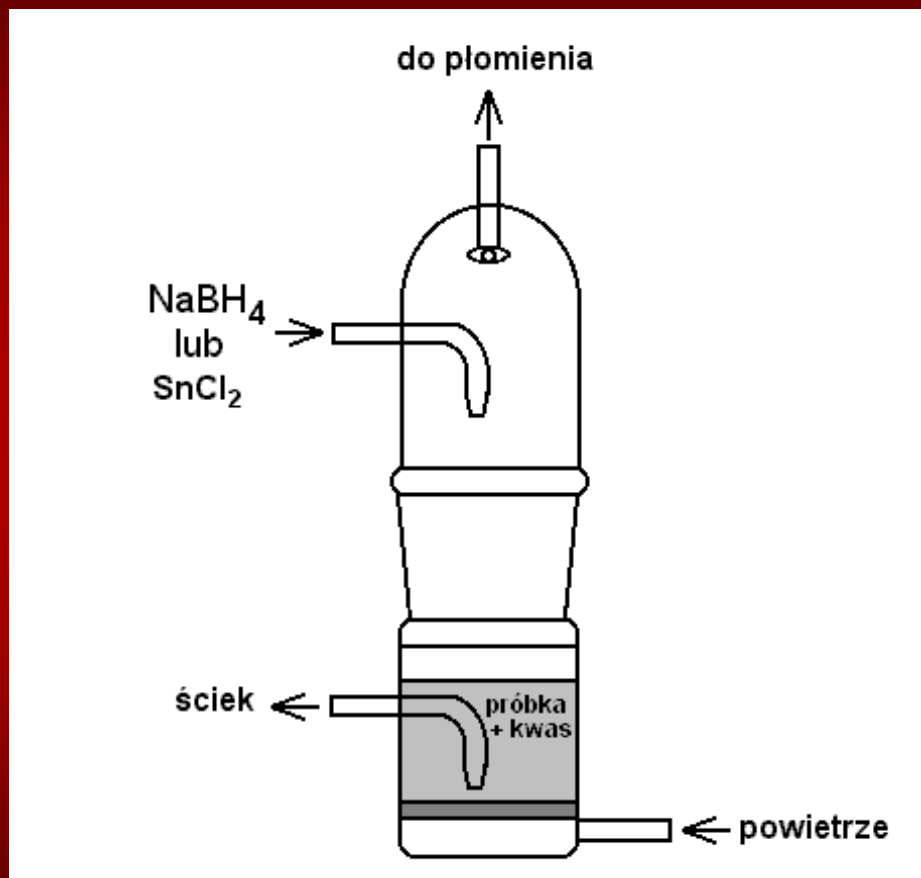


- ✦ Tworzenie lotnych wodorków:



