

Spektrometria atomowa

Autor:

Randy L. Hergenreder

PerkinElmer, Inc.
Shelton, CT 06484 USA

Analiza metali śladowych w wodzie za pomocą GFAAS, zgodnie z wymaganiami U.S. EPA oraz Health Canada

Wprowadzenie

Dopuszczalna zawartość kilku śladowych pierwiastków uważanych za toksyczne lub rakotwórcze jest regulowana przez różne agencje ochrony środowiska na całym świecie. Safe Drinking Water Act amerykańskiej Agencji Ochrony Środowiska (EPA) zawiera maksymalne poziomy stężeń dozwolone w wodzie pitnej dla arsenu (As), kadmu (Cd), ołowiu (Pb), seleniu (Se) i talu (Tl). Także Światowa Organizacja Zdrowia (WHO) i Health Canada podają dopuszczalne granice stężeń tych pierwiastków w wodzie pitnej (Tablica 1). Zanieczyszczenia wody pitnej

mogą pochodzić z naturalnych osadów poddanych erozji, rolnictwa oraz przemysłu. Możliwe są także bezpośrednie zanieczyszczenia ołowiem stosowanym w sieciach wodociągowych, kadmem pochodzącym z gawanizowanych rur oraz talem z materiałów elektronicznych.

Dokładne i precyzyjne pomiary na poziomach podanych w regulacjach prawnych są istotnym czynnikiem zapewniającym bezpieczeństwo wody pitnej. Metoda U.S. EPA 200.9¹ cytowana przez EPA, Health Canada i WHO do oznaczania tych pierwiastków zaleca użycie absorpcyjnej spektrometrii atomowej z techniką pieca grafitowego (GFAAS). Metoda musi zapewniać dobrą czułość, niski poziom szumów, organiczoną zmianę sygnału w czasie i dokładność oznaczeń wyżej wymienionych pierwiastków w matrycach o dużej zawartości rozpuszczonych soli (woda twarda), często charakterystycznych dla wody pitnej. W niniejszej pracy sprawdzono przydatność posiadającego unikalny system optyczny spektrometru PinAAcle™ 900T do oznaczania As, Cd, Pb, Se i Tl w wodzie pitnej metodą EPA 200.9.

Tablica 1. Maksymalne stężenia w wodzie pitnej według przepisów różnych agencji (µg/l)

Organizacja	10	Cd	Pb	Se	Tl
U.S. EPA	10	5	15	50	2
Health Canada	10	5	10	10	-
WHO	10	3	10	10	-

Część doświadczalna

Aparatura

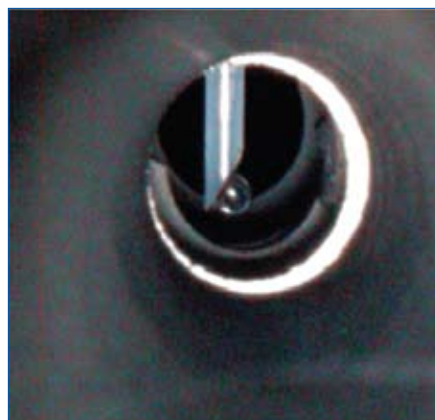
We wszystkich pomiarach stosowano spektrometr absorpcji atomowej PerkinElmer® PinAAcle 900T (typu tandem: płomień i piec grafitowy z korekcją tła wykorzystującą efekt Zeemana o równoległych liniach sił pola magnetycznego). Próbkę były pipetowane do standardowej rurki grafitowej ogrzewanej poprzecznie (THGA, nr katalogowy B0504033) za pomocą automatycznego podajnika AS-900.

Jednopierwiastkowe lampy z katodą wewnętrzną PerkinElmer Lumina™ były stosowane jako źródła światła dla ołowiu (nr kat. N3050157), kadmu (nr kat. N3050115) i talu (nr kat. N3050183) natomiast jednopierwiastkowe lampy wyładowcze (EDL) były stosowane dla arsenu (nr kat. N3050605) i seleniu (nr kat. N3050672).



Rysunek 1. Spektrometr absorpcji atomowej PinAAcle 900T z automatycznym podajnikiem próbek AS 900.

