

Ing. Petr P ů s c h e l, VÚHU

Atomová absorpční spektrofotometrie - progresivní metoda pro stanovení
stopových prvků v životním a pracovním prostředí SHR

Od roku 1975, kdy byla laboratoř atomové absorpční spektrofotometrie (AAS) převedena do oddělení čistoty ovzduší a vod, útvaru životního a pracovního prostředí, od této doby se též datuje snaha o využívání této moderní metody chemické analýzy pro účely zjišťování stavu znečištění a analýzu předpokládaných zdrojů znečištění.

Výzkumné práce byly rozděleny na období přípravné, tj. rok 1975, a období vývoje analytických metod stanovení jednotlivých prvků podle stupně důležitosti, toxicity, předpokládaného výskytu i pohybu a podobně, a dále na období ověřování vyvinutých metodik na konkrétních vzorcích nejružnějších produktů a odpadů důlní činnosti. Toto druhé období je vlastně naplněním plánů celé šesté pětiletky. Pro jednotlivé prvky přísluší tedy provést rešerši z dostupné literatury, aplikaci některé z vybraných technik AAS pro podmínky zadané výzkumným úkolem, nebo vypracování metodiky stanovení vybraného prvku a konečně ověření metodiky ať již aplikované, nebo v naší laboratoři vyvinuté.

Tento, v hrubých rysech naznačený úkol, je ne právě snadno řešitelný. Již literární rešerše analytických metod AAS naznačuje, že série elementů, o který je zvýšený zájem analytiků, je sice totožná se sérií elementů našeho zájmu, avšak možnosti aplikace zmíněných metod jsou velmi často podmíněny speciálními analytickými technikami a speciálním přístrojovým vybavením tak, že se mnohdy stávají neproveditelnými. Postupy přípravy vzorků k analýze, případně zcela přednostně; odběry vzorků k analýze, problematika homogenity vzorku, účelně a cílevědomě řízený odběr reprezentativních vzorků k danému účelu, možnost kontaminace vzorků vzhledem ke stanoveným prvkům během všech operací, to vše jsou záležitosti, které správný analytik nesmí přehlédnout pokud se chce dopracovat k analyticky správným výsledkům. Řešení metodiky tedy dostává, vzhledem k výše uvedeným důvodům a ještě mnoha dalším faktorům, charakter z á k l a d n í h o v ý z k u m u. Vysokého docenění při řešení konkrétních úkolů zde může dosáhnout vhodně řízená a

p r o p a g o v a n á koordinace práce jednotlivých pracovišť AAS. Tato koordinace zatím chybí, anebo je nedostačující, i když počet pracovišť AAS v ČSSR dosáhl již několika set.

Stále vzrůstající tlak na vypracování metodik stanovení stopových prvků v nejrůznějších materiálech, hlavně v oblasti problematiky ochrany životního prostředí, je patrný též z programu a perspektivy výzkumných úkolů jak oborových, rezortních, tak i státních. Pro mnohé výzkumné úkoly, které mají řešit konkrétní opatření a technická řešení směřující ke zlepšení životního prostředí i řešení různých ozdravných opatření, je b e z p o d m í n ě č n ě nutná dobrá znalost kvantitativního složení nejrůznějších matric, které toto prostředí tvoří. Těmito uvedenými fakty je podtržena nutnost kvalitní analytické laboratoře, provádějící výzkum metodik i vlastní průzkum migrace stopových prvků.

