

STANOVENÍ Be VE VZORCÍCH PŮD A SEDIMENTŮ METODOU HR-CS-ET-AAS

Michaela Šafránková, Lenka Husáková, Tereza Šídová a Iva Urbanová

*Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice,
Studentská 573, 532 10 Pardubice*

Abstract

The presented work was focused on direct slurry sampling for determination of Be in samples of soils and sediments with high content of silicate matrix by HR-CS-AAS method. Slurry sampling is an alternative and time-efficient method in comparison with procedures based on microwave digestion. Fractional factorial plan was used to find the optimal condition for sample preparation and analysis. Mathematical corrections were applied to correct the structured background. Analytical characteristics for determination of Be were evaluated. The accuracy of the method was checked by analysis of CRM SRM 2702 and BIL-1.

Souhrn

Předložená práce byla zaměřena na možnost přímé analýzy suspenzí pro stanovení Be v reálných vzorcích půd a sedimentů s vysokým obsahem křemičitanů metodou HR-CS-AAS. Analýza suspenze je alternativní a časově úsporná metoda ve srovnání s postupy založenými na mineralizaci na mokré cestě. Pro správné stanovení beryllia v reálných vzorcích byla provedena optimalizace podmínek měření a postupu přípravy vzorku k analýze za využití frakcionálního faktorového plánování. Pro korekci strukturované matrice bylo použito matematické korekce. Byly určeny analytické charakteristiky stanovení beryllia pomocí navržené metody. Správnost metody byla ověřena na základě analýzy CRM SRM 2702 a BIL-1.

1. Úvod

Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací je vzhledem k vysoké citlivosti a nízkým pořizovacím a provozním nákladům nejčastěji používanou metodou pro ultra-stopovou anorganickou analýzu. Tato metoda je schopna analyzovat materiály téměř všeho druhu. V rutinní analytické praxi jsou vzorky s vysokým obsahem křemičitanové matrice, jako jsou půdy a sedimenty touto metodou velmi často analyzovány. Vyhláška MŽP č. 13/1994 část 4 definuje maximálně přípustné hodnoty rizikových prvků (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V, Zn) v půdách, aby nedošlo k překročení limitní koncentrace. Maximální přípustné hodnoty jsou pro lehké a ostatní půdy stanovovány postupy využívajícími extrakce s $2 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$ nebo extrakcí s lučavkou královskou [1]. Avšak

některé prvky jsou vázány na hlinito-křemičitanovou matici a pro jejich uvolnění nejsou výše uvedené postupy využívající extrakce účinné. V takovém případě je nutné použít postup umožňující celkový rozklad vzorku [2] s využitím směsi kyselin obsahující také kyselinu fluorovodíkovou. Její použití je však spojeno s celou řadou problémů spojených nejen s její toxicitou a značnou korozivitou, ale také s rizikem tvorby těkavých sloučenin [3].

Alternativním způsobem k výše uvedeným způsobům přípravy vzorku je potom přímá analýza suspenzí, která je ekologicky šetrnější [4] a časově úspornější, nicméně je náročná na použitou instrumentaci z hlediska schopnosti účinně korigovat složitá spektrální pozadí. Při analýze vzorků s vysokým obsahem křemičitanů je deuteriová korekce pozadí zcela nevyhovující a i v případě Zeemanovy korekce mohou být pozorovány problémy spojené s korekcí molekulových absorpčních spekter SiO s jemnou rotačně vibrační strukturou [5].

Cílem této práce bylo vyvinout metodu pro stanovení Be ve vzorcích sedimentů a půd za využití přímého dávkování suspenzí pomocí unikátní HR-CS-AAS instrumentace umožňující s rozlišením 2 pm nejen interference odhalit, ale také účinně eliminovat s využitím vybraných korekčních postupů.

2. Experimentální část

2.1. Seznam vzorků

Pro práci byly použity komerčně dostupné certifikované referenční materiály, SRM 2702-Inorganics in Marine Sediment o velikosti částic 70 μm (NIST, USA) a Baikal Bottom Silt BIL-1 (č. 7126-94) o velikosti částic 80 μm (Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, Institute of Geochemistry, Irkutsk, Rusko).

Reálné vzorky zemin, sedimentů a sedimentovaných plavenin o velikosti částic 200 μm , shromažďované z okolí Pardubic, byly získány ze společnosti Vodohospodářské laboratoře, Pardubice.

