

STANOVENIE ANTIMÓNU V PÔDACH METÓDOU ELEKTROTERMICKEJ ATÓMOVEJ ABSORPČNEJ SPEKTROMETRIE

INGRID HAGAROVÁ a MÁRIA ŽEMBERYOVÁ

Univerzita Komenského, Prírodovedecká fakulta, Katedra analytickej chémie, Mlynská dolina CH-2, 842 15 Bratislava, Slovenská republika
hagarova@fns.uniba.sk

Došlo 18.12.03, prijaté 20.4.04.

Kľúčové slová: antimón, pôda, elektrotermická atómová absorpčná spektrometria

Úvod

Antimón je toxický prvok, vyskytujúci sa väčšinou spolu so sírou a arzénom. Jeho koncentrácia v zemskej kôre sa odhaduje na 0,2–0,3 mg.kg⁻¹ (cit.¹).

Môže sa vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín. V anorganických zlúčeninách sú prevládajúce oxidačné stupne +III a +V. V organických zlúčeninách to môžu byť predovšetkým metylované a fenylované formy².

Do životného prostredia sa dostáva jednak z prírodných zdrojov (vulkanická činnosť, zvetrávanie hornín), ale najmä z priemyselných činností (spaľovanie fosílnych palív, ťažba uhlia a nerastných surovín, výroba olova, medi). Koncentrácie antimónu zistené v okolí baní a závodov taviacich olovenú a medenú rudu sú niekoľkonásobne vyššie ako na územiach, kde nedošlo k výraznému zásahu ľudskej činnosti do životného prostredia¹.

Pre stanovenie antimónu možno použiť rôzne analytické metódy, z ktorých k najpoužívanejším patria techniky atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS), technika generovania hydridov (HGAAS) a technika elektrotermickej atomizácie (ETAAS). Je to predovšetkým kvôli ich analytickej špecifite, citlivosti, presnosti a rýchlosti. V uvedenej práci bola pre stanovenie antimónu použitá práve ETAAS.

Elektrotermická atomizácia sa najčastejšie uskutočňuje v grafitovej kyvete. K stratám antimónu z grafitovej kyvety môže dôjsť pri relatívne nízkej teplote, ak je antimón prítomný vo forme chloridov. Frech a spol.³ dokázali teoretickými výpočtami, že Sb za neprítomnosti chloridov môže byť stabilný do 900 °C. Pri použití HNO₃ ako chemického modifikátora je Sb stabilný do uvedenej teploty⁴. Niektoré ďalšie chemické modifikátory (Pt, Pd a Ir (cit.⁵), Ni (cit.^{6,7}) a Cu (cit.⁷)) stabilizujú Sb do teploty o niekoľko stoviek stupňov vyššej ako HNO₃. Voth-Beach

a Shrader⁸ použili Pd spolu s redukčnými činidlami (kyselinou askorbovou, hydroxylamóniumchloridom, citrátom amónnym a zmesou 5% H₂ v argóne). Zmes dusičnanu paládnateho a horečnatého patrí k všeobecne používaným chemickým modifikátorom pre mnohé prvky vrátane antimónu^{9–13}. Maximálna publikovaná teplota termického rozkladu pre Sb za použitia tohoto modifikátora je 1300 °C. Glukóza ako chemický modifikátor stabilizuje Sb tiež do 1300 °C (cit.¹⁴).

Pre rozklad pôd bolo navrhnutých mnoho rozkladných postupov, vo väčšine prípadov s použitím rôznych zmesí kyselín. Ako príklad možno uviesť prácu de la Calle-Guntinasa a spol.¹⁵, ktorí pre rozklad pôd a sedimentov použili tieto zmesi kyselín: HNO₃-H₂SO₄-HClO₄, HF-HNO₃-H₂SO₄-HClO₄ a studenú lúčavku kráľovskú.

V uvedenej práci je opísaný postup pre rozklad a stanovenie antimónu v štandardných referenčných materiáloch pôd technikou ETAAS s deutériovým korektorom pozadia s použitím pyrolytických grafitových kyviet a Pd(NO₃)₂ ako modifikátorom matrice.

