



Badania nad oznaczaniem kadmu w certyfikowanych materiałach odniesienia techniką GFAAS z zastosowaniem modyfikatorów chemicznych

ANNA DRZEWIŃSKA, MAŁGORZATA SIWEK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Przeprowadzono badania pozwalające ustalić, czy efektywność działania modyfikatorów chemicznych: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, stosowanych najczęściej do oznaczania kadmu techniką GFAAS, jest w pełni skuteczna, niezależnie od rodzaju stosowanej kuwety pomiarowej, oraz jaki jest wpływ matrycy analizowanych materiałów na efektywność działania wyżej wymienionych modyfikatorów. Badania prowadzono dla roztworu wzorcowego kadmu oraz dla certyfikowanych materiałów odniesienia, przedstawicieli próbek biologicznych i środowiskowych: CRM GBW 09101 HUMAN HAIR, SRM 1577b BOVINE RIVER, SRM 2709 SAN JOAQUIN SOIL i POLISH CRM NCT-MPH-2 MIXED POLISH HERBS.

Ustalono, że zarówno rodzaj stosowanej do oznaczeń kuwety pomiarowej, jak i skład matrycy analizowanego materiału mają wpływ na efektywność działania modyfikatorów chemicznych. Najbardziej efektywnym modyfikatorem (wśród badanych) do oznaczania kadmu w badanych próbkach okazał się modyfikator $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

Na podstawie przeprowadzonych badań opracowano metody analizy wybranych certyfikowanych materiałów odniesienia na zawartość kadmu techniką GFAAS. Metody te można zastosować do oznaczania kadmu w próbkach naturalnych o podobnych matrycach. Oceny dokładności tych metod dokonano na podstawie porównania otrzymanych wyników analizy badanych materiałów odniesienia z certyfikowaną zawartością kadmu w tych materiałach. Granica detekcji Cd wynosi $0,06 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Słowa kluczowe: chemia analityczna, oznaczanie kadmu, GFAAS, modyfikatory chemiczne, certyfikowane materiały odniesienia

Symbole UKD: 543

1. Wstęp

Kadm jest jednym z lepiej poznanych metali ciężkich wykazujących toksyczne działanie na organizmy roślinne i zwierzęce. Stanowi on również duże zagrożenie dla zdrowia człowieka. Stąd obserwuje się ogromne zainteresowanie analityków metodyką oznaczania śladowych i ultraśladowych stężeń kadmu w różnego rodzaju próbkach środowiskowych, biologicznych i żywności.

Absorpcyjna spektrometria atomowa, w wersji z elektrotermiczną atomizacją (GFAAS), jest jedną z popularnych technik oznaczania kadmu w tego rodzaju próbkach. Ze względu na niską temperaturę lotności kadmu, podczas jego oznaczania techniką GFAAS, niezmiernie ważne jest stosowanie modyfikatorów chemicznych do jego termicznej stabilizacji.

Temu zagadnieniu poświęcone są publikacje wielu autorów. Często jako modyfikatory chemiczne stosowane są: $Mg(NO_3)_2$ [1, 2], fosforany: $NH_4H_2PO_4$ [2, 3, 4] czy $(NH_4)_2HPO_4$ [5, 6], pallad w postaci $PdCl_2$ [7, 8, 9, 10] i w postaci $Pd(NO_3)_2$ [1, 2] lub jako pallad zredukowany bezpośrednio w kuwecie grafitowej przed etapem atomizacji [11]. Poza palladem, stosowane były również inne metale trudno lotne, między innymi: Rh [9], V [12], Ir [12, 13] i Ru [12]. Analitycy często stosują mieszaniny różnych modyfikatorów, np.: Pd + $Mg(NO_3)_2$ [10, 12, 14], Pd + Rh [9], Sc + Pd + NH_4NO_3 [15], Ni + $NH_4H_2PO_4$ [16], Pd + $NH_4H_2PO_4$ [16] czy Ni + Pd + $NH_4H_2PO_4$ [16]. Stosowane były również mieszaniny palladu ze związkami organicznymi, np.: Pd + kwas winowy [8] czy Pd + NH_3ClOH [14]. Dla próbek o dużej lepkości skuteczny okazał się dodatek organicznych substancji powierzchniowo czynnych (np. Triton X-100) [17].