2.2. Příprava vzorků

2.2.1. Velikost částic reálných vzorků půd a sedimentů

Pozornost byla věnována analýze vzorků s frakcí o velikosti částic 54, 90 a 200 μm . Získané reálné vzorky půd a sedimentů o velikosti frakce 200 μm byly pro účely optimalizace stanovení Be dále prosívány přes síta s definovanou velikostí ok.

2.2.2. Příprava suspenzí pro optimalizaci stanovení Be pomocí HR-CS-AAS

Do 25 ml odměrných baněk bylo naváženo přibližně 100 ($\pm 0,1$) mg reálného vzorku sedimentované plaveniny o velikosti částic 54, 90 nebo 200 μm . Následně byl přidán glycerol o koncentraci 5, 10 či 20 % (m/m) a kyselina dusičná o koncentraci 0,1, 5, 10 % (m/m). Vzniklý roztok byl homogenizován za použití ultrazvuku po dobu 1, 3 nebo 5 min dle optimalizačního plánu. Získaná suspenze byla ještě před vlastní analýzou ve vialce ručně promíchána.

2.2.3. Příprava suspenzí z reálných vzorků a referenčních materiálů

Do 25 ml baněk bylo postupně naváženo 100 ($\pm 0,1$) mg reálného vzorku anebo referenčního materiálu BIL-1 a SRM 2702, vše bylo doplněno 20% glycerolem na definovaný objem.

2.3. Instrumentace

Analýza byla provedena na atomovém absorpčním spektrometru s vysokým rozlišením ContrAA 600 (Analytik Jena, Jena, Německo), nastavení teplotního programu je uvedeno Tabulce 1. Spektrometr je vybaven xenonovou obloukovou lampou jako zdrojem primárního záření, příčně vyhřívaným elektrotermickým atomizátorem s maximální rychlostí ohřevu $3000^\circ\text{C s}^{-1}$, CCD detektorem a dvojitým Echelle monochromátorem.

Tabulka 1. Teplotní program pro stanovení Be

	Teplota ($^\circ\text{C}$)	Nárůst ($^\circ\text{C s}^{-1}$)	Držení (s)	Čas (s)	Argon (l min^{-1})
Sušení ^a	100	20	40	43.5	2.0
	280	10	5	23.0	2.0
Pyrolýza	1100	100	1	9.2	2.0
	1100	0	10	10.0	0.0
Atomizace	2700	3000	2	2.5	0.0
Čištění	2800	500	1	1.2	2.0

^a Připravená suspenze byla přelita do vialky a ručně promíchána polyethylenovou špičkou a v čase 41 s vložena do karuselu autosampleru. Bylo dávkováno 25 μl vzorku a směsný modifikátor Rh a kyseliny citronové.

3. Výsledky a diskuze

3.1. Interference křemičitanové matrice

Za běžných podmínek není možné provést stanovení Be ve vzorcích s vysokým obsahem křemičitanů formou přímého dávkování suspenzí do ETA na instrumentaci s deuteriovou korekcí pozadí [6]. Nicméně lze očekávat, že podobný typ analýzy může představovat problém i na instrumentaci se zeemanovskou korekcí pozadí, jelikož i SiO pásy vykazují Zeemanovo štěpení [5]. Za běžných podmínek HR-CS-ET-AAS není možné odlišit analytickou čáru beryllia od spektrálních linií molekulového absorpčního pásu SiO. Je však možné provést matematickou korekci za využití metody nejmenších čtverců a interferenční spektrum odečíst. V závislosti na typu analyzovaného vzorku je možné uplatnit celou řadu korekčních spekter, jednotlivá spektra podle potřeby násobit a modifikovat. Variabilitu matrice a další negativní jevy s ní způsobené je možné tímto způsobem minimalizovat. Na základě vizuálního posouzení spekter je pak snadno možné usoudit na účinnost vlastní korekce. Podrobně je tato problematika řešena v práci [6].

