

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENIE FLUORIDOV VO VODNÝCH ROZTOKOCH VYSOKOROZLIŠOVACOU MOLEKULOVOU ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

ĽUBOMÍR MACHYŇÁK, ERNEST BEINROHR,
MARTIN NĚMEČEK a FRANTIŠEK ČACHO

*Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej
a potravinárskej technológie, Slovenská technická univerzita
v Bratislave, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
martin.nemecek@stuba.sk*

Došlo 30.11.16, prepracované 2.5.17, prijaté 11.5.17.

Kľúčové slová: fluoridy, minerálna voda, molekulová
absorpčná spektrometria

Úvod

Atómová absorpčná spektrometria (AAS) patrí k najpoužívanejším metódam pri stanovení stopových a ultrastopových koncentrácií väčšiny kovov a polokovov. Priame stanovenie nekovov nie je možné, pretože ich rezonančné čiary sa nachádzajú vo vákuovej UV oblasti pod 190 nm, ktorá je mimo merací rozsah bežného absorpčného spektrometra. Pri teplotách, ktoré dosahujú bežne používané atomizátory (1000–2500 °C), môžu okrem voľných atómov existovať aj jednoduché prevažne dvojjatómové molekuly. Po pridaní vhodného kationu kovu (M) z II. A alebo III. A skupiny periodickej tabuľky prvkov k roztoku nekovu (X), je možné pri vysokej teplote vygenerovať dvojjatómovú molekulu MX priamo v plameni, alebo grafitovej kyvete. Absorpciu takto vzniknutých molekúl je možné pozorovať a následne použiť pre kvantifikáciu príslušného nekovu. Myšlienka síce veľmi stará, ale jej praktická aplikácia bola limitovaná nedostupnosťou excitačných lúčov s vhodnou vlnovou dĺžkou, prítomnosťou spektrálnych interferencií a nedostatočným spektrálnym rozlíšením. Táto situácia sa zlepšila až v roku 2005, kedy bol dostupný prvý atómový absorpčný spektrometer s kontinuálnym zdrojom žiarenia a vysokým rozlíšením (HR-CS AAS)^{1–3}. Použitím kontinuálneho zdroja žiarenia je možné merať absorpciu voľnými atómami pri prakticky akejkolvek vlnovej dĺžke, vrátane molekulových pásov dvojjatómových molekúl. Keďže ide o meranie absorpcie molekulami, hovoríme o molekulovej absorpčnej spektrometrii napriek tomu, že merania sa vykonávajú na atómovom absorpčnom spektrometrii.

Fluór ako najreaktívnejší prvok periodickej sústavy prvkov má pomerne bohaté zastúpenie v prírode a taktiež je nevyhnutnou súčasťou ľudského života. Pri nadmernom príjme narúša tvorbu kostí a zubov, spôsobuje ochorenie obličiek a rôzne imunologické poruchy. Vzhľadom na toxikologické dôsledky je potrebné stanovovať koncentráciu fluoridov v rôznych matriciach, najmä v pitnej vode. Nariadenie vlády SR⁴, ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu udáva limitnú koncentráciu fluoridov 1,5 mg l⁻¹. Fluoridy sa bežne stanovujú potenciometricky s iónovo selektívnymi elektródami⁵ alebo použitím ionexovej chromatografie^{6,7}.

Cieľom uvedenej práce bolo optimalizovať a validovať postup stanovenia obsahu fluoridov vo vodných vzorkách na základe tvorby molekuly SrF vo vyhrievanej grafitovej kyvete a následným stanovením pomocou HR-CS MAS. V súčasnosti existuje viacero publikácií, ktoré sa venujú stanoveniu fluoridov metódou HR-CS MAS v plameni alebo kyvete pomocou molekulovej absorpcie AlF^{8,9}, BaF¹⁰, CaF^{11,12}, GaF^{13,14} a SrF^{15,16}.

Cieľom uvedenej práce bolo optimalizovať a validovať postup stanovenia obsahu fluoridov vo vodných vzorkách na základe tvorby molekuly SrF vo vyhrievanej grafitovej kyvete a následným stanovením pomocou HR-CS MAS. V súčasnosti existuje viacero publikácií, ktoré sa venujú stanoveniu fluoridov metódou HR-CS MAS v plameni alebo kyvete pomocou molekulovej absorpcie AlF^{8,9}, BaF¹⁰, CaF^{11,12}, GaF^{13,14} a SrF^{15,16}.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenia

Na stanovenie fluoridov bol použitý atómový absorpčný spektrometer firmy Analytik Jena model ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Nemecko) vybavený elektrotermickým a plameňovým atomizátorom v oddelených priestoroch, automatickým podávačom vzoriek MPE 60, vysokotlakovou xenónovou oblúkovou výbojkou, vysokorozlišovacím dvojitým Echelle monochromátorom a lineárnym CCD detektorom.