W przypadku analizy próbek naturalnych dobór właściwego modyfikatora jest zadaniem trudnym. Niezbędne są: gruntowna znajomość własności i zakresu działania modyfikatorów chemicznych oraz dokonanie analizy skutków wprowadzenia do próbki analitycznej modyfikatora o określonym działaniu. Różnorodność modyfikatorów stosowanych w analizie materiałów naturalnych o różnych matrycach, jak również brak zgodności co do efektywności ich działania, powodują, że dokonanie trafnego wyboru odpowiedniego modyfikatora dla konkretnego materiału i określonego analitu jest bardzo trudne.

W niniejszej pracy, badania analityczne nad efektywnością działania modyfikatorów chemicznych w analizie próbek naturalnych na zawartość Cd przeprowadzono z zastosowaniem trzech modyfikatorów chemicznych: $NH_4H_2PO_4$, $Mg(NO_3)_2$, $Pd(NO_3)_2$. Badania obejmowały dwa główne zagadnienia:

- Badanie wpływu rodzaju stosowanej kuwety pomiarowej na czułość oznaczeń oraz wysokość optymalnej temperatury etapu pirolizy w procesie oznaczania kadmu w różnych materiałach odniesienia z zastosowaniem badanych modyfikatorów chemicznych.

- Badania mające na celu ustalenie, czy matryca analizowanych materiałów ma wpływ na ww. parametry analizy. Na podstawie przeprowadzonych badań zaproponowano optymalne procedury analizy wybranych certyfikowanych materiałów odniesienia, przedstawicieli próbek biologicznych i środowiskowych: CRM GBW 09101 HUMAN HAIR, SRM 1577b BOVINE RIVER, SRM 2709 SAN JOAQUIN SOIL i POLISH CRM NCT-MPH-2 MIXED POLISH HERBS, na zawartość kadmu techniką GFAAS z zastosowaniem ww. modyfikatorów chemicznych.

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i metodyka badań

2.1.1 Aparatura

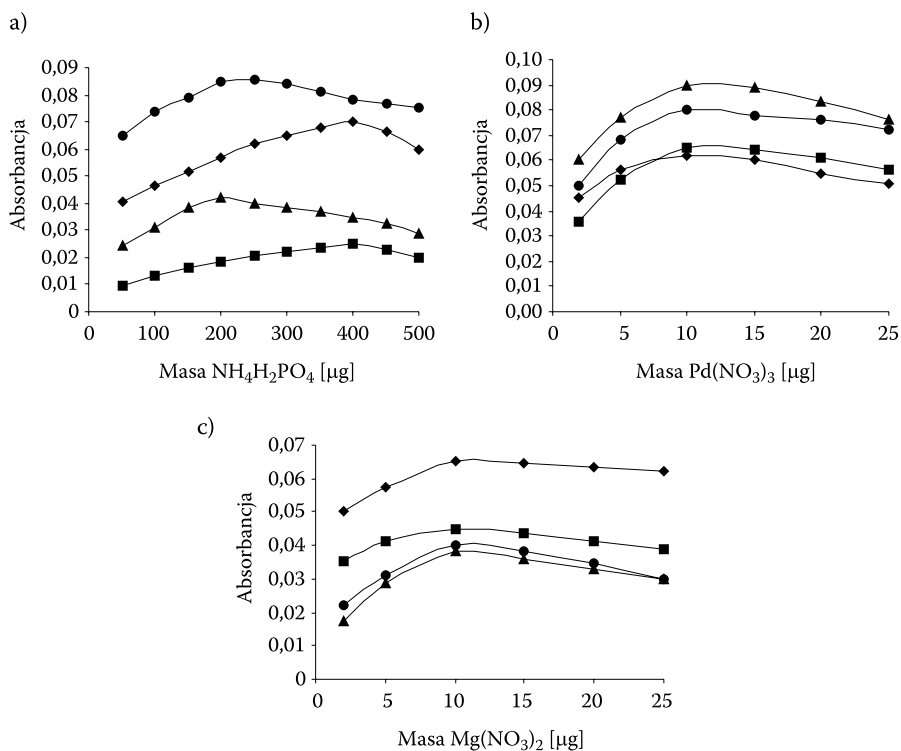
- Spektrometr Absorpcji Atomowej, Model 2100 firmy Perkin Elmer, Überlingen, Niemcy, z następującym wyposażeniem:
 - lampa z katodą wnątkową do oznaczania Cd firmy Z-Tek,
 - lampa deuterowa do korekcji tła,
 - piec grafitowy HGA-700 z automatycznym podajnikiem próbek As-70,
 - kuwety grafitowe niepokrywane oraz pirolitycznie pokrywane grafitem z platformą Lvova firmy Perkin Elmer.
- Urządzenie do mineralizacji z wykorzystaniem energii mikrofalowej, ciśnieniowe, jednostanowiskowe, „Uni Clever” firmy Plazmatronika, Wrocław, Polska, wyposażone w naczynie teflonowe. Moc urządzenia 150 W.