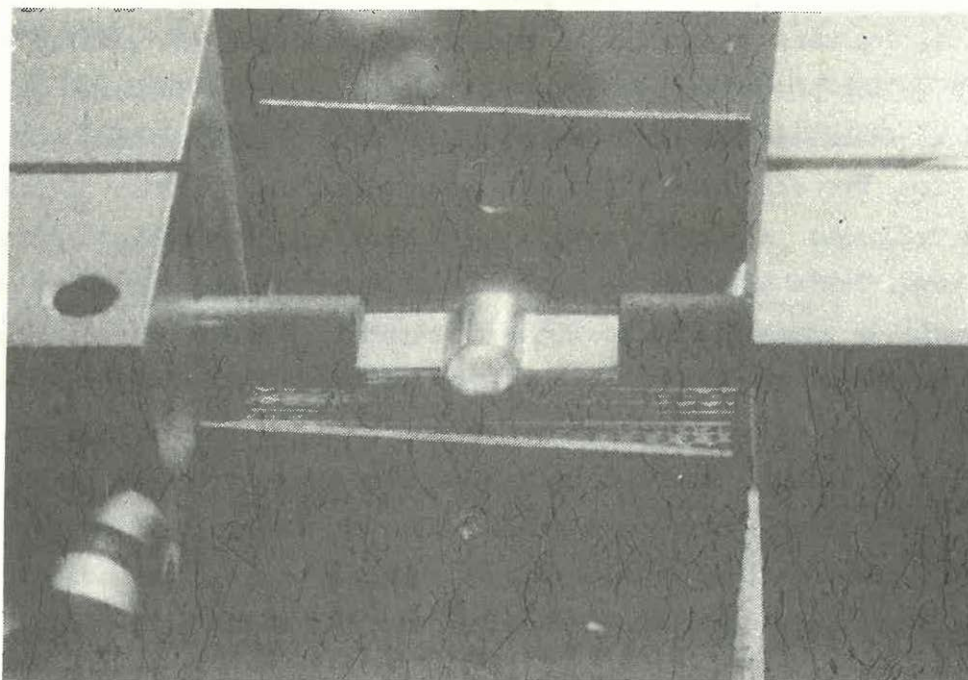
Výše zmíněná analytická metoda atomové absorpční spektrofotometrie není samozřejmě jedinou možností analytiků. V mnohých případech lze používat i další metody, jako např. absorpční fotometrie, plynová i kapalinová chromatografie, hmotnostní spektrometrie, neutronová aktivací analýza a mnoho dalších, většinou fyzikálně chemických metod. AAS má proti mnohým z nich tu výhodu, že je to metoda velmi progresivní a v posledním desetiletí se stala díky vysokému zájmu o ni dokonale propracovanou. Její rychlý rozvoj, zavádění stále nových technik atomizace vzorků, jako např. bezplamenová technika pomocí odporově vyhřívaných atomizačních kyvet, případně využití plazmových výbojů a dalších, přináší velmi dobré výsledky. Speciální techniky nabohacování vzorků, využívající nejrůznějších fyzikálně chemických principů, dovolují stanovit v mnohých případech prvky s fantastickou absolutní citlivostí, která dosahuje hodnot menších než 10^{-14} gramů stanoveného prvku při relativně vysoké přesnosti a správnosti stanovení.

AAS je ve VÚHU v Mostě využívána od roku 1975 v útvaru životního a pracovního prostředí pro řešení otázek analytického stanovení kvantitativního obsahu vybraných škodlivin. V přípravném období, tj. v roce 1975, byl řešen výzkumný úkol metody zjišťování některých stopových elementů v uhlí a elektrárenských popílcích.

Pro řešení tohoto úkolu bylo využito speciální techniky atomizace

pomocí bezplamenového odporově vyhřívaného atomizátoru Carbon Rod Atomizer, model 63 firmy Varian Techtron, ve spojení s přístrojem AAS firmy Perkin - Elmer, model 303. Během řešení tohoto úkolu se narazilo na problém omezené použitelnosti grafitových atomizátorů zmíněného výrobce. Životnost těchto atomizátorů je poměrně malá. Po padesáti zážehích, pomocí nichž lze provést přibližně 10 až 20 stanovení určitého elementu, se grafitový atomizer stává těžko použitelný. Zvýší se jeho nasáklivost vůči roztoku vzorku a stanovení je méně reprodukovatelné, případně až znemožněné. Omezený počet grafitových atomizerů, který byl k dispozici, a výše uvedené nevýhody nás vedly k možnosti použít atomizer vyrobený z těžkotavitelného kovu. Výsledkem je kovový atomizer, patentově chráněný, který splňuje všechny požadavky, a jehož životnost je několik stovek až tisíc zážehů. Reprodukovatelnost výsledků se přitom nemění ani po stovkách zážehů. Tento atomizer je popsán a jeho využití doloženo v několika publikacích /1, 2, 3, 4/.

Obrázek č. 1 ukazuje uspořádání kovového atomizeru. Množství zpra-



Obr. č. 1

covaného vzorku pro sušení, žihání a atomizaci je 5 mikrolitrů, což je objem shodný s objemem použitelným u originálního grafitového atomize-

ru. Ovládací jednotka elektrického příkonu pro jednotlivé periody odporového ohřevu je použita v původním uspořádání. Také hlavice pro upevnění kovového atomizeru je shodná s hlavicí pro grafitový atomizer. Tato jednoduchá záměnnost poskytuje široké využití kovového atomizeru i na jiných pracovištích, kde pracují s bezplamenovým atomizátorem firmy Varian. V současné době (duben 1976) je kovový atomizer podle vynálezu funkčně ověřován na našem předním pracovišti AAS na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze. Na tomto pracovišti se předpokládá využití kovového atomizeru přednostně pro stanovení vanadu v surovinách a produktech petrochemického průmyslu.