Chemikálie a vzorky

Deionizovaná voda používaná na prípravu roztokov bola prečistená prístrojom NANOpure firmy Wilhelm Werner GmbH. Zásobný roztok fluoridov o koncentracii 1000 mg l⁻¹ bol pripravený rozpustením fluoridu sodného NaF (Lachema n.p., Brno, Česká republika) v deionizovanej vode. Zásobný roztok stroncia Sr(II) o koncentracii 20 g l⁻¹ bol pripravený z dusičnanu strontnatého Sr(NO₃)₂ (Carlo Erba, Miláno, Taliansko) v deionizovanej vode. Na overenie správnosti bol použitý certifikovaný referenčný materiál QC 1060, Anions-WP (Sigma-Aldrich, Laramie, USA) s obsahom fluoridov 0,978 ± 0,0282 mg l⁻¹. Ako reálne vzorky boli použité komerčne dostupné minerálne vody.

Tabuľka I

Optimalizovaný teplotný program stanovenia fluoridov metódou HR-CS MAS

	Teplota [°C]	Čas nárastu [°C s ⁻¹]	Čas zotrvania [s]	Prietok argónu [l min ⁻¹]
Sušenie	80	6	20	2,0
	90	3	20	2,0
	110	5	10	2,0
Pyrolýza	900	300	10	2,0
Tvorba molekuly	1900	1500	5	0
Čistenie	2800	500	4	2,0

Podmienky merania

Merania sa uskutočnili v priečne vyhrievanej pyrolyticky potiahnutej grafitovej kvete s platformou (Analytik Jena 407-A81.026). Ako ochranný plyn bol použitý argón. Dávkovaný objem vzoriek bol 10 μl a dávkovaný objem modifikátora stroncia s koncentráciou 6 g l⁻¹ bol 5 μl . Fluoridy sa stanovili pomocou absorpčného pásu dvojatómovej molekuly SrF pri vlnovej dĺžke 651,187 nm použitím vysokorozlišovacej molekulovej absorpčnej spektrometrie. Pre vyhodnotenie výsledkov bola použitá metóda kalibračnej krivky aj metóda štandardného prídavku. Pri vyhodnocovaní bola použitá suma integrovanej absorpcie na 3 pixeloch. Optimalizovaný teplotný program pre stanovenie fluoridov je uvedený v tab. I.

Výsledky a diskusia

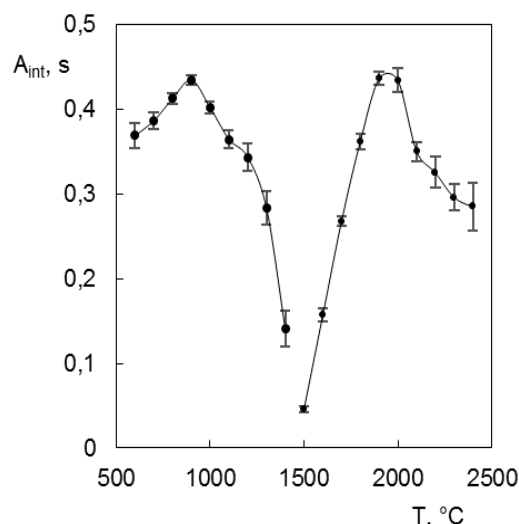
Pri návrhu postupu stanovenia fluoridov generovaním dvojatómových molekúl je potrebné splniť niekoľko základných požiadaviek. Analyt by mal reagovať s kovom v plynnej fáze, ktorá nesmie byť odstránená z vyhrievanej kvety pri nízkych teplotách počas pyrolýzy. Okrem toho vzniknutá molekula musí byť dostatočne stabilná, aby bolo možné zmerať jej absorpciu. Na tento účel sú vhodné dvojatómové molekuly s väzbovou energiou väčšou ako 500 kJ mol⁻¹ (cit. ¹⁷). Ďalším nemenej významným kritériom je dostatočná citlivosť zvolenej spektrálnej čiary. Zvolený kov by mal byť taktiež ľahko dostupný a lacný. Vzhľadom na uvedené kritéria bolo použité stroncium na vytvorenie molekuly SrF s očakávaním splnenia väčšiny vyššie uvedených požiadaviek.

Na základe literárnych údajov¹⁸ sa určilo niekoľko absorpčných pásov molekuly SrF v rozsahu vlnových dĺžok 300–700 nm. Absorpčný signál molekuly SrF bol pozorovaný iba pri vlnových dĺžkach 651,187 nm a 663,253 nm. Podobne ako v práci¹⁵, zvolila sa vlnová dĺžka 651,187 nm, pri ktorej bola absorbanca molekuly SrF niekoľko násobne vyššia.