Experimentálna časť

Použitie prístroje a zariadenia

Na stanovenie antimónu bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Perkin-Elmer 1100B (USA) s elektrotermickým atomizátorom HGA-700 v spojení s automatickým podávačom vzoriek AS-70 tej istej firmy. Pre korekciu pozadia bol použitý deutériový korektor pozadia. Ako ochranný plyn bol použitý argón. Merania boli robené na pyrolytických grafitových kyvetách firmy Ringsdorferwerke (SRN). Grafitové kyvety boli pred stanovením kondicionované. Dávkovaný objem vzoriek bol 20 µl, dávkovaný objem modifikátora bol 10 µl. Pre rozklad vzoriek boli použité autoklávy ZA (JZD Zahnašovice, ČR) a sušiareň KBC G-100/250 (Premed, Poľsko). Pracovné podmienky pre stanovenie antimónu sú uvedené v tabuľke I. Teplotný program pre stanovenie antimónu bez použitia modifikátora je uvedený v tabuľke II a teplotný program pre stanovenie antimónu s modifikátorom je uvedený v tabuľke III.

Tabuľka I

Pracovné podmienky pre stanovenie antimónu ETAAS

Parameter	Hodnota
Vlnová dĺžka	217,5 nm
Štrbina	0,2 nm
Korektor pozadia	deutériový
Zdroj žiarenia	HCL
Prúd lampy	20 mA

Tabuľka II

Teplotný program pre stanovenie antimónu v pôdnych vzorkách bez modifikátora pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kyvety

Operace	Teplota, [°C]	Čas nárastu, [s]	Čas zotrvania, [s]	Prietok argónu, [ml.min ⁻¹]
Sušenie	90	10	20	300
	130	10	20	300
Pyrolýza	900	10	20	300
Atomizácia	2000	0	3	0
Čistenie	2200	1	1	300

Tabuľka III

Teplotný program pre stanovenie antimónu v pôdnych vzorkách za prítomnosti modifikátora Pd(NO₃)₂ pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kyvety

Operace	Teplota, [°C]	Čas nárastu, [s]	Čas zotrvania, [s]	Prietok argónu, [ml.min ⁻¹]
Sušenie	90	10	20	300
	130	10	20	300
Pyrolýza	1200	10	20	300
Atomizácia	2000	0	3	0
Čistenie	2200	1	1	300

Chemikálie, roztoky a pôdne vzorky

Kyselina fluorovodíková konc. p.a. (Lachema Brno, ČR); kyselina dusičná konc. p.a., kyselina chlorovodíková konc. p.a., dusičnan paládnatý s koncentráciou Pd 10 000 mg.l⁻¹, chlorid antimonitý s koncentráciou Sb 1000 mg.l⁻¹ (všetky Merck, Darmstadt, SRN); deionizovaná voda (Water Pro PS, Labconco, USA); kalibračné roztoky antimónu (10–60 µg.l⁻¹) pripravené v 0,2 % (v/v) HNO₃ a v 0,2 % (v/v) HCl riedením zásobného roztoku antimónu s koncentráciou 1000 mg.l⁻¹; štandardné referenčné materiály pôd: S-VM č. 12-1-07 Eutric Cambisols, S-MS č. 12-1-08 Orthic Luvisols, S-SP č. 12-1-09 Rendzina (Ústav rádioekológie a využitia jadrovej techniky, Košice, SR).

Pracovný postup

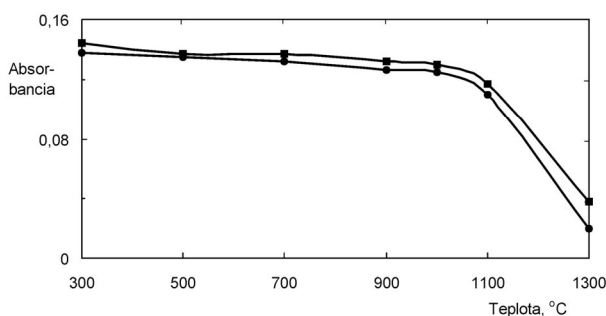
Pre rozklad vzoriek za zvýšeného tlaku sa do teflónovej nádoby autoklávu navážil 1 g pôdy a pridalo sa 10 ml zmesi koncentrovanej HF a koncentrovanej HNO₃