3.2. Optimalizace pracovních podmínek pro stanovení Be ve vzorcích půd metodou

přímé analýzy suspenzí za využití frakcionálního faktorového plánování

Bylo vytipováno sedm faktorů, které mohou ovlivňovat výsledky analýzy Be v suspenzích půd. Jedná se o velikost částic, koncentraci glycerolu, koncentraci kyseliny dusičné a dobu ultrazvuku (podpora extrakce analytu), teplotu pyrolýzy, teplotu atomizace a množství chemického modifikátoru. Jednotlivé faktory a dané úrovně jsou uvedeny v tabulce 2. Pro optimalizaci experimentu byl zvolen standardní Box, Hunter & Hunter frakcionální faktorový plán 2^{7-3} s opakováním ($n = 3$) a zařazením jednoho centrálního bodu. Plán byl generován v programu Statistica 12 (StatSoft, Tulsa, USA), s uspořádáním pokusů dle Box, Hunter, Hunterova pořadí. Pořadí jednotlivých experimentů včetně integrované absorpce signálu Be pro jednotlivé pokusy je uvedeno v práci [6]. Celkový faktorový plán by za předpokladu studia sedmi faktorů na dvou úrovních (2^7) vyžadoval 128 experimentů, tj. 128 nezávislých pokusů. Při opakování ($n = 3$) by rozsah experimentu vzrostl na celkových 384 pokusů. Za využití frakcionálního faktorového plánování je pro design 2^{7-4} zapotřebí provést za stejných podmínek ($n = 3$) 24 experimentů s tím, že dochází k získání podstatné informace, tj. určení vlivu hlavních faktorů, nicméně za cenu ztráty interakce vyššího řádu. Ty však již často postrádají fyzikálně-chemický smysl a nejsou zpravidla významné. Pro zpřesnění

Tabulka 2. Úrovně a proměnné (faktory) zkoumané pomocí frakcionálního faktorového plánu

Faktor/Úroveň		-1	0	+1
Glycerol (%)	A	5	10	20
HNO ₃ (%)	B	0,1	5	10
Doba ultrazvuku (min)	C	1	3	5
Velikost částic (μm)	D	54	90	200
T _p (°C)	E	900	1200	1500
T _a (°C)	F	2300	2500	2700
Modifikátor ^a (μl)	G	2	6	10

^a Rh+ kyselina citronová (směs 0.5 g l⁻¹+ 25 g l⁻¹)

odhadů výsledků byl do experimentu zařazen centrální bod, navržený plán umožnil provedení statistické analýzy s rozlišením III. Celkový počet experimentů pak činil 27.

Model popisující vztah mezi zvolenými parametry a naměřenými hodnotami absorbance, který zahrnuje kromě vyčíslení efektu hlavních faktorů i dvoufaktorové interakce, měl koeficient determinace 98.6 %. Můžeme tedy říci, že model popisuje téměř 99 % variability v datech. Význam navrženého modelu byl testován v programu QC Expert (TriloByte Statistical software, Pardubice, ČR). Odhad jednotlivých parametrů, jejich směrodatná odchylka a význam daných parametrů pro navržený model je uveden v tabulce 3. Statistické zhodnocení modelu včetně testování regresního tripletu je uvedeno v práci [6].

Vliv jednotlivých faktorů na výsledky experimentu jsou patrné z Paretova grafu standardizovaných efektů (viz obr. 1). Z obrázku je zřejmý výrazný vliv velikosti částic, teploty atomizace, dále pak koncentrace glycerolu a teploty pyrolýzy na výsledky stanovení.

Tabulka 3 Odhady parametrů navrženého modelu, jejich směrodatná odchylka a význam daných parametrů na hladině významnosti 0,05

Parametr	Označení	Odhad	S.D.	Závěr
Absolutní člen	Abs	-0,33	0,06	Významný
Glycerol (%)	A	0,0030	0,0006	Významný
HNO ₃ (%)	B	0,0001	0,0009	Nevýznamný
Doba ultrazvuku (min)	C	0,004	0,002	Nevýznamný
Velikost částic (μm)	D	-0,00214	6 10 ⁻⁵	Významný
T _p (°C)	E	-6,8 10 ⁻⁵	1,5 10 ⁻⁵	Významný
T _a (°C)	F	0,00047	2,2 10 ⁻⁵	Významný
Modifikátor (μl)	G	0,0008	0,0011	Nevýznamný

Vliv přítomnosti kyseliny dusičné, doby ultrazvukování, ani koncentrace modifikátoru nebyl v daném sledovaném rozmezí shledán jako statisticky významný. Největší vliv byl pozorován pro faktor velikosti částic, vliv faktoru je záporný, což značí, že s rostoucí velikostí částic, klesá hodnota analytického signálu. S rostoucí velikostí částic klesá podíl vzorku, který je do systému dávkován, což se projeví snížením citlivosti [4]. Významnou roli může hrát i to, že s rostoucí velikostí částic se analyt z matrice hůře uvolňuje.