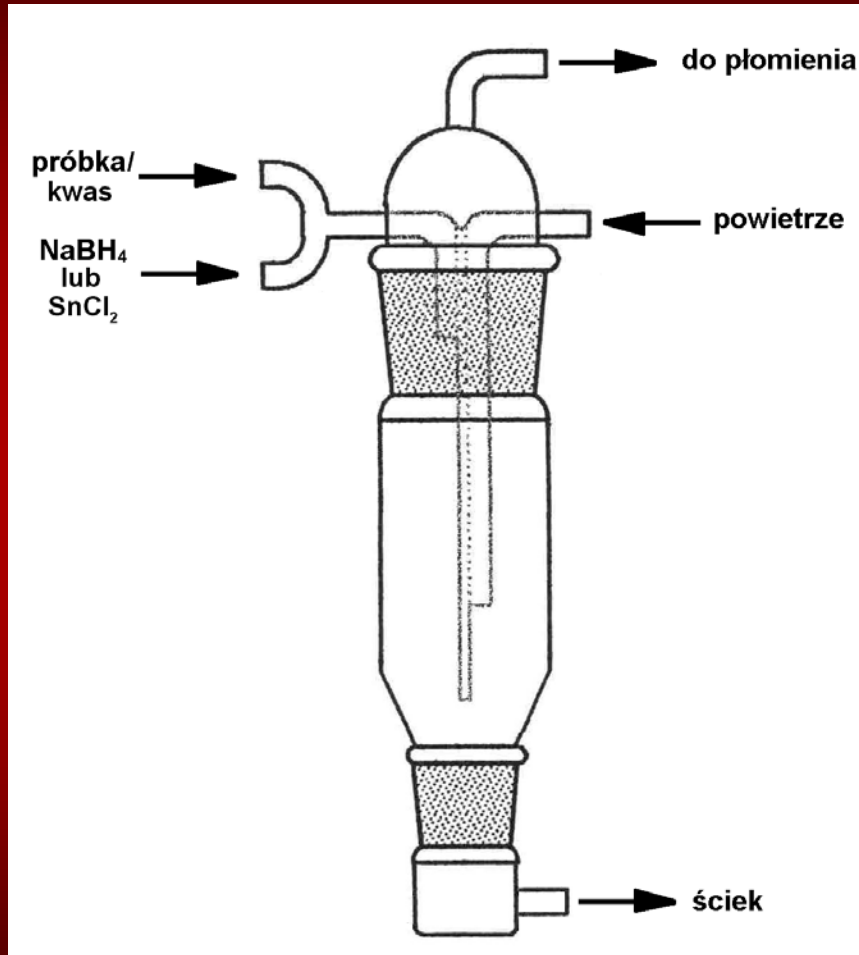
GENEROWANIE WODORKÓW

Generator okresowy



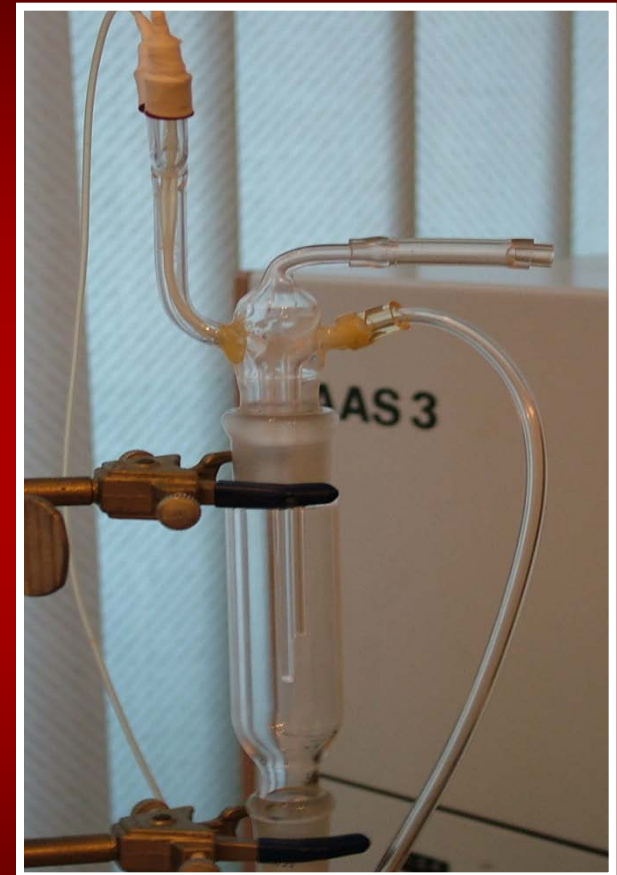
Schemat generatora okresowego

GENEROWANIE WODORKÓW

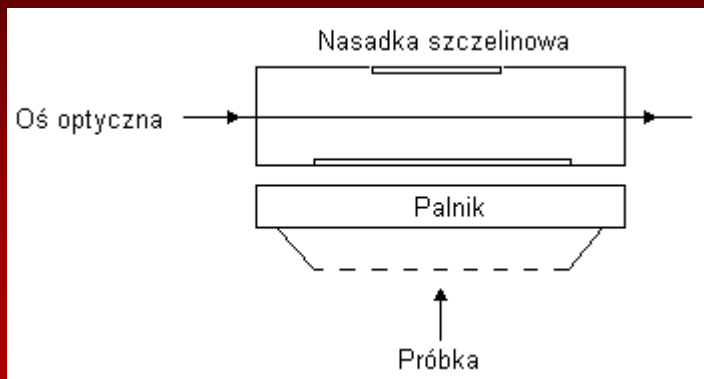


Schemat generatora ciągłego

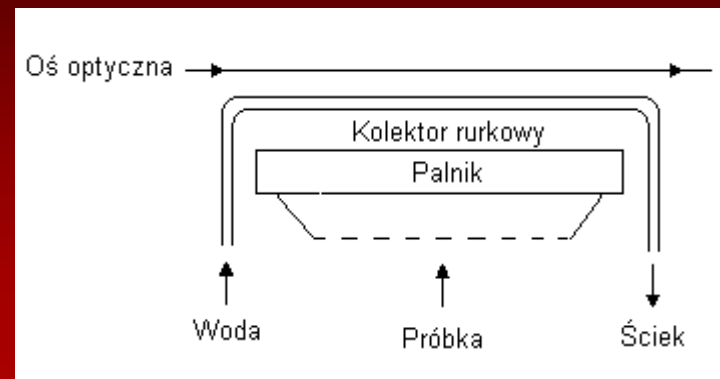
Generator ciągły



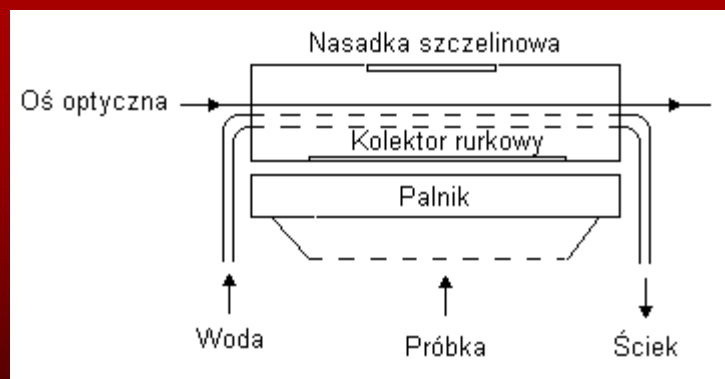
TECHNIKA „WYCHWYTU (PUŁAPKI) ATOMÓW”



Schemat nasadki szczelinowej
(STAT, ang. *Slotted-Tube Atom Trap*)

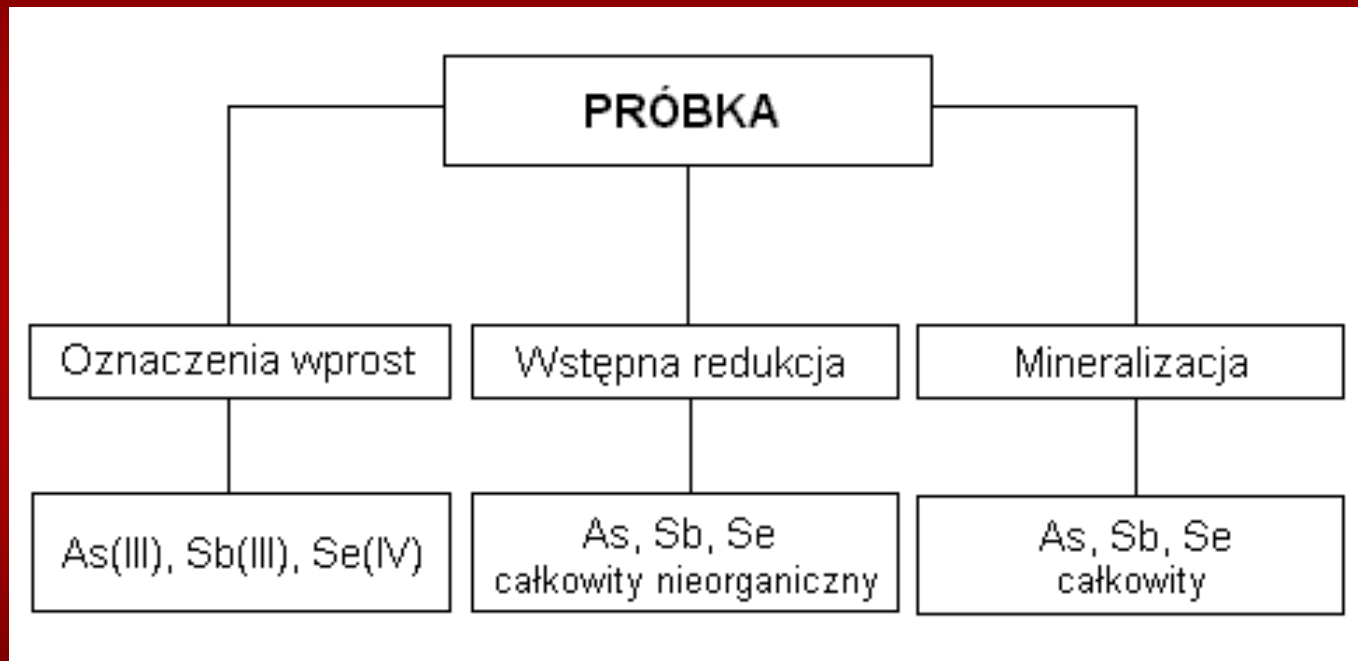


Schemat kolektora rurkowego
(WCAT, ang. *Water-Cooled Atom Trap*)



Schemat systemu zintegrowanego
(IAT, ang. *Integrated Atom Trap*)

SCHEMAT OZNACZANIA SPECJACYJNYCH FORM ANTYMONU, ARSENU I SELENU ^{a)}



^{a)} **Niedzielski P., *Analiza specjacyjna arsenu, antymonu i selenu techniką generowania wodorków*, *Analityka*, 2002, 4, 4**