Parametry spektrometru PinAAcle 900T są podane w Tablicy 2, a program temperaturowy pieca w Tablicy 3. Temperatury pirolizy i atomizacji były optymalizowane z wykorzystaniem próbki wody pitnej z dodatkiem wzorca. Optymalizacja była zautomatyzowana dzięki opcji Method Development (optymalizacja programu pieca) w oprogramowaniu WinLab32 for AA. Kamera podglądu wnętrza rurki grafitowej TubeView™ (Rys. 2) w spektrometrze PinAAcle 900T stosowana była do ustawienia odpowiedniej głębokości zanurzenia pipety podajnika oraz do obserwacji tworzenia potencjalnych pozostałości matrycy w kuwecie grafitowej. Kamera była także stosowana podczas przygotowania metody do weryfikacji kroków suszenia co pozwala na zapobieganie wrzeniu próbki oraz jej rozpryskiwaniu w rurce.



Rysunek 2. Podajnik automatyczny AS 900 dozujący kroplę wody w rurce grafitowej THGA pokazywany za pomocą kamery pieca TubeView.

Tablica 2. Parametry spektrometru PinAAcle 900T stosowane dla metody 200.9 U.S. EPA.

Pierw.	Dł. fali (nm)	Szcz. (nm)	Typ lampy	Prąd lampy (mA)	Opóź. pomiaru (sek)	Czas pomiaru (sek)
As	193.7	0.7	EDL	380	1.0	2.5
Cd	228.8	0.7	HCL	4	0.5	2.5
Pb	283.3	0.7	HCL	10	0.5	3.5
Se	196.0	2.0	EDL	280	1.0	3.0
Tl	276.8	0.7	HCL	6	0.5	3.0

*Pomiar linii bazowej (BOC) wyniósł 5 sek. dla wszystkich pierwiastków

Programy temperaturowe pieca dla poszczególnych pierwiastków są podane w Tablicach 3-7. Argon używano jako gaz normalny. Gazem specjalnym była mieszanina 95% Ar i 5% H₂ stosowana w krokach 1-3. Krok 4 usuwał H₂ z rurki grafitowej przed fazą atomizacji i pomiaru w kroku 5 (wszystkie pierwiastki). Jako modyfikator matrycy dla wszystkich pierwiastków stosowano mieszaninę 0.005 mg Pd (nr kat. B0190635) + 0.003 mg Mg(NO₃)₂ (nr kat. B0190534). We wszystkich pomiarach dozowano do kuwety 20 µl próbki lub wzorca oraz 5 µl modyfikatora matrycy. Każda próbka była mierzona dwukrotnie (2 powtórzenia).

Tablica 3. Parametry pieca dla arsenu (As).

Krok	Temp. °C	Czas narostu	Czas trwania	Przepływ wewn.	Typ gazu
1	110	1	30	250	Specjalny
2	130	15	30	250	Specjalny
3	900	10	20	250	Specjalny
4	900	1	15	250	Normalny
5*	2300	0	5	0	Normalny
6	2450	1	3	250	Normalny

*Krok pomiaru

Tablica 4. Parametry pieca dla kadmu (Cd).

Krok	Temp. °C	Czas narostu	Czas trwania	Przepływ wewn.	Typ gazu
1	110	1	30	250	Specjalny
2	130	15	30	250	Specjalny
3	700	10	20	250	Specjalny
4	700	1	15	250	Normalny
5*	1700	0	5	0	Normalny
6	2450	1	3	250	Normalny

*Krok pomiaru

Tablica 5. Parametry pieca dla ołowiu (Pb).

Krok	Temp. °C	Czas narostu	Czas trwania	Przepływ wewn.	Typ gazu
1	110	1	30	250	Specjalny
2	130	15	30	250	Specjalny
3	850	10	20	250	Specjalny
4	850	1	15	0	Normalny
5*	2000	0	5	0	Normalny
6	2450	1	3	250	Normalny

*Krok pomiaru

Tablica 6. Parametry pieca dla selenu (Se).

Krok	Temp. °C	Czas narostu	Czas trwania	Przepływ wewn.	Typ gazu
1	110	1	30	250	Specjalny
2	130	15	30	250	Specjalny
3	800	10	30	250	Specjalny
4	800	1	15	250	Normalny
5*	2150	0	4	0	Normalny
6	2450	1	3	250	Normalny

*Krok pomiaru

Tablica 7. Parametry pieca dla talu (Tl).