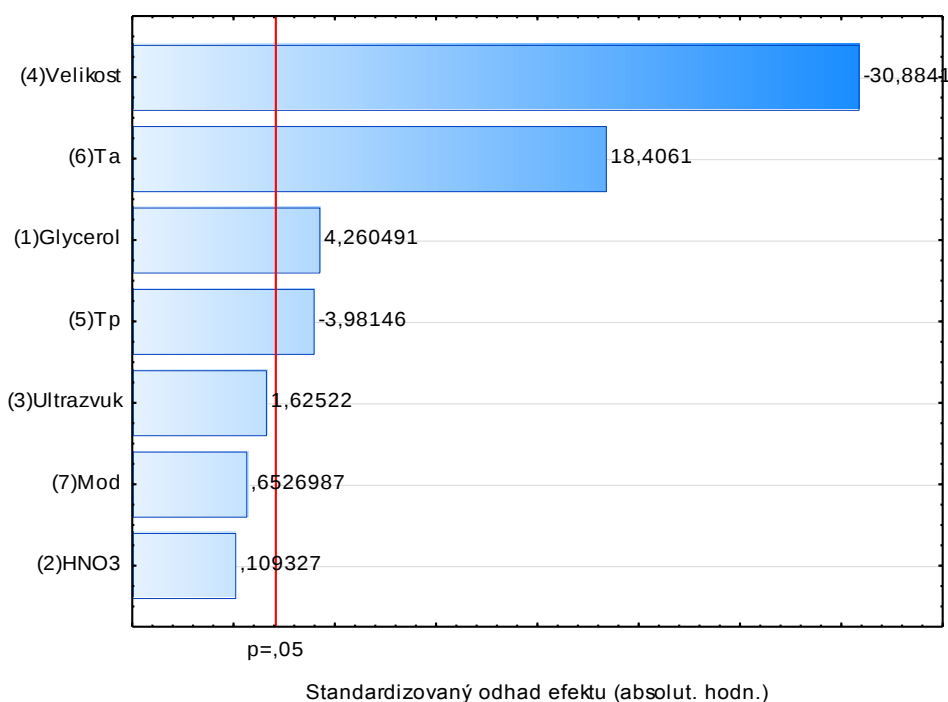
Celkový vliv faktoru teploty atomizace byl kladný, což znamená, že s rostoucí teplotou atomizace roste hodnota absorbance. Tento fakt souvisí s tím, že analyt je vázán v refraktorní matici a pro jeho uvolnění je zapotřebí vyšší teploty atomizace. Na druhou stranu, toto pozorování může do jisté míry souviset i s koncentrací modifikátoru, která může být zbytečně vysoká a způsobuje tzv. přestabilizování analytu.

Kladná hodnota efektu faktoru glycerolu dokazuje význam glycerolu pro stabilizaci částic, s rostoucí koncentrací roste pozitivní vliv na hodnotu analytického signálu.

Záporný vliv a význam faktoru teploty pyrolýzy značí, že analyt není stabilní v celém pozorovaném teplotním rozsahu a pro analýzu lze použít maximálně teploty pyrolýzy 1100 °C. Nicméně je třeba zdůraznit, že optimalizace teploty pyrolýzy byla provedena v relativně úzkém intervalu ve srovnání s běžně používaným rozmezím, které se typicky využívá pro optimalizaci pyrolytické křivky. Lze očekávat, že v případě dalšího zvyšování T_p dojde k výraznějšímu poklesu hodnoty integrované absorbance.

To, že vliv přítomnosti HNO_3 a doby ultrazvukování byl shledán, jako statisticky nevýznamný značí, že ve sledovaném rozmezí nedochází k významnějšímu navýšení analytického signálu, tj. kyselina dusičná významněji nepodporuje extrakci analytu z matrice vzorku, a to ani za využití ultrazvuku. Vyšší koncentrace kyseliny dusičné by již pravděpodobně vedly ke zvýšení korozivity v kyvetě a degradaci pyrolytické vrstvy a tudíž ke změně analytických charakteristik a snížení životnosti atomizátoru.

Optimální parametry jednotlivých faktorů měření a faktorů přípravy suspenze lze odhadnout z diagramu profilů odezev a jejich vhodnosti. Je tak možné optimalizovat jednotlivé závislé proměnné v modelu. Program Statistica spočte u modelů odezvvých ploch a smíšených odezvvých ploch nastavení faktorů, které je spojeno s jejich maximem, minimem či sedlovým bodem příslušné plochy (např. určí kritickou hodnotu dané plochy společně s příslušnými vlastními hodnotami a vlastními vektory a tím určí zakřivení a orientaci kvadratické odezvvé plochy).