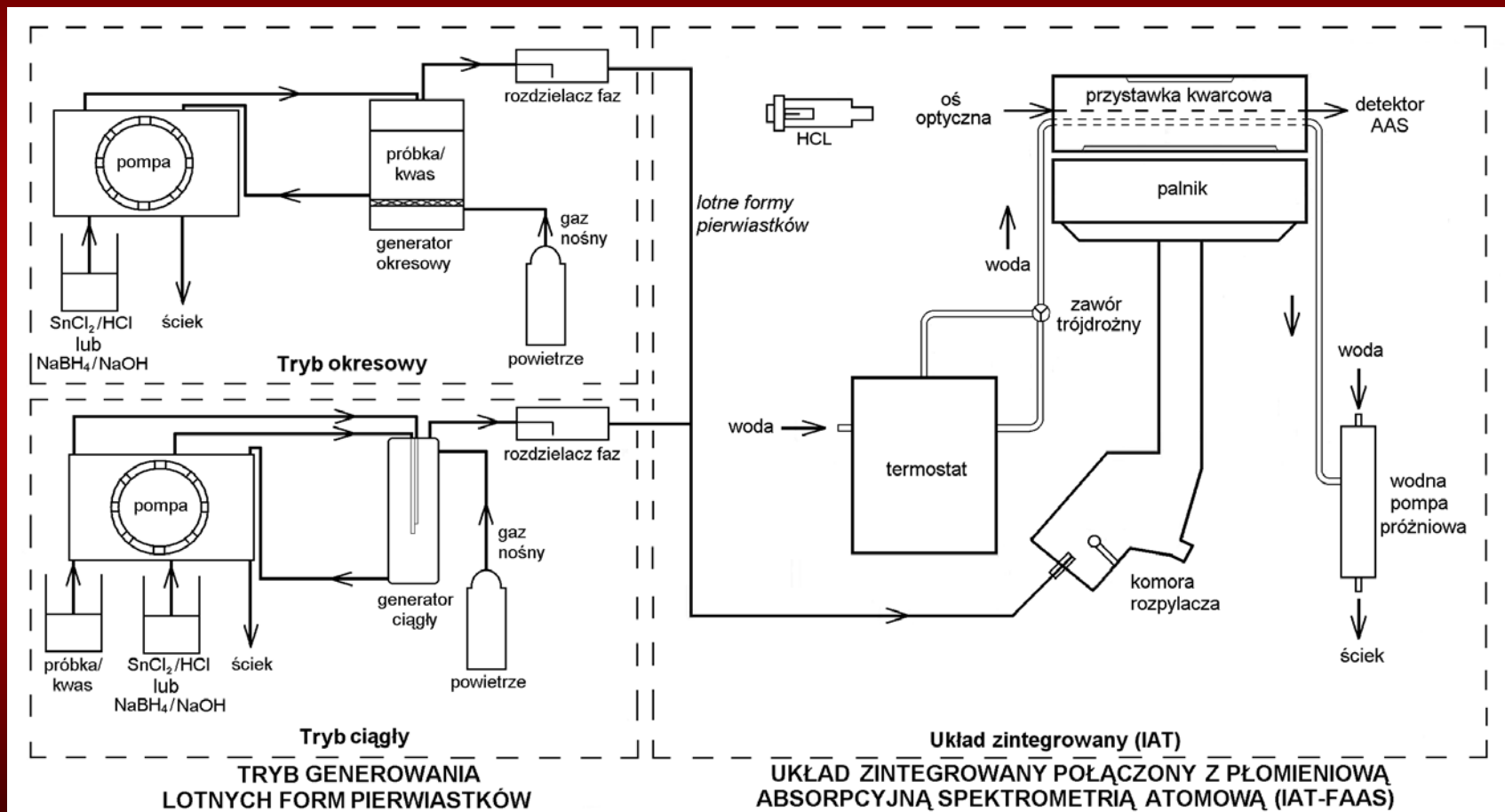
GENEROWANIE WODORKÓW Z ZAWIESIN

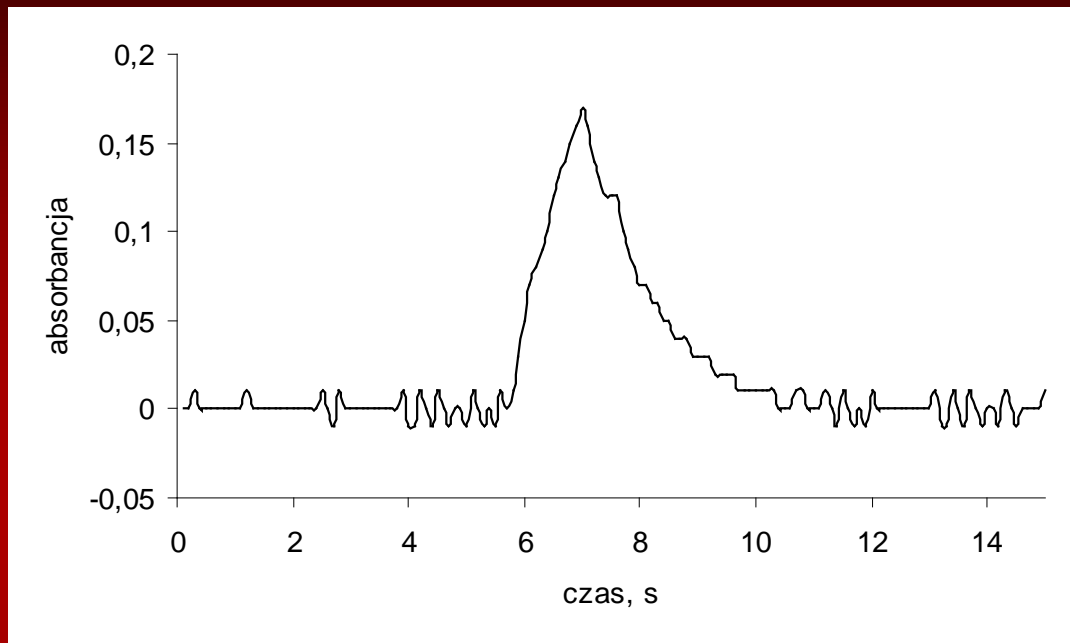
- ◆ Rozdrobnienie i ujednorodnienie próbki (młynek kulowy)
- ◆ Przesiewanie przez sita nylonowe o średnicy otworów 80 μm
- ◆ Pomiar średnicy cząstek (mikroskop optyczny)
- ◆ Odważanie i umieszczanie próbki w rozcieńczalniku
- ◆ Ekstrakcja (ługowanie) pierwiastków z cząstek stałych za pomocą homogenizatora ultradźwiękowego (w obecności HNO_3)
- ◆ Wstępna redukcja (tiomocznik)
- ◆ Dodanie odczynnika stabilizującego (Triton X-100)
- ◆ Dodanie środka antypieniącego (dekanol)
- ◆ Generowanie wodoroków

OPTYMALNE WARUNKI PRACY SPEKTROMETRU ABSORPCJI ATOMOWEJ AAS 3

Parametr	Pierwiastek									
	As	Bi	Cd	Hg	In	Pb	Sb	Se	Te	Tl
Długość fali (nm)	193,7	223,1	228,8	253,7	303,9	283,3	217,6	196,0	214,3	276,8
Szerokość szczeliny (nm)	0,6	0,2	0,3	0,4	0,4	0,4	0,2	1,0	0,3	0,7
Prąd lampy (mA)	7	10	10	10	10	4	7	12	10	15
Rodzaj płomienia ^a	powietrze-C ₂ H ₂									
Warunki spalania ^b	płomień ubogi									
Zaciemnienie drogi optycznej (%)	30	30	25	30	30	25	30	30	25	30
Natężenie przepływu wody chłodzącej (L min ⁻¹)	ca. 2									
Czas pomiaru (s)	15									
Czas atomizacji (s)	7									
Rodzaj sygnału analitycznego	powierzchnia piksu									
^a Szybkość zasysania roztworu, 5 mL min ⁻¹										
^b Natężenie przepływu powietrza 475 L h ⁻¹ , natężenie przepływu acetylenu 50 L h ⁻¹ ; długość szczeliny palnika 10 cm										

SCHEMAT TRYBU GENEROWANIA LOTNYCH FORM OZNACZANYCH PIERWIĄTKÓW





Przykładowy sygnał analityczny dla 30 ng mL^{-1} bizmutu uzyskany za pomocą generowania wodorków z próbek ciekłych (tryb ciągły)

WARUNKI GENEROWANIA LOTNYCH FORM PIERWIASTKÓW W PRÓBKACH CIEKŁYCH (TRYB CIĄGŁY)

Parametr	Zakres optymalizacji	Pierwiastek						
		Bi	Cd	Hg	In	Pb	Te	Tl
Stężenie NaBH ₄ ^a (% m/v)	0,5 - 6,0	1,5	3,5	-	1,2	5,5	2,5	1,3
Natężenie przepływu próbki i NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	0,5 - 3,0	1,2	1,5	-	1,3	0,9	0,8	1,2
Stężenie SnCl ₂ ^b (% m/v)	0,5 - 3,0	-	-	0,7	-	-	-	-
Natężenie przepływu próbki i SnCl ₂ (mL min ⁻¹)	0,5 - 3,0	-	-	1,3	-	-	-	-
Stężenie HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0,1 - 3,0	-	0,5	-	1,1	0,6	-	1,1
Stężenie HCl (mol L ⁻¹)	0,5 - 3,0	1,4	-	1,2	-	-	2,1	-
Stężenie tiomocznika (% m/v)	0,25-10	-	7,5	-	-	-	1,5	-
Czas wstępnej redukcji (min)	10-80	-	40	-	-	-	40	-
Stężenie H ₂ O ₂ (% v/v)	1,0-5,0	-	-	-	-	2,0	-	-
Czas wstępnego utleniania (min)	10-50	-	-	-	-	30	-	-
Stężenie rodaminy B (% m/v)	0,0001-0,0015	-	-	-	-	-	-	0,0005
Stężenie DDAB (mol L ⁻¹)	0,05-1,0	-	0,1	-	-	0,1	-	-
Stężenie Ni ²⁺ (µg mL ⁻¹)	0,25-2,0	-	1,0	-	-	-	-	-
Natężenie przepływu gazu nośnego (mL min ⁻¹)	50 - 150	94	115	92	125	105	120	125
^a w 0,5% NaOH, ^b w 2 mol L ⁻¹ HCl								

WARUNKI GENEROWANIA LOTNYCH FORM PIERWIASTKÓW PODCZAS ANALIZY SPECJACYJNEJ (TRYB CIĄGŁY)