Krok	Temp. °C	Czas narostu	Czas trwania	Przepływ wewn.	Typ gazu
1	110	1	30	250	Specjalny
2	130	15	30	250	Specjalny
3	500	10	20	250	Specjalny
4	500	1	15	250	Normalny
5*	1600	0	5	0	Normalny
6	2450	1	3	250	Normalny

*Krok pomiaru

Wyniki

Kalibracja

Dla wszystkich pierwiastków otrzymano krzywe kalibracji o współczynnikach korelacji lepszych lub równych $r_2 = 0.999$. Granica wykrywalności dla metody (MDL) była wyznaczona przez pomiar siedmiu oddzielnych próbek wzorca 0.5 µg/l dla As, Pb, Se i Tl oraz 0.17 µg/l wzorca Cd (Tablica 8). Otrzymane odchylenia standardowe były mnożone przez wartość t-Studenta (>0.01). Granica wykrywalności spektrometru (IDL) była obliczona poprzez pomnożenie odchylenia standardowego dla 10 powtórzeń próby ślepej przez 3. Zakres liniowy krzywej był określony względem najwyższego standardu, którego stężenie nie różniło się o więcej niż 5% jego prawdziwej wartości.

Tablica 8. Zakres liniowy, MDL i IDL dla metody 200.9 U.S. EPA i spektrometru PinAAcle 900T.

Pierwiastek	IDL (µg/l)	IDL (pg)	MDL (µg/l)	Zakres liniowy (µg/l)
As	0.30	6.0	0.17	100
Cd	0.056	1.1	0.027	2.50
Pb	0.33	6.6	0.16	100
Se	0.28	5.6	0.30	200
Tl	0.37	7.4	0.18	100

Czułość pomiarów, wyrażona jako masa charakterystyczna, była lepsza niż oczekiwana dla As, Pb i Tl, natomiast wartości dla Se i Cd były nieco podwyższone. To mogło być spowodowane różnicami w modyfikatorze matrycy i typie lampy w stosunku do parametrów podanych w przewodniku Atomic Absorption Spectroscopy Analytical Methods („książka kucharska”).

Granice oznaczalności

W Arsenic Rule² odzysk po dodaniu wzorca o stężeniu 3 µg/l musi znajdować się w granicach $\pm 30\%$. To jest granica oznaczalności (PQL) dla As. Pozostałe pierwiastki mają podobne granice³; są one podane w Tabelcy 9 razem z danymi otrzymanymi w niniejszych badaniach. Zastosowano wzorzec o niższym stężeniu w celu zademonstrowania łatwości z jaką spełniony był ten test w wypadku spektrometru PinAAcle 900T. Wzorzec ten był mierzony pięciokrotnie jako oddzielne próbki i otrzymana dla niego wartość średnia oraz względne odchylenie standardowe są podane w Tabelcy 9.

Tablica 9. Wyniki wyznaczania PQL zgodnie ze standardami U.S. EPA.

Pierwiastek	Poziom PQL (µg/l)	Akceptowana granica (± w %)	Stężenie stosowanego wzorca (µg/l)	Znaleziona średnia (µg/l)	% RSD	% odzysku
As	3	30	1	0.876	4.45	88.0
Cd	2	20	1	1.03	1.33	103
Pb	5	*	5	4.99	3.30	99.8
Se	10	20	1	1.06	13.5	106
Tl	2	30	1	0.810	14.3	81.0

*Nie wyznaczono akceptowanej granicy PQL.

Wykonanie zgodne z proponowaną wersją 3.3 metody 200.9

W proponowanej wersji 3.3 metody 200.9 U.S. EPA znajduje się wymaganie dotyczące pomiaru wzorca badającego precyzję i odzysk (IPR – Initial Precision and Recovery). Proponowany IPR składa się z czterech próbek wody z dodatkiem od 1 do 5 porcji najniższego standardu i jest mierzony jako próbka. Procent odzysku i odchylenie standardowe zostały obliczone dla tych czterech próbek i przedstawione w Tablicy 10. Na razie nie ma kryterium spełnienia tego testu.

Tablica 10. Wyniki dla wzorca sprawdzającego precyzję i odzysk.

