

Nazwa kursu: Analiza śladowa i instrumentalna.**Tytuł ćwiczenia:** Optymalizacja warunków pomiarowych w metodzie absorpcji atomowej z atomizacją w kuwecie grafitowej.

Atomowa spektrometria absorpcyjna z atomizacją w piecu grafitowym (ang. *graphite furnace atomic absorption spectrometry*, GF AAS), to technika analityczna służąca do oznaczania śladowych ilości metali w próbkach ciekłych. Roztwór próbki o objętości rzędu 10-20 μL jest wprowadzany do grafitowej kuwety, gdzie przechodzi przez cykl temperaturowy obejmujący: suszenie, prażenie i atomizację. W momencie atomizacji tworzy się obłok atomów, który absorbuje promieniowanie o długościach fal charakterystycznych dla danego pierwiastka. Spadek natężenia promieniowania rejestrowany przez detektor jest proporcjonalny do stężenia analizowanego pierwiastka. Źródłem światła przepuszczanego przez próbkę może być lampa z katodą wnękową (ang. *hollow cathode lamp*, HCL), lampa bezelektrodowa (ang. *electrodeless discharge lamp*, EDL), a w nowszych aparatach lampa ksenonowa dużej mocy (ang. *continuum source*, CS), emitująca promieniowanie w szerokim zakresie długości fal.

GF AAS pozwala oznaczać głównie metale i półmetale w stężeniach śladowych, często poniżej $\mu\text{g/L}$. Stosuje się ją do analizy próbek środowiskowych (wody, gleby), biologicznych (krew, mocz, tkanki), żywnościowych i przemysłowych. Ze względu na wysoką czułość i niewielkie zużycie próbki nadaje się do analizy cennych materiałów, często niedostępnych w większych ilościach, np. próbki biomedyczne. Kolejną zaletą metody są niskie koszty eksploatacyjne wynikające z niewielkiego zużycia gazu (Ar).

Metodę cechują niewielkie interferencje spektralne, ale jednocześnie bardzo silne efekty matrycowe pojawiające się na etapie prażenia lub atomizacji. Podczas pirolizy, zazwyczaj w temperaturze kilkuset $^{\circ}\text{C}$, usuwana jest matryca organiczna próbki. Ten krok jest kluczowy w analizie, ale wiąże się z ryzykiem przedwczesnego ulotnienia się analitów – zwłaszcza metali o niskiej temperaturze wrzenia lub tworzących lotne związki, np. Cd, Pb, As, Se, Hg. Podstawowym sposobem radzenia sobie z tym problemem jest optymalizacja programu temperaturowego (niższa temperatura prażenia) i stosowanie modyfikatorów, np. $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, lub $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, wiążących analit nawet w podwyższonej temperaturze.

Celem zajęć jest zbadanie wpływu wybranych warunków pomiarowych w metodzie GF AAS na intensywność sygnałów analitycznych wybranych pierwiastków, tj. Cd (228.8 nm), In (303.9 nm), Pb (283.3 nm) i Tl (276.8 nm).

Korzystając z jednopierwiastkowych roztworów wzorcowych Cd, In, Pb i Tl (1000 mg/dm^3) przygotować roztwór wielopierwiastkowy zawierający te metale w stężeniach wynoszących odpowiednio 10, 100, 100 i 100 $\mu\text{g/dm}^3$. Roztwór przygotować metodą kilkukrotnych rozcieńczeń, korzystając z dostępnych kolb miarowych i pipet automatycznych. Przed dopełnieniem do kreski, końcowy roztwór zakwaszyć przy użyciu 1 mol/dm^3 HNO_3 , tak żeby stężenie kwasu wynosiło 0,01 mol/dm^3 . Otrzymany roztwór wzorcowy rozcieńczyć 5-krotnie; do dwóch kolb miarowych pobrać odpowiednie porcje roztworu i dopełnić do kreski przy użyciu 1 mol/dm^3 HNO_3 lub 1 mol/dm^3 HCl .

Roztwory wzorcowe oraz roztwory modyfikatorów, tj. 1% roztwór $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (dla Cd i Pb) oraz roztwór 0,1% $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + 0,05\%$ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (dla In i Tl) przenieść do czystych



kubeczków i wstawić do dowolnych gniazd autosamplera, deklarując w oprogramowaniu ich pozycje. W pierwszej kolejności zmierzyć intensywności sygnałów absorpcyjnych Cd, In, Pb i Tl stosując dodatki odpowiednich modyfikatorów i korzystając z programów temperaturowych opracowanych przez producenta spektrometru. W drugiej serii pomiarowej, pozostawić programy temperaturowe bez zmian, ale wyłączyć opcję wprowadzania dodatku modyfikatorów matrycy. Wreszcie, w trzeciej serii pomiarowej, dodatkowo obniżyć temperaturę prażenia w programach temperaturowych; 300°C dla Cd i 600°C dla In, Pb i Tl.

Na podstawie otrzymanych danych, opisać wpływ rodzaju stosowanego kwasu (HNO_3 vs HCl), obecności modyfikatora matrycy i temperatury prażenia na intensywności rejestrowanych sygnałów absorpcyjnych. Wyjaśnić przyczynę obserwowanych różnic.

Zagadnienia do kartkówki:

- przeliczanie stężeń podczas rozcieńczania roztworów,
- uproszczona budowa spektrometru GF AAS,
- fizykochemiczne podstawy pomiarów GF AAS,
- rola modyfikatorów matrycy w pomiarach GF AAS,
- opis typowego profilu zmian temperatury w czasie ogrzewania kuwety grafitowej.