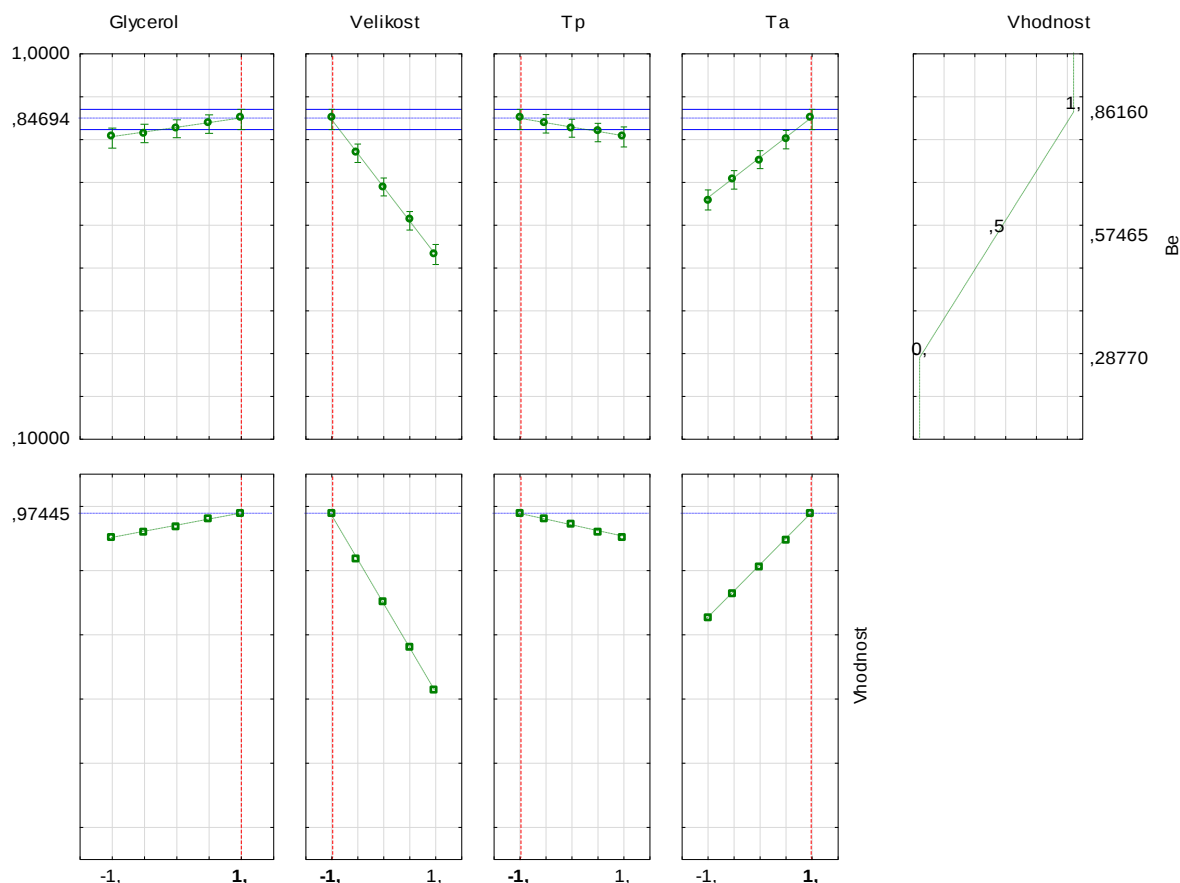
Obrázek 1, Paretův graf standardizovaných efektů

Speciálně pro vícenásobné odezvové proměnné je specifikována funkce vhodnosti, která reflektuje nejvhodnější hodnotu dané proměnné, a důležitost každé proměnné na celkové vhodnosti. Poté je možno nakreslit profily funkce vhodnosti (spočtené z předpovězených hodnot každé odezvové proměnné) přes uživatelsky definovaný počet úrovní každého faktoru. Také je možno v jednom grafu zobrazit profily každé odezvové proměnné společně s jejich intervaly spolehlivosti podobně jak je tomu i na obr. 2. V obrázku jsou zobrazeny faktory, které byly na základě předchozí diskuze určeny jako významné, ostatní pak byly pro vlastní analýzu znáhodněny.