Parametr	Zakres optymalizacji	Pierwiastek					
		As(III)	As _{og}	Sb(III)	Sb _{og}	Se(IV)	Se _{og}
Stężenie NaBH ₄ ^a (% m/v)	0,5 - 5,0	0,8	0,7	2,0	2,2	1,1	1,3
Natężenie przepływu próbki i NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	0,5 - 5,0	1,2	1,2	1,5	1,4	1,1	1,3
Stężenie HCl (mol L ⁻¹)	0,5 - 9,0	-	2,2	-	2,7	5,4	8,2
Czas wstępnej redukcji za pomocą HCl (min)	0 - 30	-	-	-	-	-	5
Stężenie L-cysteiny (% m/v)	1,0 - 6,0	-	1,5	-	3,5	-	-
Czas wstępnej redukcji za pomocą L-cysteiny (min)	10 - 50	-	40	-	30	-	-
Stężenie kwasu szczawowego (% m/v)	0,5 - 7,0	-	-	6,4	-	-	-
Stężenie kwasu cytrynowego (% m/v)	0,1 - 1,0	0,8	-	-	-	-	-
Natężenie przepływu gazu nośnego (mL min ⁻¹)	50 - 150	92	88	108	110	94	91

^a w 0,5% NaOH

PORÓWNANIE WYZNACZONYCH GRANIC WYKRYWALNOŚCI Z ZASTOSOWANIEM TECHNIKI „WYCHWYTU ATOMÓW”

PIERWIASTEK	FAAS		STAT		WCAT		IAT		HG-IAT				HG-GFAAS	
	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	Tryb ciągły		Tryb okresowy		DL ^a	X ^b
									DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b		
As(III)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0	3500	1,5	2333	-	-
As _{tot}	3500	1	1200	2,9	400,0	8,7	83,0	42,2	2,0	1750	2,0	1750	0,05 ^c	70000
Bi	70	1	30,0	2,3	7,0	10,0	3,0	23,3	0,4	175,0	0,7	100,0	0,02 ^c	3500
Cd	25	1	7,4	3,4	3,0	8,3	1,0	25,0	0,05	500,0	0,1	250,0	0,01 ^e	2500
Hg	300	1	72,0	4,3	25,0	12,0	5,0	60,0	0,4	750,0	0,5	600,0	59,8 ^c	41
In	250	1	110,0	2,3	30,0	8,3	10,0	25,0	0,6	416,7	0,6	416,7	6,3 ^c	40
Pb	230	1	65,0	3,5	15,0	15,3	10,0	23,0	0,4	575,0	0,4	575,0	0,44 ^c	523
Sb(III)	-	-	-	-	-	-	-	-	0,2	550,0	0,5	220,0	-	-
Sb _{tot}	110	1	35,0	3,1	16,0	6,9	8,0	13,8	1,1	100,0	0,7	157,1	0,03 ^c	3667
Se(IV)	-	-	-	-	-	-	-	-	1,5	1667	2,0	1250	-	-
Se _{tot}	2500	1	770,0	3,2	200,0	12,5	40,0	62,5	2,0	1250	2,5	1000	0,03 ^c	83333
Te	200	1	70,0	2,9	20,0	10,0	9,5	21,1	0,9	222,2	1,2	166,7	0,064 ^c	3125
Tl	180	1	70,0	2,6	25,0	7,2	8,0	22,5	0,4	450,0	0,5	360,0	4,6 ^c	39,1

^a Granica wykrywalności (3σ) wyrażona w ng mL⁻¹, ^b Współczynnik wzbogacenia, ^c Dane literaturowe

WALIDACJA METODY

Wyniki oznaczania Cd i Te w próbkach ciekłych metodą HG-IAT-FAAS

Materiał odniesienia	Cd			Te		
	Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
		Tryb ciągły	Tryb okresowy		Tryb ciągły	Tryb okresowy
LGC Promochem ROŚLINY 3, korzeń pasternaka (<i>Parsnip Root</i>)	$0,25 \pm 0,05$	$0,26 \pm 0,01^a$	$0,27 \pm 0,01^a$	$0,15 \pm 0,08$	$0,148 \pm 0,006^a$	$0,14 \pm 0,01^a$
IAEA W-4, woda (<i>Simulated Fresh Water</i>)	$5,0 \pm 0,2^b$	$5,5 \pm 0,4^{a,b}$	$5,7 \pm 0,3^{a,b}$	25 ± 1^b	$24 \pm 1^{a,b}$	$23 \pm 1^{a,b}$

^a Odchylenie standardowe (n=6)

^b Zawartość w $\mu\text{g L}^{-1}$

WALIDACJA METODY

Wyniki analizy specjacyjnej arsenu metodą HG-IAT-FAAS

Materiał odniesienia	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)						Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Tryb ciągły			Tryb okresowy			As(III)	As _{og}
	As(III)	As(V)	As _{og}	As(III)	As(V)	As _{og}		
NIST SRM 2704, osad rzeczny (<i>Buffalo River Sediment</i>)	-	-	22,3 2,1 ^a	-	-	21,8 1,7 ^a	-	23,4 0,8
NIST SRM 2710, gleba (<i>Montana Soil</i>)	-	-	613 49 ^a	-	-	615 49 ^a	-	626 38
NBS SRM 1633a, popiół lotny (<i>Coal Fly Ash</i>)	-	-	137 11 ^a	-	-	141 11 ^a	-	145 15
NBS SRM 1575, igły sosny (<i>Pine Needles</i>)	-	-	196 16 ^a	-	-	202 16 ^a	-	210 40
NIST SRM 1643e, woda (<i>Trace Elements in Water</i>)	8,03 0,71 ^{a,b}	50,09 4,26 ^{a,b}	58,12 5,80 ^{a,b}	5,33 0,43 ^{a,b}	51,15 4,86 ^{a,b}	56,48 5,08 ^{a,b}	-	60,45 0,72 ^b

^a Odchylenie standardowe (n=6), ^b Zawartość w $\mu\text{g L}^{-1}$

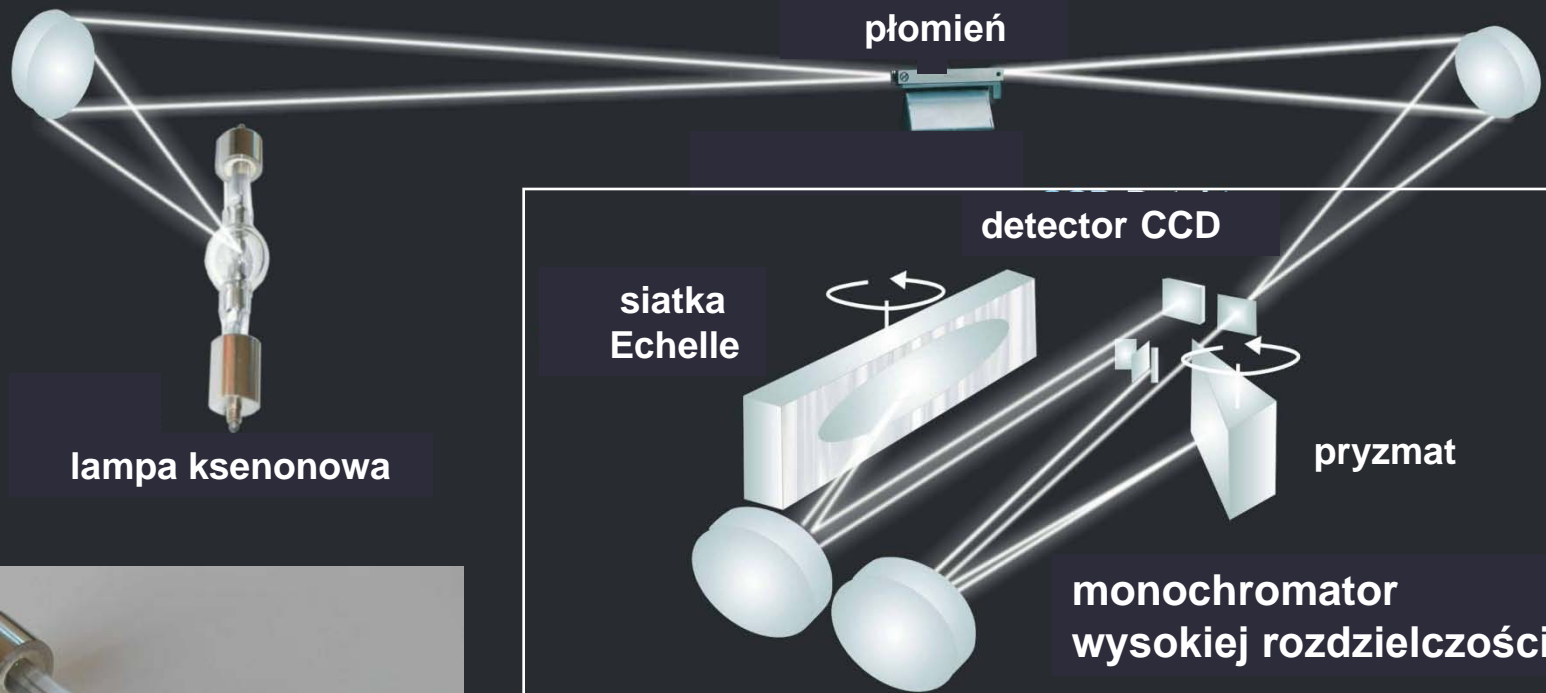
WYNIKI OZNACZANIA WYBRANYCH PIERWIASTKÓW W PRÓBKACH RZECZYWISTYCH METODĄ HG-IAT-FAAS (TRYB CIĄGŁY)