2.1.2. Warunki pomiarów instrumentalnych

W pomiarach wykorzystano następujące warunki oznaczania kadmu techniką GFAAS:

- długości fali — 228,8 nm,
- stosowano pomiar powierzchni pod pikiem,
- prąd lampy — 5 mA,
- szerokość szczeliny — 0,7 nm,
- objętość próbki podawanej do kuwety — 10 μ l,
- objętość modyfikatora chemicznego podawanego do kuwety — 10 μ l (jedynie dla $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ objętość ta wynosiła 5 μ l lub 10 μ l zależnie od analizowanej próbki).

Na rysunku 1 przedstawiono zależności sygnału analitycznego kadmu od zastosowanej ilości modyfikatorów chemicznych w procesie analizy badanych materiałów. W świetle uzyskanych wyników stwierdzono, że optymalna ilość modyfikatorów $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ wynosi 10 μ g, niezależnie od badanej



Rys. 1. Wpływ masy: a) — modyfikatora $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; b) — modyfikatora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_3$; c) — modyfikatora $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ na sygnał analityczny kadmu w różnych matrycach: wątroba wołowa (●); gleba (■); włosy ludzkie (◆); ziola (▲)

matrycy, natomiast w przypadku modyfikatora $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ilość zastosowanego modyfikatora zależy od analizowanego materiału: dla próbek gleby i włosów ludzkich wynosi 400 μg , a dla próbek ziół i wątroby wołowej — 200 μg .

W tabeli 1 przedstawiono program temperaturowy zastosowany przy oznaczaniu kadmu techniką GFAAS.

TABELA 1

Program temperaturowy zastosowany przy oznaczaniu kadmu techniką GFAAS

Nr kroku	Temperatura kuwety [$^{\circ}\text{C}$]	Czas dojścia [s]	Czas trwania [s]	Przepływ argonu [$\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$]
1	90	5	10	300
2	110	5	10	300
3	X	10	20	300
4	1600	0	5	0
5	2650	1	2	300
6	20	1	10	300

gdzie: X — od 200 $^{\circ}\text{C}$ do temperatury, w której nastąpił wyraźny spadek sygnału analitycznego Cd

2.1.3. Odczynniki i materiały

- 1) Podstawowy roztwór wzorcowy Cd o stężeniu $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ firmy Analytika Co. Ltd., Praga, Czechy. Roztwory robocze przygotowywano przez odpowiednie rozcieńczenie roztworu podstawowego roztworem $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$.
- 2) Stężone kwasy nieorganiczne: HNO_3 , HClO_4 , o czystości „Suprapur” firmy Merck.
- 3) Woda potrójnie destylowana w destylarce kwarcowej.
- 4) Certyfikowane materiały odniesienia:
 - SRM 2709 SAN JOAQUIN SOIL — NIST, Gaithersburg, USA,
 - CRM GBW 09101 HUMAN HAIR — Instytut Badań Nuklearnych, Szanghaj, Chiny,
 - SRM 1577b BOVINE RIVER — NIST, Gaithersburg, USA,
 - POLISH CRM NCT-MPH-2 MIXED POLISH HERBS, Instytut Chemii i Techniki Jądrowej, Warszawa.
- 5) Modyfikatory chemiczne:
 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (modyfikator magnezowy) — roztwór wodny o stężeniu $1 \text{ mg Mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ do oznaczeń techniką kuwety grafitowej, firmy Merck, Darmstadt, Niemcy,
 - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (modyfikator fosforanowy) — firmy Merck, Darmstadt, Niemcy, do badań sporządzono roztwór wodny o stężeniu $40 \text{ mg}\cdot\text{ml}^{-1}$,
 - $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (modyfikator palladowy) — roztwór o stężeniu $1 \text{ mg Pd}\cdot\text{ml}^{-1}$ w $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HNO}_3$, do oznaczeń techniką kuwety grafitowej, firmy Merck, Darmstadt, Niemcy.