(1:1). Nádoba sa uzavrela a vložila do autoklávu. Uzavretý autokláv sa vložil do sušiarne na 6 hodín pri teplote 160 °C. Po ochladení sa otvoril a vzorka sa kvantitatívne preliala do teflónovej misky a nechala sa odparovať na pieskovom kúpeli pri teplote okolo 100 °C do sucha. Po odparení sa pridalo 5 ml 10% HNO₃ a vzorka sa nechala ešte pár minút na pieskovom kúpeli. Potom sa vzorka kvantitatívne preliala do 50 ml odmernej banky, doplnila deionizovanou vodou po značku, premiešala a prefiltrovala cez filter (Whatman 42) do polyetylénovej nádoby. Uvedený rozklad sa zopakoval trikrát pre každú vzorku. Takto rozložené pôdne vzorky bolo možné použiť pre stanovenie. Pre samotné meranie sa zriedené vzorky a kalibračné roztoky naliali do 2 ml autosamplerových nádobiek, z ktorých boli dávované do grafitovej kyvety (20 µl), za ktorými nasledoval, v prípade použitia, modifikátor matrice (10 µl). Použitie množstvo Pd bolo 15 µg v 10 µl. Všetky vzorky boli analyzované dvakrát.

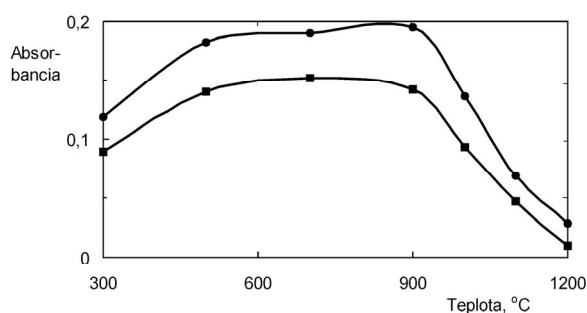
Výsledky a diskusia

Zvolené štandardné referenčné materiály pôd predstavujú základné pôdne typy nachádzajúce sa na území Slovenska. Pre ich rozklad bol použitý rozklad za zvýšeného tlaku v autoklávoch s použitím zmesi koncentrovanej HF a koncentrovanej HNO₃ (1:1). Ako bude uvedené ďalej, možno tento rozklad považovať za vhodný pre stanovenie aj takého relatívne prchavého analytu akým je Sb. V tomto prípade je však potrebné kontrolovať teplotu pieskového kúpeľa v záverečnej fáze rozkladu pri odparovaní HF a neprekročiť nami odporúčanú teplotu 100 °C (cit. 16).

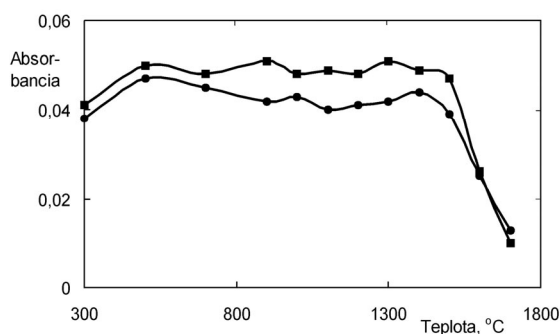
Pre stanovenie Sb technikou ETAAS je jedným z najdôležitejších krokov výber vhodného modifikátora matrice, ktorý po pridaní ku vzorke teplotne stabilizuje analyt v priebehu pyrolýzy, pri ktorej dochádza k odstráneniu rušivej matrice. Pre termickú stabilizáciu antimónu bolo opísaných mnoho chemických modifikátorov, z ktorých k najpoužívanejším v poslednom období patrí paládium. V danej práci bol pre termickú stabilizáciu antimónu použitý Pd(NO₃)₂. Krivky termického



Obr. 1. Krivky termického rozkladu antimónu (0,4 ng v 20 µl) bez modifikátora pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kyvety v kalibračných roztokoch riedených 0,2 % HNO₃ (■) a 0,2 % HCl (●)