Pierwiastek	Średnia wyników (µg/l)	Stężenie użytego wzorca (µg/l)	Odchylenie standardowe	% odzysku
As	4.83	5.0	0.15	96.6
Cd	0.293	0.25	0.0096	117
Pb	5.04	5.0	0.10	101
Se	4.94	5.0	0.13	98.7
Tl	5.00	5.0	0.18	99.9

Kontrola jakości

Dwie próbki kontrolne były analizowane w celu sprawdzenia dokładności metody. NIST® 1643e „Pierwiktki śladowe w wodzie” jest materiałem odniesienia dla wody. Wyniki oraz odzysk są podane w Tablicy 11. Materiał referencyjny ERA PotableWatR Inorganic Metals był stosowany jako niezależna próbka QC podczas wykonywania analizy. Materiał ten był również stosowany w porównaniu międzylaboratoryjnym (Round Robin test) zorganizowanym przez U.S. EPA. Odzysk i wyniki dla tego materiału referencyjnego są podane w Tablicy 12 razem z wynikami porównania międzylaboratoryjnego zorganizowanego przez U.S. EPA. Zmierzone stężenia były wewnątrz akceptowanych granic (PQL) testów sprawdzających poprawność wykonywanych analiz, które w przybliżeniu odpowiadają 95% poziomowi ufności danych historycznych.

Tablica 11. Odzysk dla materiału referencyjnego NIST® 1643e i spektrometru PinAAcle 900T

Pierwiastek	NIST® 1643e (µg/l)	Granice (±, µg/l)	NIST® zm. (µg/l)	Odchyl. stand. (n=2)	% odzysku
As	60.45	0.70	58.2	0.20	96.2
Cd	6.568	0.073	6.58	0.00080	100
Pb	19.63	0.21	19.5	0.15	99.1
Se	11.97	0.14	10.8	0.12	90.1
Tl	7.445	0.096	6.48	0.010	87.0

Tablica 12. Odzysk otrzymany podczas oznaczania metali w materiale ERA PotableWatR™.

	Wart. certyf. (µg/l)	Niepewność (%)	Round Robin Średnia (µg/l)	% odzysku Round Robin	ERA zm. (µg/l)	% odzysku zmierzony
As	25.7	2.5	25.2	98.1	26.8	104
Cd	40.5	0.20	40.1	99.0	37.3	92
Pb	24.4	1.2	24.6	101	25.5	105
Se	22.6	1.2	22.5	99.6	22.1	97.6
Tl	7.84	1.4	7.75	98.8	7.35	93.8

Efekty matrycowe

Analiza przygotowanej w laboratorium wzbogaconej próby ślepej dała dobre wyniki pomiarów badających odzysk. Jedna próbka wody była analizowana z dodatkiem oraz podwojonym dodatkiem sprawdzającymi interferencje matrycowe. Odzysk dodatków oraz wyniki dla próbki/próby ślepej są pokazane w Tablicy 13.

Tablica 13. Odzysk dla próbki i LFB oraz różnica w procentach dla dodatku podwójnego.

	Dod. wz. (µg/l)	Ślepa lab. (µg/l)	LFB (µg/l)	% Odzysku LFB	Wynik dla pr. (µg/l)	Dodatek do próbki (µg/l)	% Odzysku	Dodatek x2 (µg/l)	% Odzysku
As	30	<MDL	29.3	97.5	0.26	32.3	108	31.5	105
Cd	1.5	<MDL	1.42	94.5	0.031	1.49	99.1	1.54	103
Pb	30	<MDL	31.1	104	0.35	28.7	95.8	29.7	98.8
Se	30	<MDL	29.3	97.6	1.5	28.2	89.0	28.2	89.1
Tl	30	0.20	30.5	102	<MDL	30.2	101	33.4	111

Podsumowanie

Spektrometr absorpcji atomowej PerkinElmer PinAAcle 900T z łatwością spełnia wymagania dotyczące dokładności i precyzji pomiarów wymagane przez regulacje prawne U.S.EPA i Health Canada. Otrzymane granice wykrywalności metody (MDL) dla wszystkich pierwiastków leżą dużo poniżej granic oznaczalności (PQL) wymaganych przez metodę. Granice wykrywalności mogą być jeszcze bardziej obniżone poprzez zastosowanie większej objętości próbki lub przez użycie rurek grafitowych THGA z okienkami (nr kat. B3000655). Odzysk dla obu materiałów referencyjnych, próbek badania odzysku oraz wzbogaconej próby ślepej leżą wewnątrz akceptowanych przez metodę granic.

Literatura

1. U.S. EPA Method 200.9, Revision 2.2 and 3.0.
2. Environmental Protection Agency, "National Primary Drinking Water Regulations: Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring, Final Rule," *Federal Register*, vol. 66, no. 14 (January 22, 2001), p. 6981.
3. Environmental Protection Agency, "National Primary Drinking Water Regulations: Inorganic Chemical sampling and analytical requirements," 40 CFR 141.23.