2.1.4. Przygotowanie próbek do badań

Przeprowadzanie analitu do roztworu

Badane próbki o masie: 0,2-0,3 g dla ziół i wątroby wołowej; 0,8-1,0 g dla włosów ludzkich i gleby, poddano procesowi mokrej mineralizacji ciśnieniowej w urządzeniu mikrofalowym „Uni Clever”, przy użyciu mieszaniny stężonych kwasów $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$.

Próbki wątroby, włosów i ziół, po mineralizacji mikrofalowej, przenoszono do kwarcowych kolbek miarowych i uzupełniano do kreski roztworem HNO_3 o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Próbki gleby, po mineralizacji sączono, przenoszono do kwarcowych kolbek miarowych i uzupełniano do kreski roztworem HNO_3 o stężeniu $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$. Objętość końcowa badanych roztworów wynosiła: 25 ml dla próbek ziół, wątroby wołowej i włosów ludzkich oraz 50 ml dla próbek gleby.

Opracowane programy mineralizacji mikrofalowej badanych próbek z uwzględnieniem ilości stosowanych odczynników roztwarzających przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Warunki procesu ciśnieniowej mineralizacji mikrofalowej

Rodzaj badanego materiału	Ilość stosowanych odczynników roztwarzających	Czas grzania [min.]	Czas chłodzenia [s]	Moc [% mocy urządzenia]
CRM GBW 09101 HUMAN HAIR	4 ml HNO ₃ + 2 ml HClO ₄	3	10	50
SRM 1577b BOVINE RIVER		3	10	70
		3	10	80
		3	10	90
POLISH CRM NCT-MPH-2 MIXED HERBS	4 ml HNO ₃ + 2 ml HClO ₄	10	10	100
SRM 2709 SAN JOAQUIN SOIL	6 ml HNO ₃ + 3 ml HClO ₄	20	10	100

3. Wyniki badań i dyskusja

3.1. Efektywność działania wybranych modyfikatorów chemicznych a rodzaj stosowanej kuwety pomiarowej

Badania prowadzono dla roztworu wzorcowego Cd o stężeniu 4 ng·ml⁻¹ w środowisku 1 mol·l⁻¹ HNO₃ oraz dla wybranych roztworów próbek certyfikowanych materiałów odniesienia: włosy ludzkie, mieszanka ziół, wątroba wołowa i gleba.

Proces analizy przeprowadzono z zastosowaniem dwóch rodzajów kuwet grafitowych:

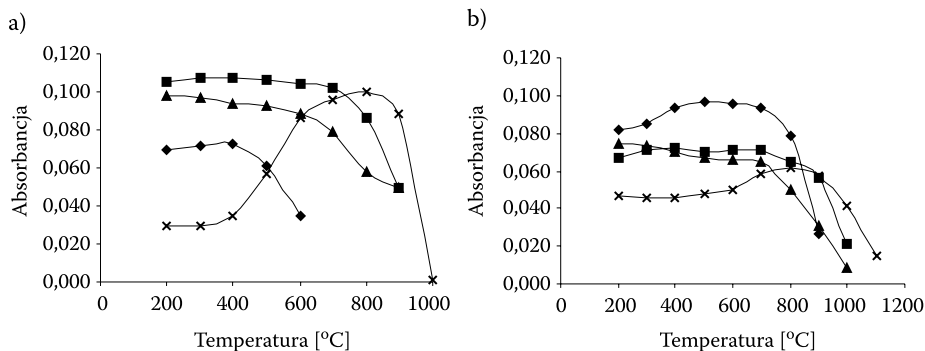
- kuwety niepokrywanej,
- kuwety pokrywanej z platformą Lvova.