Obr. 2. Krivky termického rozkladu antimónu bez modifikátora pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kvety pre vzorku S-MS (zried'ovací faktor 2) (■) a pre vzorku S-VM (zried'ovací faktor 5) (●)



Obr. 3. Krivka termického rozkladu antimónu za prítomnosti modifikátora matrice $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ($15 \mu\text{g Pd}$ v $10 \mu\text{l}$) pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kvety pre kalibračný roztok antimónu ($0,8 \text{ ng}$ v $20 \mu\text{l}$) nariedeného v $0,2 \%$ HCl (■) a pre vzorku S-VM (zried'ovací faktor 5) (●)

rozkladu bez modifikátora a v prítomnosti modifikátora sú uvedené na obr. 1, 2 a 3. Ako vidieť z uvedených kriviek termického rozkladu, bez prítomnosti modifikátora bolo možné použiť teplotu termického rozkladu $900 \text{ }^\circ\text{C}$ pri štandardných roztokoch ako aj pri rozložených štandardných referenčných materiáloch pôd a teplotu $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ s použitím $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ako modifikátora matrice takisto pri štandardných roztokoch ako aj pri rozložených štandardných referenčných materiáloch pôd pri konštantnej teplote atomizácie ($2000 \text{ }^\circ\text{C}$). Tieto zistené teploty termického rozkladu boli použité v optimalizovanom teplotnom programe. V teplotnom programe bola zvýšená pozornosť venovaná aj sušeniu vzorky. V našom prípade sme do programu zaradili sušenie pri dvoch teplotách, čo napomohlo k zvýšeniu reprodukovateľnosti stanovenia. Konečné teploty a časy, ktoré boli zvolené pre stanovenie Sb technikou ETAAS, sú uvedené v tabuľkách II a III.

Štandardné kalibračné roztoky Sb boli pre porovnanie nariedené $0,2 \%$ (v/v) HCl a $0,2 \%$ (v/v) HNO_3 . Kalibračné

Tabuľka IV

Stanovený obsah antimónu^a v štandardných referenčných materiáloch (ŠRM) pôd v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

ŠRM	Bez modifikátora		S modifikátorom		C.H.
	z plochy	z výšky	z plochy	z výšky	
S-VM	$2,38 \pm 0,07$	$3,51 \pm 0,46$	$3,71 \pm 0,14$	$4,38 \pm 0,18$	$4,58 \pm 0,23$
S-MS	$0,54 \pm 0,08$	$1,59 \pm 0,21$	$0,78 \pm 0,02$	$1,98 \pm 0,12$	$1,92 \pm 0,08$
S-SP	$0,30 \pm 0,08$	$0,68 \pm 0,06$	$0,95 \pm 0,04$	$2,07 \pm 0,10$	$2,11 \pm 0,08$

^aPriemerná hodnota \pm SD (počítaná zo 6 hodnôt); C.H. – certifikovaná hodnota

grafy boli lineárne pre náš koncentračný rozsah $10\text{--}60 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$, rovnako citlivé a korelačný koeficient bol lepší ako $0,9995$ v oboch prípadoch, pričom sa pre vyhodnotenie použili integrované hodnoty absorbancie využívajúc plochy pík aj výšky pík. V tomto prípade môžeme skonštatovať, že nebol výraznejší rozdiel pri použití kalibračných roztokov nariedených v $0,2 \%$ (v/v) HCl a v $0,2 \%$ (v/v) HNO_3 a obidve kyseliny možno rovnako dobre použiť na prípravu štandardných kalibračných roztokov ako aj na riedenie vzoriek.

Charakteristické hmotnosti, ktoré možno považovať za kritérium citlivosti v ETAAS, získané pri použití kalibračných roztokov antimónu bez modifikátora a za prítomnosti modifikátora sú rozdielne, pričom až trikrát citlivejšie sú stanovenia bez modifikátora. Charakteristické hmotnosti pri vyhodnotení z výšok pík pri použití modifikátora matrice sa pohybovali okolo 41 pg .