Pierwiastek	Osad denny ^{a,b}	Popioły lotne ^{a,b}	Ścieki ^{a,c}	Gleba ^{a,b}	Woda rzeczna ^{a,c}	Czosnek ^{a,b}
As(III)	-	-	0,08 0,01	-	0,016 0,002	-
As(V)	-	-	0,17 0,02	-	0,013 0,001	-
As _{og}	3,55 0,28	21,2 1,8	0,25 0,03	-	0,029 0,003	-
Bi	1,17 0,08	2,79 0,24	-	-	-	-
Cd	0,74 0,03	1,35 0,06	-	-	-	-
Hg _{og}	-	1,40 0,23	1,1 0,1	-	-	-
In	0,51 0,02	0,21 0,01	-	-	-	-
Pb	2,55 0,11	32,1 1,3	-	-	-	-
Sb(III)	-	-	0,09 0,01	-	<DL ^d	-
Sb(V)	-	-	0,19 0,02	-	-	-
Sb _{og}	3,15 0,30	8,89 0,72	0,28 0,02	0,42 0,03	0,0015 0,0001	-
Se(IV)	-	-	0,16 0,02	-	0,009 0,001	-
Se(VI)	-	-	0,22 0,03	-	0,01 0,001	-
Se _{og}	2,12 0,18	3,85 0,26	0,38 0,04	-	0,019 0,002	-
Te	-	1,86 0,11	-	-	-	0,058 0,005
Tl	1,31 0,08	1,35 0,07	-	-	-	-

^aOdczylenie standardowe (n=6), ^bZawartość w µg g⁻¹, ^cZawartość w µg mL⁻¹,

^dPoniżej granicy wykrywalności

SPEKTROMETR HR-CS-AAS



lampa ksenonowa

płomień

siatka Echelle

detector CCD

pryzmat

monochromator wysokiej rozdzielczości

ISAS Berlin



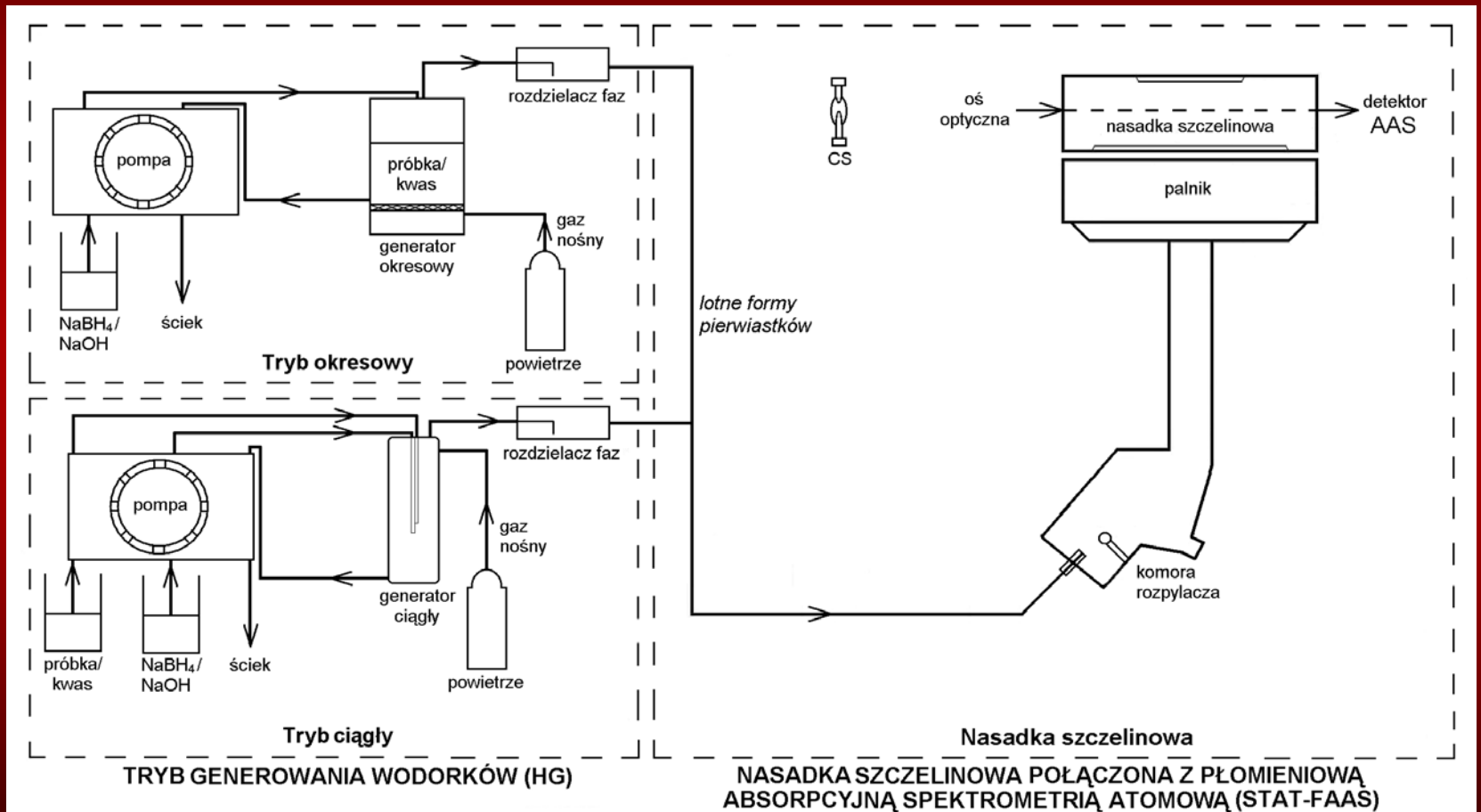
OPTYMALNE WARUNKI PRACY SPEKTROMETRU ABSORPCJI ATOMOWEJ **contrAA 300**

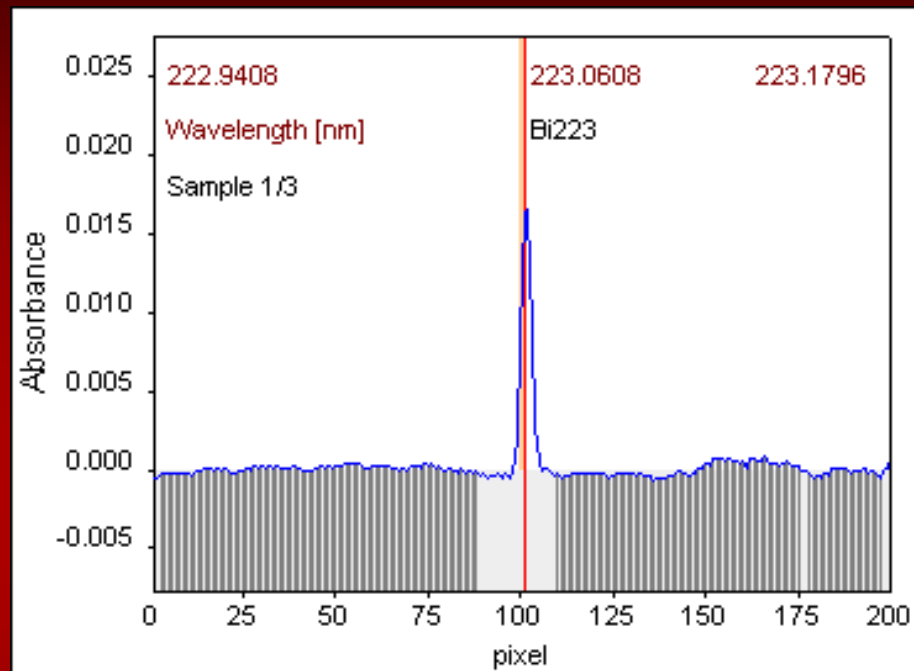
Parametr	Pierwiastek							
	As	Bi	Cd	In	Pb	Se	Te	Tl
Długość fali (nm)	193,696	223,061	228,802	303,935	217,001	196,027	214,281	276,786
Wysokość palnika (mm)	8	6	6	6	8	6	6	6
Prąd lampy (A)	9							
Zakres spektralny (pixel)	200							
Czas odczytu (s)	3							
Rozdzielczość (pm pixel ⁻¹)	2							
Szerokość wiązki na pixel (nm)	0,9	1,1	1,1	1,5	1,1	1,0	1,1	1,4
Czas pomiaru/ spektrum (ms)	30							
Czas integracji detektora (ms)	5							
Rodzaj płomienia ^a	powietrze-C ₂ H ₂							
Warunki spalania ^b	płomień stechiometryczny							
C ₂ H ₂ /Air (L h ⁻¹)	100	65	50	75	50	50	65	70
Rodzaj sygnału analitycznego	wysokość piksu							