Dla każdego z badanych modyfikatorów chemicznych ustalono zależność sygnału analitycznego badanych roztworów od temperatury pirolizy, w aspekcie zastosowanej kuwety pomiarowej. Dla każdego modyfikatora chemicznego wykreślono krzywe pirolizy, na podstawie których można było ustalić optymalną temperaturę etapu rozkładu termicznego próbek. Wykreślono również krzywe pirolizy dla roztworów bez dodatku modyfikatora.

W przypadku analizy roztworu wzorcowego kadmu, wpływ rodzaju zastosowanej kuwety pomiarowej na temperaturę etapu pirolizy zaobserwowano prowadząc analizę bez modyfikatora oraz z zastosowaniem modyfikatora Mg(NO₃)₂.

W przypadku kuwety pokrywanej z platformą Lvova (rys. 2a) optymalna temperatura etapu pirolizy nie przekraczała 400°C przy prowadzeniu analizy bez modyfikatora oraz 500°C z zastosowaniem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ jako modyfikatora.

Znacznie lepsze warunki temperaturowe prowadzenia etapu pirolizy uzyskano dla kuwety niepokrywanej (rys. 2b). Optymalne temperatury tego etapu wynosiły 700°C zarówno bez modyfikatora, jak i z zastosowaniem $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ jako modyfikatora.



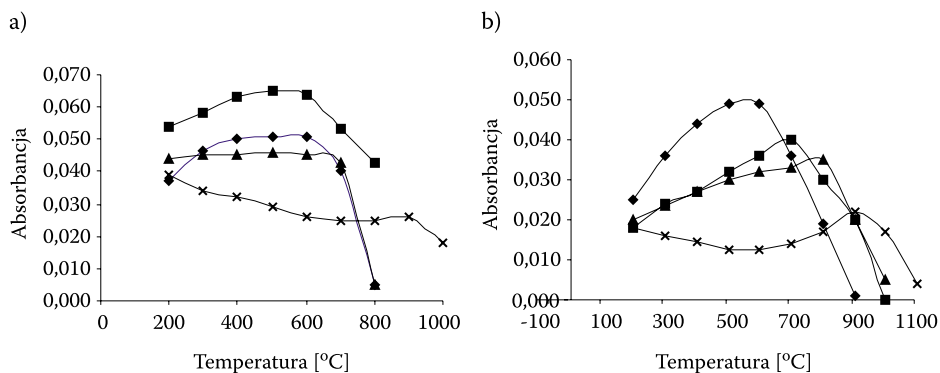
Rys. 2. Krzywe pirolizy dla roztworu wzorcowego Cd (4 ng ml^{-1}) uzyskane na: a) kuwecie pokrywanej z platformą Lvova; b) kuwecie niepokrywanej bez i w obecności modyfikatorów chemicznych: bez modyfikatora (♦), $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (■), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (▲) i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (×) jako modyfikatorów

W przypadku dwóch pozostałych modyfikatorów $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (rys. 2) rodzaj zastosowanej kuwety pomiarowej nie wpływał na temperaturę etapu pirolizy. Zaobserwowano natomiast znacznie lepszą czułość oznaczeń analitu na kuwecie pokrywanej z platformą Lvova.

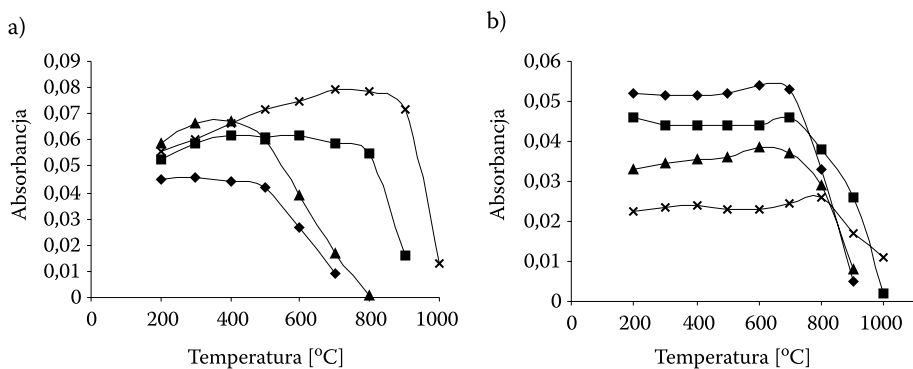
Najwyższy sygnał analityczny i najwyższą temperaturę etapu pirolizy, 800°C, otrzymano dla roztworu wzorcowego Cd z dodatkiem modyfikatora $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ i przy użyciu kuwety pokrywanej z platformą Lvova.