Některé poznatky analytiky stopových prvků

Při vypracování metodiky stanovení kadmia, mědi, olova a niklu v hnědém uhlí a v elektrárenských popílcích bylo dosaženo velmi dobrých výsledků.

Uhlí i popílek obsahuje mimo těchto stopových prvků celou řadu dalších stopových prvků a také prvky obsažené v makromnožstvích. Tato matrice, doplněná anorganickými kyselinami použitými pro rozklad vzorků při jejich převádění do formy roztoku, způsobuje těžkosti jak při klasické technice plamenové analýzy, tak i při bezplamenové technice atomizace. Pro eliminaci vlivů této bohaté matrice byl mimo jiných postupů vyzkoušen a použit způsob selektivní extrakce chelátů příslušných kovů. Touto extrakcí se současně nabohatí stanovené stopové prvky v organickém rozpouštědle použitém k extrakci. V našem případě byla použita extrakce komplexů kationtů s amoniumpyrolidindithiokarbamátem (APDC) v kyselém prostředí pomocí organického rozpouštědla methylizobutylketonu (MIBK). Tato metoda byla navrhována a ověřována mnoha autory. Prostudovali jsme pouze práce některých z nich /5,6,7/. Extrakci je možno provádět i ve velmi kyselých roztocích. Kyselina dusičná nemá být přítomna, protože rozkládá komplexotvorné činidlo APDC. Podle našich zkušeností však při vhodně zvolené technice zpracování vzorků a po otupení acidity hydroxidem amonným na $\text{pH} = 3$, je možno zpracovávat i roztoky s obsahem kyseliny dusičné. Toto zjištění je potvrzeno i v další odborné literatuře /8/, zabývající se touto tematikou.

Při extrakci komplexů APDC pomocí MIBK jsou velmi důležité určité

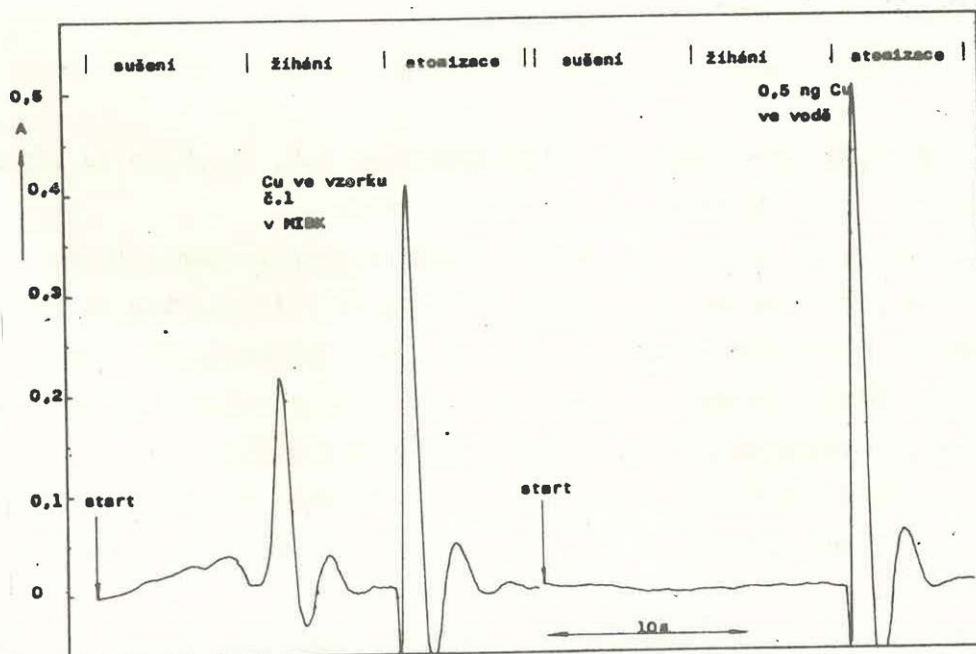
časové faktory:

1. Roztok APDC ve vodě je nutno připravovat vždy čerstvý a někdy je vhodné jej přefiltrovat
2. Kinetika tvorby komplexů je pro různé elementy odlišná, a proto je nutné nechat APDC s roztokem kationtů určitou dobu před vlastní extrakcí reagovat.
3. Extrakty je nutno přechovávat ve tmě a jen po dobu nezbytně nutnou pro přípravu série vzorků k analýze (několik dnů).