^a Szybkość zasysania roztworu, 5 mL min⁻¹

^b Długość szczeliny palnika 50 i 100 mm

SCHEMAT TRYBU GENEROWANIA LOTNYCH FORM OZNACZANYCH PIERWIĄSTKÓW W PRÓBKACH CIEKŁYCH





Przykładowy sygnał analityczny dla 100 ng mL^{-1} bizmutu uzyskany za pomocą generowania wodorków z próbek ciekłych (tryb ciągły)

WARUNKI GENEROWANIA LOTNYCH FORM PIERWIASTKÓW W PRÓBKACH CIEKŁYCH (TRYB CIĄGŁY)

Parametr	Zakres optymalizacji	As, Bi, Cd, In, Pb, Se, Te, Tl
Stężenie NaBH ₄ ^a (% m/v)	0,5 – 4,0	2,4
Natężenie przepływu próbki i NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	0,5 – 4,0	1,1
Stężenie HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0,5 – 4,0	1,9
Stężenie tiomocznika (% m/v)	1,0 – 6,0	3,1
Czas wstępnej redukcji (min)	10 – 60	43
Natężenie przepływu gazu nośnego (mL min ⁻¹)	50 – 150	87
^a w 0,5% NaOH		

PORÓWNANIE WYZNACZONYCH GRANIC WYKRYWALNOŚCI Z ZASTOSOWANIEM WYSOKOROZDZIELCZEGO SPEKTROMETRU (PRÓBKI CIEKŁE, TRYB CIĄGŁY)

PIERWIASTEK	FAAS		HG-FAAS		FAAS		STAT		HG-FAAS		HG-STAT	
	palnik 100 mm				palnik 50 mm							
	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b	DL ^a	X ^b
As	700,0	1,0	50,0	14,0	1200,0	1,0	750,0	1,6	70,0	17,1	20,0	60,0
Bi	40,0	1,0	20,0	2,0	70,0	1,0	50,0	1,4	40,0	1,8	20,0	3,5
Cd	6,0	1,0	5,0	1,2	15,0	1,0	5,0	3,0	25,0	0,6	5,0	3,0
In	100,0	1,0	80,0	1,3	180,0	1,0	45,0	4,0	150,0	1,2	100,0	1,8
Pb	100,0	1,0	70,0	1,4	150,0	1,0	70,0	2,1	110,0	1,4	50,0	3,0
Se	280,0	1,0	30,0	9,3	770,0	1,0	300,0	2,6	80,0	9,6	30,0	25,7
Te	70,0	1,0	50,0	1,4	320,0	1,0	190,0	1,7	200,0	1,6	80,0	4,0
Tl	20,0	1,0	40,0	0,5	60,0	1,0	30,0	2,0	80,0	0,8	30,0	2,0

^a Granica wykrywalności (3 σ) wyrażona w ng mL⁻¹

^b Współczynnik wzbogacania

WALIDACJA METODY

Wyniki wielopierwiastkowego, sekwencyjnego oznaczania pierwiastków metodą HG-FAAS w próbkach ciekłych (tryb ciągły)

Pierwiastek	IAEA/W-4, woda (<i>Simulated Fresh Water</i>)		NBS SRM 1633a, popiół lotny (<i>Coal Fly Ash</i>)		NIST 2710, gleba (<i>Montana Soil I</i>)	
	Wartość otrzymana ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Wartość referencyjna ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	23,85 1,79	25,00 1,25	125 9 ^a	145 15	621 49 ^a	626 38
Bi	2,7 0,2 ^a	3 ^c	3,4 0,2 ^a	3 ^b	2,8 0,2 ^a	3 ^b
Cd	5,32 0,29	5,00 0,25	0,86 0,06 ^a	1,0 0,15	24,1 2,0 ^a	21,8 0,2
In	2,8 0,2 ^a	3 ^c	2,8 0,2 ^a	3 ^b	6,6 0,5 ^a	5,1 ^d
Pb	25,95 1,35	25,00 1,25	69,7 4,2 ^a	72,4 0,4	5380 269 ^a	5532 80
Se	9,2 0,50	10,00 0,50	8,4 1,0 ^a	10,3 0,6	2,7 0,2 ^a	3 ^b
Te	2,7 0,2 ^a	3 ^c	2,8 0,2 ^a	3 ^b	3,7 0,3 ^a	3 ^b
Tl	3,4 0,2 ^a	3 ^c	2,7 0,2 ^a	3 ^b	1,9 0,2 ^a	1,3 ^d

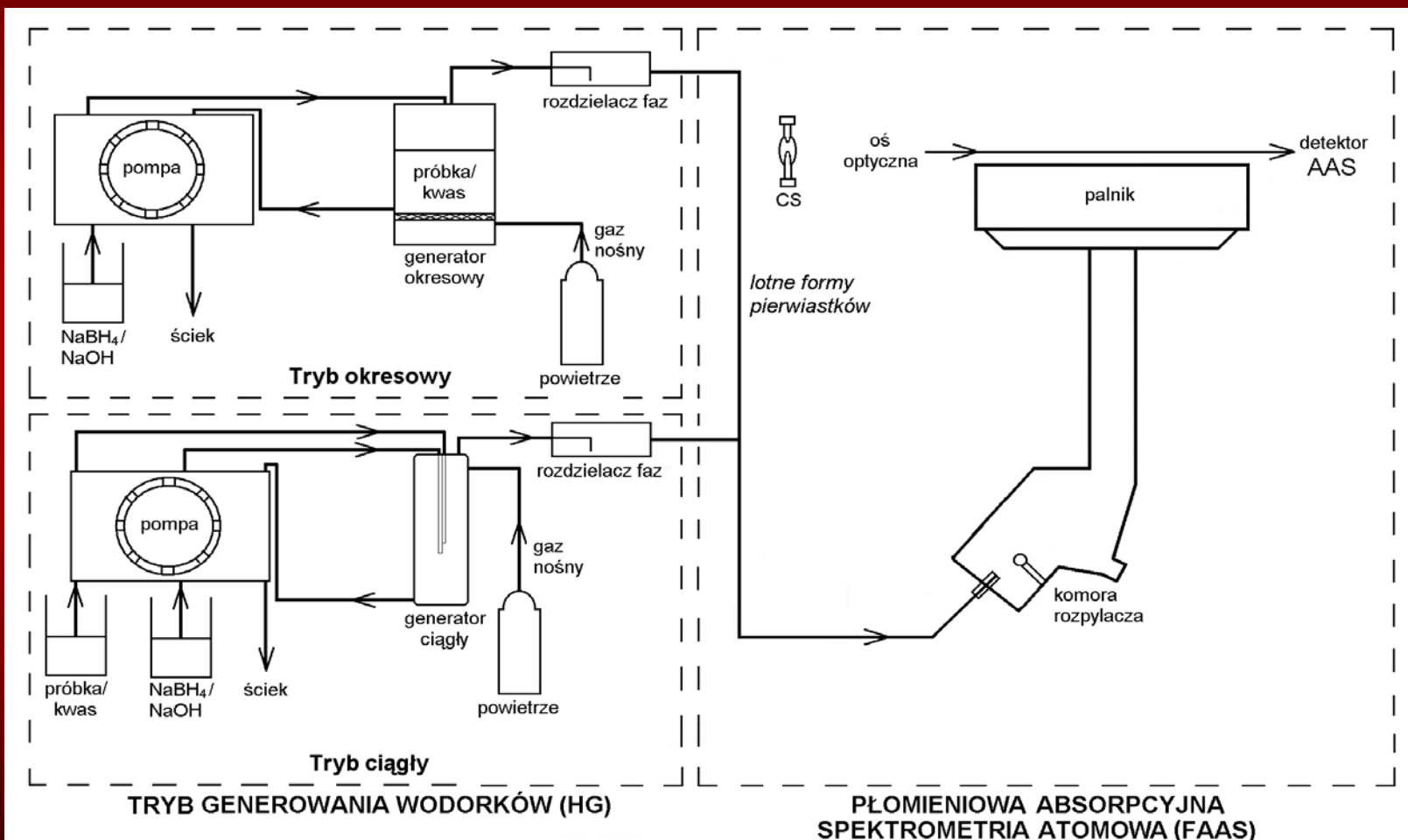
^a Odchylenie standardowe (n=6), ^b Ilość dodana, ^c Ilość dodana ($\mu\text{g mL}^{-1}$),