Presnosť bola vypočítaná zo získaných hodnôt pre všetky tri štandardné referenčné materiály pôd. Pre 6 meraní nasledujúcich za sebou sa relatívna smerodajná odchylka (RSD) pohybovala medzi $2\text{--}9 \%$.

Obsahy antimónu (v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) v štandardných referenčných materiáloch pôd (S-MS, S-SP a S-VM) vyhodnotených z výšok pík aj z plôch pík v prítomnosti modifikátora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ aj bez modifikátora spolu s certifikovanými hodnotami a ich 95% intervalmi spoľahlivosti sú uvedené v tabuľke IV. Z uvedených výsledkov je zjavné, že pre stanovenie obsahu antimónu v pôdných vzorkách metódou ETAAS s deutériovým korektorom pozadia pri atomizácii zo steny pyrolytickej grafitovej kvety je potrebné použiť modifikátor matrice, a vyhodnotenie robiť z výšky pík.

Záver

Uvedený postup bol použitý na stanovenie antimónu v štandardných referenčných materiáloch pôd. Zo získaných výsledkov je možné urobiť jednoznačný záver, že pre získanie spoľahlivých výsledkov obsahov antimónu v pôdnej matrici je možné použiť autoklávový rozklad za

zvýšeného tlaku s použitím zmesi koncentrovanej HF a koncentrovanej HNO₃ (1:1), riedenie štandardných kalibračných roztokov a vzoriek v 0,2 % (v/v) HCl alebo 0,2 % (v/v) HNO₃, je potrebné použiť modifikátor matrice, zoptimalizovaný teplotný a časový program a vyhodnotenie robíť z výšok píkov.

LITERATÚRA

1. Flower B. A., Goering P. L.: *Antimony, v: Metals and Their Compounds in the Environment*, (Merian E., ed.). VCH, Weinheim 1991.
2. Jones K. C., Lepp N. W., Obbard J. P.: *Others Metals and Metalloids, v: Heavy Metals in Soils*, (Alloway B. J., ed.). Blackie & Son, London 1990.
3. Frech W., Lunberg E., Cedergren A.: *Prog. Anal. At. Spectrosc.* 8, 257 (1985).
4. Niskavaara H., Virtasalo J., Lajunen L. H. J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 40, 1219 (1985).
5. Shan X., Ni Z.: *Acta Chim. Sin.* 39, 575 (1981).
6. Haynes B.W.: *At. Absorpt. Newsl.* 17, 49 (1978).
7. Sun H., Shan X., Ni Z.: *Talanta* 29, 589 (1982).
8. Voth-Beach L. M., Shrader D. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 2, 45 (1987).
9. Schlemmer G., Welz B.: *Spectrochim. Acta, Part B* 41, 1157 (1986).
10. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 93 (1988).
11. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 695 (1988).
12. Shan X., Ni Z., Zhang L.: *Talanta* 31, 150 (1984).
13. Welz B., Schlemmer G., Mudakavi J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 1257 (1992).
14. Perezcorona M. T., de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámara C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 321 (1995).
15. de la Calle-Guntinas M. B., Madrid Y., Cámara C.: *Mikrochim. Acta* 109, 149 (1992).
16. Barteková J., Žemberyová M.: *Contemporary State and Trends of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, Slovak-Austrian Symp., Zborník, str. 63. Košice 1997.

I. Hagarová and M. Žemberyová (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Sciences, Comenius University, Bratislava, Slovak Republic*): **Determination of Antimony in Soil Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry**

The aim of this work was to propose and optimize the procedure for the determination of antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry in reference materials of soils (S-VM no. 12-1-07 Eutric Cambisols; S-MS no. 12-1-08 Orthic Luvisols; and S-SP no. 12-1-09 Rendzina). The soils were decomposed using a mixture of concentrated HF and HNO₃ (1:1) under pressure. The determinations of antimony without modifier or in the presence of palladium nitrate as matrix modifier using atomization on the wall of the pyrocoated graphite tubes were compared using the peak area and peak height for evaluation. The obtained results were in good agreement with the certified values only when palladium nitrate and peak height were used.