Na určenie optimálnych parametrov stanovenia fluoridov molekulovou absorpčnou spektrometriou s elektrotermickou atomizáciou boli vyhodnotené priebehy kriviek pyrolýzy a tvorby molekuly. Pri meraniach bol použitý

roztok fluoridov 50 mg l⁻¹ a roztok Sr(II) 5 g l⁻¹. Krivka pyrolýzy bola získaná v rozsahu teplôt 400–1500 °C pri konštantnej teplote tvorby molekuly 2000 °C. Ako je uvedené na obr. 1, maximálna hodnota absorpcie sa dosiahla pri teplote pyrolýzy 900 °C. Následne sa pri tejto pyrolýznej teplote zostrojila krivka tvorby molekuly. V tomto prípade sa dosiahla maximálna hodnota absorpcie molekuly SrF pri teplote 1900 °C. Na základe týchto kriviek boli zvolené optimálne teploty rozkladu 900 °C a tvorby molekuly 1900 °C.

Po optimalizácii teplotného programu sa študoval vplyv množstva Sr(II) na tvorbu molekuly SrF. Cieľom bolo zistiť optimálne množstvo Sr(II), aby sa zabezpečila maximálna konverzia fluoridov na molekulu v plynnej fáze. Hodnota integrovanej absorpcie narastala so zvyšujúcou sa koncentráciou stroncia Sr(II) takmer lineárne až po hodnotu 4 g l⁻¹ a pri vyšších koncentráciách stroncia sa takmer nezmenila. Keďže pri analýze reálnych vzoriek môže stroncium okrem fluóru interagovať aj s inými zlož-



Obr. 1. Teplotná krivka pyrolýzy a tvorby molekuly; chybové úsečky reprezentujú smerodajnú odchýlku ($n=3$)

Tabuľka II
Stanovená koncentrácia fluoridov v minerálnych vodách

Vzorka	Nameraná hodnota [mg l^{-1}]	
	kalibračná krivka	štandardný prídavok
Minerálna voda 1	$0,82 \pm 0,07$	$0,83 \pm 0,04$
+ 1 mg l^{-1} fluoridov	$1,95 \pm 0,04$	
Minerálna voda 2	$2,34 \pm 0,11$	$2,37 \pm 0,06$
+ 1 mg l^{-1} fluoridov	$3,51 \pm 0,14$	
Minerálna voda 3	$0,11 \pm 0,01$	$0,11 \pm 0,01$
+ 1 mg l^{-1} fluoridov	$1,15 \pm 0,02$	
Minerálna voda 4	$1,01 \pm 0,09$	$1,03 \pm 0,05$
+ 1 mg l^{-1} fluoridov	$2,11 \pm 0,13$	

kami matrice, všetky stanovenia sme sa rozhodli vykonať za použitia koncentrácie 6 g l^{-1} .

Ďalej sa určili validačné parametre ako medza detekcie (LOD), medza stanovenia (LOQ), lineárny rozsah kalibračnej krivky, charakteristická koncentrácia (c_0) a opakovateľnosť merania. Pri výpočte LOD a LOQ sa vychádzalo z trojnásobku a desaťnásobku smerodajnej odchýlky slepého pokusu ($n = 3$). Medza detekcie metódy bola $30 \mu\text{g l}^{-1}$ a medza stanovenia $100 \mu\text{g l}^{-1}$. Za dolnú hranicu lineárneho rozsahu sme prijali najnižšiu stanoviteľnú koncentráciu (LOQ) a za hornú hranicu sme zvolili koncentráciu fluoridov 100 mg l^{-1} , pri ktorej má korelačný koeficient ešte požadovanú hodnotu $R^2 > 0,99$. Charakteristická koncentrácia, ktorá zodpovedá množstvu fluoridov potrebného na vyvolanie integrovanej absorbancie $0,0044$ s bola $56 \mu\text{g l}^{-1}$. Zo smerodajnej odchýlky a aritmetického priemeru dvadsiatich po sebe nasledujúcich meraní sa charakterizovala opakovateľnosť metódy $\text{RSD} = 3,6 \%$. Získané validačné parametre našej práce korešponujú s výsledkami podobnej práce¹⁵.