Na základě vhodnostních profilů byly jako optimální zvoleny následující podmínky přípravy suspenze: vzorek s velikostí částic 50 μm , 20 % glycerolu, teplota pyrolýzy 1100 $^{\circ}\text{C}$ a teplota atomizace 2700 $^{\circ}\text{C}$.

3.3. Ověření přesnosti a preciznosti stanovení

Přesnost a preciznost stanovení byla ověřena analýzou certifikovaných referenčních materiálů BIL-1 Baikal Bottom Silt a SRM 2702 Inorganics in Marine Sediment. Přesnost měření je definována jako těsnost shody mezi naměřenou hodnotou veličiny a pravou hodnotou veličiny [7]. Jak je vidět z tabulky 4, ve které jsou uvedeny výsledky analýzy vybraných certifikovaných referenčních materiálů, bylo navrženým postupem dosaženo dobré



Obrázek 2. Diagramy profilů, odezev a vhodnosti pro výsledky frakcionálního faktorového plánu

shody mezi nalezenými a deklarovanými hodnotami koncentrací. Preciznost stanovení, která je definována jako těsnost shody mezi naměřenými hodnotami veličiny získanými opakovanými měřeními za specifikovaných podmínek [7], je v tabulce 4 vyjádřena jako relativní směrodatná odchylka (RSD). Preciznost byla vyhodnocena jako RSD pro tři stanovení, která byla provedena během jednoho dne (Intra-day), nebo pro tři stanovení, která byla provedena ve třech různých dnech v průběhu jednoho týdne (Inter-day). Jak je z tabulky 4 vidět, byly hodnoty RSD ve všech případech menší jak 4 %.

Tabulka 4. Koncentrace Be stanovené v CRM BIL-1 a SRM 2702 pomocí HR-CS-AAS

	Certifikováno (mg kg ⁻¹) ^a	Nalezeno (mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%)	
			Intra-day	Inter-day
BIL-1	2,7 ± 0,4	2,7 ± 0,1	2,1	3,5
SRM 2702	3,0 ^b	2,90 ± 0,06	1,0	0,1

^a Průměr ± 2 SD, n = 3

^b Indikovaná hodnota

3.4. Analytické charakteristiky

Hodnoty detekčního limitu a meze stanovitelnosti byly určeny dle doporučení komise IUPAC jako koncentrace odpovídající trojnásobku/desetinásobku směrodatné odchylky, která byla spočítána na základě opakovaného měření ($n = 10$) slepého vzorku. Dosažený detekční limit i mez kvantifikace (0.016 , resp. 0.053 mg kg^{-1}) jsou dostatečné pro stanovení Be ve vzorcích půd, jak vyplývá z dostupné legislativy [1], kdy maximální přípustné množství Be je v závislosti na použitém typu rozkladu 2 mg kg^{-1} , respektive 7 mg kg^{-1} .

4. Závěr

Navržený postup analýzy suspenzí pro správné a přesné stanovení Be ve vzorcích půd a sedimentů pomocí HR-CS-ET-AAS [6] představuje účinnou metodu, která je ve srovnání s dříve navrženými postupy časově úspornější a nevyžaduje použití korozivní a toxické HF, která je běžně doporučována pro rozklad či extrakci vzorků obsahujících křemičitanovou matici. Metoda tak představuje ekologicky šetrnou a časově úspornou alternativu ke standardním postupům, které využívají mineralizaci na mokré cestě.

Poděkování

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Univerzity Pardubice SGS_2016_001.

Literatura

1. MŽP. Vyhláška MŽP 13/1994 Sb., Příloha 1. 2015; [online], URL: <<http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/ostatni/100313828.html>> [citováno 12.10.2016].
2. Jurecic S., Benedik L., Planinsek P., Necemer M., Kump P., Pihlar B.: Appl. Radiat. Isot. **87** (2014) 61-65.
3. Chand V., Prasad S.: Microchem. J. **111** (2013) 53-61.
4. Cal-Prieto M.J., Felipe-Sotelo M., Carlosena A., Andrade J.M., Lopez-Mahia P., Muniategui S., Prada D.: Talanta **56** (2002) 1-51.
5. Welz B., Vale M.G.R., Borges D.L.G., Heitmann U.: Anal. Bioanal. Chem. **389** (2007) 2085-2095.
6. Šafránková M.: Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Pardubice 2015.
7. Plzák, Z.: [online], URL: <<http://www.eurachem.upol.cz/user-files/files/metodicky-list-2-2014f.pdf>> [citováno 12. 10. 2016].