Analizując krzywe pirolizy uzyskane dla roztworów badanych próbek materiałów certyfikowanych (rys. 3-6) stwierdzono, że podobnie jak w przypadku roztworu wzorcowego Cd, wyższą czułość oznaczeń uzyskiwano na kuwecie z platformą Lvova, niezależnie od zastosowanego modyfikatora.

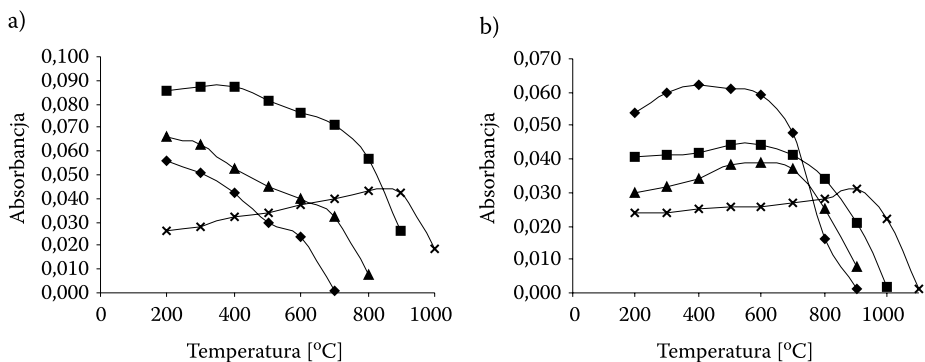
Zaobserwowano również (tab. 3) wyższe maksymalne temperatury etapu pirolizy, na kuwecie niepokrywanej, dla wszystkich badanych matryc z zastosowa-



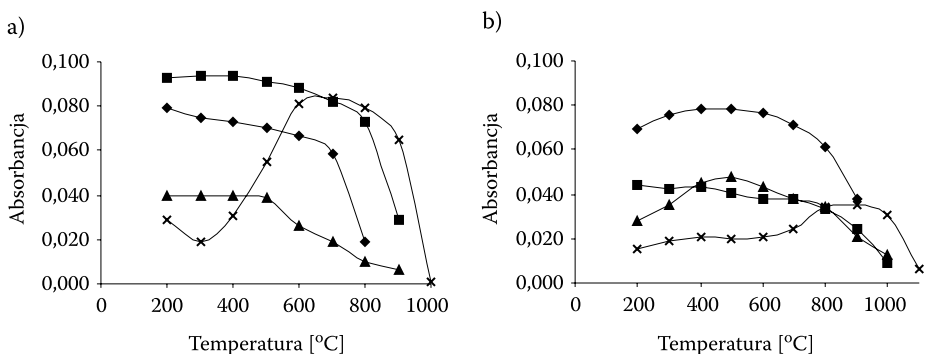
Rys. 3. Krzywe pirolizy dla roztworu próbki gleby **SRM 2709 SAN JOAQUIN SOIL** uzyskane na: a) kuwecie pokrywanej z platformą Lvova; b) kuwecie niepokrywanej bez i w obecności modyfikatorów chemicznych: bez modyfikatora (♦), Pd(NO₃)₂ (■), Mg(NO₃)₂ (▲) i NH₄H₂PO₄ (×) jako modyfikatorów



Rys. 4. Krzywe pirolizy dla roztworu próbki włosów ludzkich **CRM GBW 09101 HUMAN HAIR** uzyskane na: a) kuwecie pokrywanej z platformą Lvova; b) kuwecie niepokrywanej bez i w obecności modyfikatorów chemicznych: bez modyfikatora (♦), Pd(NO₃)₂ (■), Mg(NO₃)₂ (▲) i NH₄H₂PO₄ (×) jako modyfikatorów