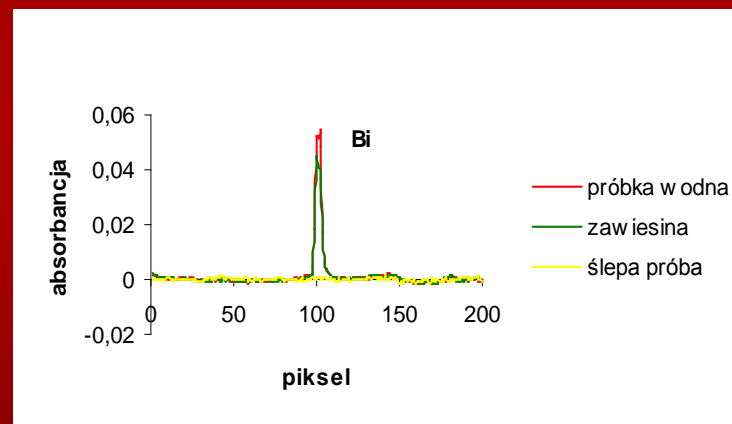
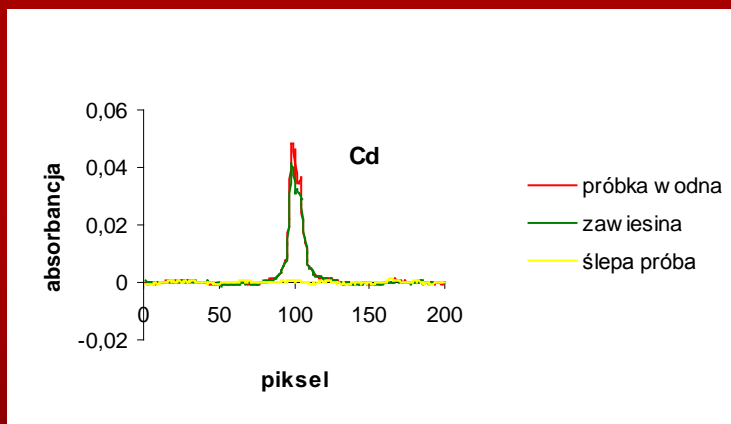
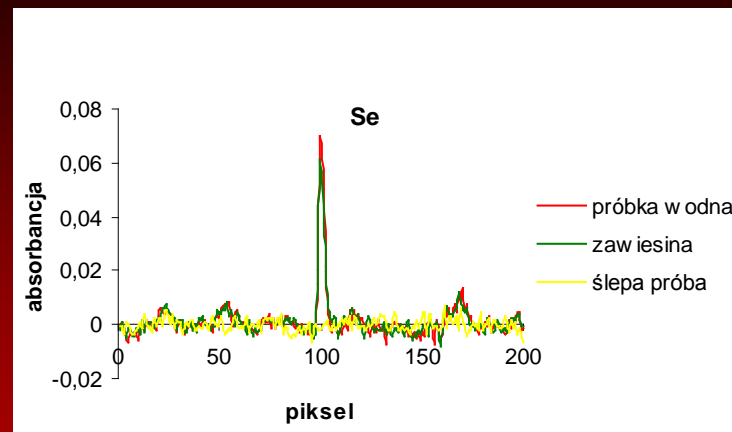
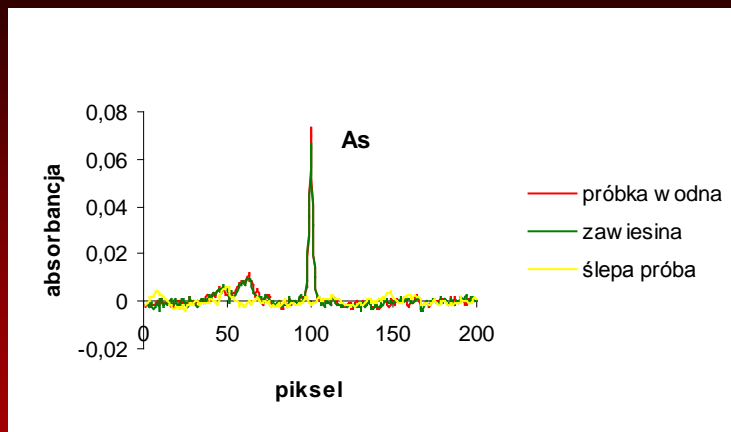
^d Zawartość niecertyfikowana

WYNIKI WIELOPIERWIASTKOWEGO, SEKWENCYJNEGO OZNACZANIA PIERWIASTKÓW W PRÓBKACH RZECZYWISTYCH METODĄ HG-FAAS (PRÓBKI CIEKŁE)

Pierwiastek	Popioły lotne ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Osad denny ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Ścieki ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
As	22,05 2,05 ^a	3,55 0,23 ^a	1,35 0,08 ^a
Bi	2,43 0,17 ^a	1,35 0,14 ^a	1,95 0,16 ^a
Cd	1,24 0,08 ^a	0,71 0,06 ^a	0,71 0,06 ^a
In	<DL ^b	<DL ^b	<DL ^b
Pb	38,50 2,72 ^a	2,84 0,24 ^a	2,81 0,26 ^a
Se	14,98 1,15 ^a	1,99 0,19 ^a	1,95 0,18 ^a
Te	1,22 0,10 ^a	1,12 0,08 ^a	<DL ^b
Tl	1,25 0,18 ^a	1,37 0,10 ^a	<DL ^b
^a Odchylenie standardowe (n=6)			
^b Poniżej granicy wykrywalności			

SCHEMAT TRYBU GENEROWANIA LOTNYCH FORM OZNACZANYCH PIERWIASTKÓW W ZAWIESINACH





Typowe sygnały analityczne otrzymane dla arsenu, selenu, kadmu i bizmutu w próbkach ciekłych (7 ng mL^{-1}) i w zawiesinach (7 ng mL^{-1}) w trybie ciągłym generowania wodorków

WARUNKI GENEROWANIA LOTNYCH FORM PIERWIASTKÓW W ZAWIESINACH (TRYB CIĄGŁY)

Parametr	Zakres optymalizacji	As, Bi, Cd, In, Pb, Se, Te, Tl
Stężenie NaBH ₄ ^a (% m/v)	0,5 - 4,0	2,4
Natężenie przepływu NaBH ₄ (mL min ⁻¹)	0,5 - 4,0	1,3
Stężenie HNO ₃ (mol L ⁻¹)	0,5 - 4,0	2,8
Natężenie przepływu próbki (mL min ⁻¹)	0,5 - 4,0	1,2
Natężenie przepływu gazu nośnego (mL min ⁻¹)	50 - 150	78
Stężenie tiomocznika (%)	1,0 - 5,0	3,4
Czas wstępnej redukcji (min)	10 - 60	45
Dodatek dekanolu (mL)	-	0,1
Moc ultradźwięków (W)	5 - 45	40
Czas homogenizacji ultradźwiękowej (min)	1,0 - 7,0	5
^a w 0,5% NaOH		