Roztoky komplexů kovů v MIBK jsou velmi výhodné pro zpracování bezplamenovou technikou atomizace, obzvláště v kovovém atomizeru. Matrice vzorku je prakticky odstraněna a nachází se v něm mimo stanoveného elementu pouze komplexy elementů ostatních, podle použitého pH při extrakci. Při použití organického rozpouštědla se neprojevuje nepříznivá nasáklivost a vzlinavost v kovovém atomizeru oproti grafitovému.

V případě analýzy těchto vzorků je nutno se zaměřit na správné vystihnutí vhodného programu sušení a spalování vzorku tak, aby byly odstraněny neselektivní absorpce způsobené zbytky organických látek během fáze atomizace.

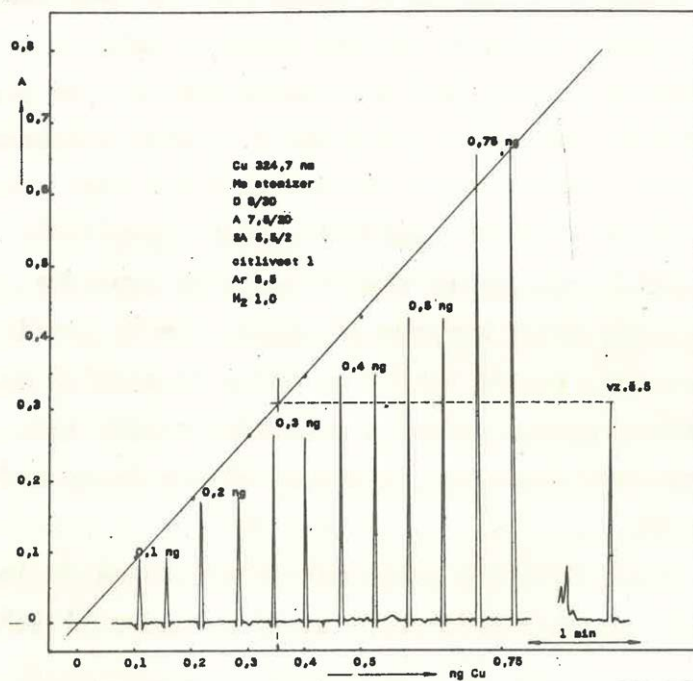
Příklad zápisu všech tří cyklů pro vodný roztok Cu a pro roztok komplexu v MIBK ukazuje obrázek č. 2. Časy jednotlivých cyklů jsou



Obr. č. 2

zkráceny na co nejkratší dobu tak, aby jednotlivé fáze tepelného zpracování vzorku na sebe navazovaly.

Obsahy jednotlivých elementů olova, niklu, kadmia a mědi potom byly v roztocích MIBK stanoveny metodou kalibrační křivky; viz obrázek č. 3, na kterém je uveden příklad kalibrační křivky Cu.



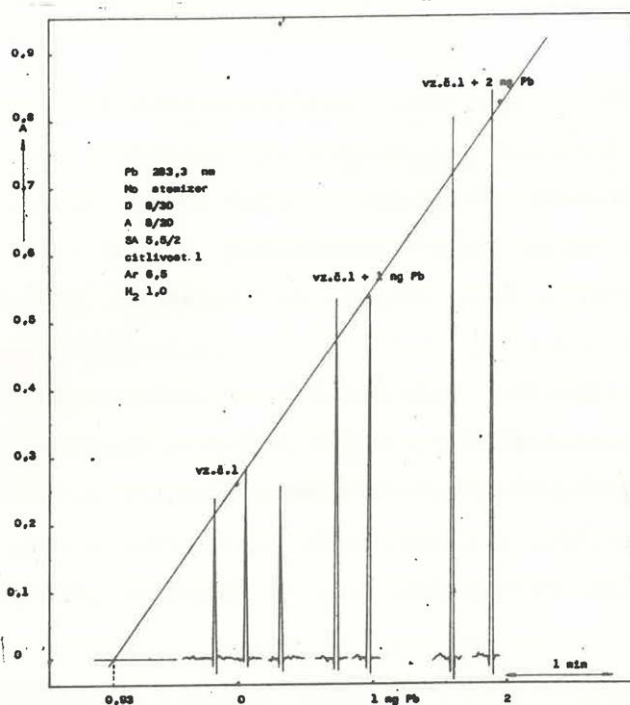
Obr. č. 3

Obrázek je pro větší názornost zpracován tak, že přímo do záznamu atomizačních piků je vkreslen kalibrační graf.