V práci sa taktiež skúmal vplyv niektorých kovov a polokovov na absorbanciu molekuly SrF. Nespektrálne interferencie spôsobovali iba chloridy, ktoré znižovali hodnotu absorbancie od koncentrácie 1000 mg l^{-1} , teda pri 20násobnom nadbytku. Chlór podobne ako fluór reaguje so stronciom pričom ide o konkurenčnú reakciu. Pri veľkom nadbytku chloridov sa nedostatok stroncia pre tvorbu SrF prejaví poklesom signálu. Prítomnosť kationov Al, As, B, Cr, Cu, Fe, Ga, Mn, Pb, Sn a Zn až do 100násobku koncentrácie fluoridov nemala významný vplyv na stanovenie. V spektrálnom rozsahu 100 pm okolo absorpčného pásu SrF sa nenachádzajú žiadne absorpčné čiary atómov, ktoré by spôsobovali prekryv. Na základe týchto pozorovaní môžeme vylúčiť možnosť vzniku spektrálnych interferencií.

Správnosť a analýza reálnych vzoriek

Správnosť metódy bola overená analýzou certifikovaného referenčného materiálu QC 1060, Anions-WP. Deklarovaná hodnota koncentrácie fluoridov bola

$0,978 \pm 0,028 \text{ mg l}^{-1}$, pričom stanovená hodnota bola $0,971 \pm 0,073 \text{ mg l}^{-1}$.

Optimalizovaná a validovaná metóda sa použila na stanovenie koncentrácie fluoridov v šiestich vzorkách minerálnych vôd. Ako je uvedené v tab. II, výsledky získané metódou kalibračnej krivky sa zhodujú s výsledkami metódy štandardného prídavku.

Tato práce bola podporená Agentúrou na podporu výskumu a vývoja MŠVVŠ SR (projekt č. APVV-15-0355) a Vedeckou grantovou agentúrou VEGA MŠVVŠ SR a SAV (projekt č. 1/0489/16).

LITERATÚRA

1. Welz B., Becker-Ross H., Florek S., Heitmann U.: *High-Resolution Continuum Source AAS*. Wiley-VCH, Weinheim 2005.
2. Butcher D. J.: *Anal. Chim. Acta* 804, 1 (2013).
3. Welz B., Vale M. G. R., Pereira E. R., Castilho I. N. B., Dessuy M. B.: *J. Braz. Chem. Soc.* 25, 799 (2014).
4. Zákon č. 496/2010 Z.z. ktorým sa ustanovujú požiadavky na vodu určenú na ľudskú spotrebu a kontrolu kvality vody určenej na ľudskú spotrebu. Zbierka zákonov č. 496/2010, čiastka 188, s. 4207.
5. Harwood J. E.: *Water Res.* 3, 273 (1969).
6. Kapinus E. N., Revelsky I. A., Ulogov V. O., Lyalikov Yu. A.: *J. Chromatogr. B* 800, 321 (2004).
7. Bayon M. M., Garcia A. R., Alonso J. I. G., Sanz-Medel A.: *Analyst* 124, 27 (1999).
8. Ozbek N., Akman S.: *Talanta* 94, 246 (2012).
9. Bücker S., Acker J.: *Talanta* 94, 335 (2012).
10. Ozbek N., Akman S.: *Microchem. J.* 117, 111 (2014).
11. Ozbek N., Akman S.: *LWT-Food Sci. Technol.* 61, 112 (2015).
12. Ozbek N., Akman S.: *Food Chem.* 138, 650 (2013).
13. Gleisner H., Welz B., Einax J. W.: *Spectrochim. Acta, Part B* 65, 864 (2010).
14. Gleisner H., Einax J. W., Morés S., Welz B., Carasek E.: *J. Pharm. Biomed. Anal.* 54, 1040 (2011).

15. Ozbek N., Akman S.: *Spectrochim. Acta, Part B* 69, 32 (2012).
16. Ozbek N., Akman S.: *Anal. Sci.* 29, 741 (2013).
17. Welz B., Lepri F. G., Araujo R. G., Ferreira S. L., Huang M. D., Okrus M., Becker-Ross H.: *Anal. Chim. Acta* 647, 137 (2009)
18. Pearse R. W. B., Gaydon A. G.: *The identification of molecular spectra*. Wiley, New York 1976.

L. Machyňák, E. Beinrohr, M. Němeček, and F. Čačo (*Institute of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, STU Bratislava*): **Determination of Fluoride in Water Solutions by High-Resolution Molecular Absorption Spectrometry**

Trace concentrations of fluoride in aquatic samples were determined by graphite furnace continuum source high-resolution molecular absorption spectrometry (HR-CS GF MAS) by making use of the formation of diatomic SrF species. The influence of strontium concentration, ashing, and atomization temperatures were investigated.

The detection limit and precision of the method are $30 \mu\text{g L}^{-1}$ and 3.6 %, respectively. No spectral interferences were detected and chemical interferences were caused only by high chlorine concentrations. Analysis of certified reference material confirmed the accuracy of the method. The method was used for analysis of mineral waters.