WYZNACZONE PARAMETRY ANALITYCZNE Z ZASTOSOWANIEM WYSOKOROZDZIELCZEGO ABSORPCYJNEGO SPEKTROMETRU DLA ZAWIESIN

Pierwiastek	Granica wykrywalności ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Granica oznaczalności ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Precyzja (%, RSD) ^a	
	Tryb ciągły	Tryb okresowy	Tryb ciągły	Tryb okresowy	Tryb ciągły	Tryb okresowy
As	0,56	0,60	1,87	2,00	11	8
Bi	0,06	0,10	0,20	0,33	6	10
Cd	0,08	0,10	0,27	0,33	8	8
In	0,11	0,12	0,36	0,40	9	8
Pb	0,10	0,12	0,33	0,40	7	7
Se	0,06	0,08	0,20	0,27	8	9
Te	0,09	0,12	0,30	0,40	9	9
Tl	0,12	0,15	0,40	0,50	8	8

^a RSD – względne odchylenie standardowe (n=6)

WALIDACJA METODY

Wyniki wielopierwiastkowego, sekwencyjnego oznaczania pierwiastków metodą HG-FAAS w zawiesinach (tryb ciągły)

Pierwiastek	NRCC PACS-1, osad morski (<i>Marine Sediment</i>)		NRC GBW 07302, osad rzeczny (<i>Stream Sediment</i>)		NIST 2710, gleba (<i>Montana Soil I</i>)	
	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość otrzymana ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Wartość referencyjna ($\mu\text{g g}^{-1}$)
As	121 15 ^a	211 11	5,4 0,6 ^a	6,2 1,8	610 40 ^a	626 38
Bi	2,9 0,3 ^a	3 ^b	1,55 0,09 ^a	1,64 0,34	2,74 0,2 ^a	3 ^b
Cd	2,50 0,22 ^a	2,38 0,20	<DL ^c	0,065 0,033	22,2 2,0 ^a	21,8 0,2
In	3,3 0,2 ^a	3 ^b	<DL ^c	0,046 ^d	6,1 0,6 ^a	5,1 ^d
Pb	384 30 ^a	404 20	26 2 ^a	32 16	5120 360 ^a	5532 80
Se	1,32 0,12 ^a	1,09 0,11	0,19 0,01 ^a	0,21 ^d	2,92 0,2 ^a	3 ^b
Te	2,78 0,2 ^a	3 ^b	<DL ^c	0,031 ^d	3,4 0,3 ^a	3 ^b
Tl	2,89 0,3 ^a	3 ^b	1,8 0,1 ^a	1,9 1,0	1,8 0,3 ^a	1,3 ^d

^a Odchylenie standardowe (n=6), ^b Ilość dodana, ^c Poniżej granicy wykrywalności,

^d Zawartość niecertyfikowana

WYNIKI WIELOPIERWIĄSTKOWEGO, SEKWENCYJNEGO OZNACZANIA PIERWIĄSTKÓW W PRÓBKACH RZECZYWISTYCH METODĄ HG-FAAS (ZAWIESINY)

Pierwiastek	Popioły lotne ($\mu\text{g g}^{-1}$)		Osad denny ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Tryb ciągły	Tryb okresowy	Tryb ciągły	Tryb okresowy
As	20,4 2,05 ^a	22,05 2,12 ^a	3,15 0,25 ^a	3,21 0,24 ^a
Bi	2,64 0,17 ^a	2,50 0,15 ^a	1,25 0,10 ^a	1,42 0,11 ^a
Cd	1,55 0,10 ^a	1,40 0,09 ^a	0,78 0,08 ^a	0,65 0,05 ^a
In	0,30 0,04 ^a	0,33 0,05 ^a	0,52 0,04 ^a	0,45 0,06 ^a
Pb	37,1 3,1 ^a	38,4 3,3 ^a	2,81 0,15 ^a	2,94 0,16 ^a
Se	12,1 1,0 ^a	13,5 1,1 ^a	1,80 0,10 ^a	1,84 0,12 ^a
Te	1,29 0,10 ^a	1,32 0,12 ^a	1,10 0,08 ^a	0,98 0,07 ^a
Tl	1,12 0,09 ^a	1,25 0,10 ^a	1,25 0,10 ^a	1,10 0,09 ^a

^a Odchylenie standardowe (n=6)

WNIOSKI

- ✦ przez zastosowanie techniki „wychwytu (pułapki) atomów” możliwe jest znaczne obniżenie granic wykrywalności pierwiastków oznaczanych techniką FAAS,
- ✦ w wyniku połączenia techniki generowania wodorków oraz wzbogacania i atomizacji w kwarcowej przystawce aparaturowej otrzymano znaczne obniżenie granic wykrywalności dla wybranych pierwiastków, niższe granice wykrywalności uzyskano z zastosowaniem ciągłego trybu generowania wodorków,
- ✦ generowanie wodorków z zawiesin, poprzedzone ługowaniem pierwiastków z cząstek stałych, pozwala na efektywne oddzielenie oznaczanych pierwiastków od matrycy i ich oznaczanie techniką FAAS,
- ✦ możliwe jest oznaczanie specjacyjnych form antymonu, arsenu i selenu metodą HG-FAAS (podczas analizy wykorzystano zależność efektywności generowania lotnych wodorków od stopnia utlenienia),

WNIOSKI

- ✦ zastosowanie wysokorozdzielczego absorpcyjnego spektrometru z ciągłym źródłem promieniowania umożliwiło przeprowadzenie analizy wielopierwiastkowej, sekwencyjnej (oznaczenia prowadzono w warunkach kompromisowych generowania lotnych wodorków),
- ✦ optymalizację procesu generowania lotnych form oznaczanych pierwiastków przeprowadzono metodą sympleksów oraz metodą jednej zmiennej, parametry wyznaczone z zastosowaniem obu metod nie różniły się znacząco od siebie, ale metoda chemometryczna umożliwia znacznie szybsze określenie optymalnych warunków.

PUBLIKACJE

Henryk Matusiewicz¹ i Magdalena Krawczyk¹

¹Zakład Chemii Analitycznej
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań
tel. 061 665 23 12, fax 061 665 25 71
email: Henryk.Matusiewicz@put.poznan.pl

**ZASTOSOWANIE TECHNIKI GENEROWANIA WODORKÓW,
WZBOGACANIA *IN SITU* W „PUŁAPCE ATOMÓW”
I PŁOMIENIOWEJ ABSORPCYJNEJ SPEKTROMETRII ATOMOWEJ
W ANALIZIE ŚLADOWEJ I SPECJACYJNEJ PIERWIASTKÓW
W PRÓBKACH BIOLOGICZNYCH I ŚRODOWISKOWYCH**

- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *On-line hyphenation of hydride generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry for arsenic and selenium determination*, Anal. Sci., 2006, 22, 249
- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Determination of cadmium and lead in reference materials by volatile species generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry*, Microchem. J., 2006, 83, 17

PUBLIKACJE

- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Determination of tellurium by hydride generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta, 2006, 62B, 309
- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Hydride generation-in situ trapping-flame atomic absorption spectrometry hybridization for indium and thallium determination*, J. Brazil. Chem. Soc., 2007, 18, 304
- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Bismuth determination in reference materials by in situ trapping hydride generation flame atomic absorption spectrometry*, Chem. Anal. (Warsaw), 2007, 52, 565
- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Determination of total antimony and inorganic antimony species by hydride generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry: a new way to (ultra)trace speciation analysis*, J. Anal. At. Spectrom., 2008, 23, 43
- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Determination of total mercury by vapor generation in situ trapping flame atomic absorption spectrometry*, Chem. Anal. (Warsaw), 2008, 53, 905
- ◆ Matusiewicz H., Krawczyk M., *Method development for sequential multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Cd, In, Pb, Se, Te, Tl) by high-resolution continuum source atom trapping-flame atomic absorption spectrometry*, Spectrochim. Acta, 2009, 64B, 000

DZIĘKUJĘ ZA UWAGĘ