Pro srovnání metody kalibrační křivky a metody standardního přídatku byla provedena měření, která ukázala, že vliv matrice se skutečně podařilo odstranit selektivní extrakcí chelátů kovů. Na obrázku č. 4 je uveden příklad stanovení a vyhodnocení analýzy metodou standardního přídatku pro stanovení olova v elektrárenském popílku.

Pro případ atomizace některých prvků v kovovém atomizeru byla zjišťována relativní směrodatná odchylka, která činí např. pro stanovení olova 1,87 %.

Při dalším propracovávání této techniky stanovení stopových prvků bude možno rozšířit použití selektivní extrakce i pro stanovení prvků jako např. telur, kobalt, mangan, chrom, vanad, stříbro, vizmut a podobně.



Obr. č. 4

Velmi atraktivními prvky, jejichž stanovení v uhlí a ve vodách je velmi žádáno, jsou arsen a rtuť. Tyto prvky vyžadují speciální techniku zpracování vzorků tak, aby výsledky nebyly zkresleny. Arsen se například může během tepelného zpracování odpařovat v nejrozumnější formě a podobně i rtuť. Rtuť se za přítomnosti redukčních látek vypařuje ze vzorku v atomární formě. To přináší četné nevýhody při stanovení těchto elementů pomocí AAS, ale na druhé straně lze těchto vlastností s výhodou využít k dosažení analyticky správných výsledků. Výzkum v této oblasti, stanovení arсенu a rtuti, je zařazen do plánu prací pro rok 1976.

K využitelnosti bezplamenové techniky atomizace pomocí kovového atomizeru lze ještě uvést příklady analýzy povrchových, případně důlních vod. S úspěchem bylo použito této techniky pro analýzu stopových prvků vod z vodních nádrží v mostecké oblasti SHR včetně horských nádrží s účelem zjištění kontaminace těchto vod průmyslovými exhalacemi. Tyto vody byly analyzovány mimo jiné i na obsah olova, mědi, niklu, kadmia, zinku, chromu, stříbra, baria, železa, manganu a hliníku většinou metodou atomizace v kovovém atomizeru.

I v oblasti analytiky vod co do obsahu kationtů, bude možno prá-

ci nadále zlepšovat. Například použitím nabohacení stopových elementů extrakcí jejich komplexů organickými rozpouštědly. Nově se nabízí možnost aplikace klasické elektrolýzy, jejíž pomocí lze nabohatit kationty z velkého objemu do rtuťové mikrokatody. Rtuť s rozpuštěnými amalgamy stanovených kovů lze přenést do atomizeru, rtuť odpařit a zbylé kovy atomizovat.

V blízké budoucnosti bude též nutno vyřešit odběr reprezentativních vzorků pevných částic z ovzduší a jejich analýzu. Na tomto úseku bude rozvíjena spolupráce s hydrometeorologickým ústavem v Ústí nad Labem. V oblasti analýzy vod bude nutná spolupráce a kooperace s chemickou službou podniku Povodí Ohře nebo se Stavební geologií, Praha a podobně.

V oblasti analýzy stopových prvků uhlí bude bezpodmínečně nutná spolupráce s Ústavem pro výzkum a využití paliv v Praze. Zájem o stanovení stopových prvků v uhlí ukazuje např. to, že pro rok 1976 jsou tímto ústavem vypsány dva tematické úkoly zabývající se touto otázkou.

Literatura

- /1/ Püschel P.: Výzkumná zpráva oborového úkolu 50/19, VÚHU Most 1975
- /2/ Püschel P.: Výzkumná zpráva oborového úkolu 50/18, VÚHU Most 1975
- /3/ Püschel P.: Technické řešení náhrady grafitového atomizeru atomizerem kovovým, VÚHU Most 1975
- /4/ Püschel P.: Patentový spis PV 6531 - 75 /1975/
- /5/ Slavin W., Trent D.: At. Absorption Newslett., 19, 1964 a At. Absorption Newslett., 3, 118, 1964
- /6/ Sprague S., Slavin W.: At. Absorption Newslett., 20, 11, 1964
- /7/ Rubeška I., Moldan B.: Atomová absorpční spektrofotometrie, SNTL Praha 1967, str. 109
- /8/ PERKIN - ELMER, Norwalk, Connecticut, USA: Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, 1971.

Recenzoval: Ing. František Kondr