Rys. 5. Krzywe pirolizy dla roztworu próbki mieszanki ziół **POLISH CRM NCT-MPH-2 MIXED POLISH HERBS** uzyskane na: a) kuwecie pokrywanej z platformą Lvova; b) kuwecie niepokrywanej bez i w obecności modyfikatorów chemicznych: bez modyfikatora (◆), Pd(NO₃)₂ (■), Mg(NO₃)₂ (▲) i NH₄H₂PO₄ (×) jako modyfikatorów



Rys. 6. Krzywe pirolizy dla roztworu próbki wątroby wołowej **SRM 1577b BOVINE RIVER** uzyskane na: a) kuwecie pokrywanej z platformą Lvova; b) kuwecie niepokrywanej bez i w obecności modyfikatorów chemicznych: bez modyfikatora (◆), Pd(NO₃)₂ (■), Mg(NO₃)₂ (▲) i NH₄H₂PO₄ (×) jako modyfikatorów

niem $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ jako modyfikatorów, oraz dla próbki wątroby wołowej z modyfikatorem $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.

W pozostałych przypadkach nie obserwowano wpływu rodzaju stosowanej kuwety na optymalne temperatury etapu pirolizy.

TABELA 3

Optymalne temperatury pirolizy dla oznaczeń Cd w różnych materiałach odniesienia, różne modyfikatory, różne kuwety pomiarowe

Maksymalna temperatura pirolizy [°C]					
kuweta niepokrywana					
	Wzorzec Cd 4 ng·ml ⁻¹	Włosy ludzkie CRM GBW 09101	Mieszanka ziół NCT-MPH-2	Wątroba wołowa SRM 1577b	Gleba SRM 2709
Bez modyfikatora	700	700	600	600	600
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	700	700	600	800	700
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	700	600	600	500	800
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	800	800	900	1000	900
kuweta pokrywana z platformą Lvova					
	Wzorzec Cd 4 ng·ml ⁻¹	Włosy ludzkie CRM GBW 09101	Mieszanka ziół NCT-MPH-2	Wątroba wołowa SRM 1577b	Gleba SRM 2709
Bez modyfikatora	400	500	—*	500	600
$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$	700	600	400	500	600
$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	500	400	300	500	700
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	800	800	900	700	900

* — przebieg krzywej pirolizy uniemożliwia jednoznaczne określenie optymalnej temperatury etapu pirolizy
— warunki analizy uznane za optymalne

3.2. Wpływ rodzaju badanego materiału na efektywność działania wybranych modyfikatorów chemicznych

Badane materiały odniesienia przeprowadzono do roztworu, wykorzystując technikę ciśnieniowej mineralizacji mikrofalowej z zastosowaniem mieszaniny stężonych kwasów HNO_3 + HClO_4 . Ten sposób mineralizacji dla większości

próbek naturalnych zapewnia ilościowe przeprowadzenie do roztworu analitu oraz składników matrycy.

Zbadano, jaki jest wpływ charakteru matrycy każdego z wybranych materiałów na wartość optymalnej temperatury pirolizy uzyskiwanej dla poszczególnych modyfikatorów chemicznych. Otrzymane wyniki porównano z wartościami uzyskanymi dla roztworów badanych materiałów bez dodatku modyfikatora. Maksymalne temperatury etapu pirolizy (tab. 3) wyznaczono na podstawie krzywych pirolizy (rys. 3-6).

Analizując otrzymane wyniki, stwierdzono, że rodzaj matrycy analizowanego materiału wpływa na maksymalną temperaturę etapu pirolizy. W przypadku wszystkich badanych matryc, niezależnie od zastosowanej kuwety pomiarowej, najefektywniejszym modyfikatorem, wśród badanych, jest modyfikator $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, którego obecność pozwala na podniesienie temperatury pirolizy w stosunku do badań bez modyfikatora o 100°C , 100°C , 300°C , 400°C i 300°C odpowiednio dla próbki: wzorca, włosów ludzkich, ziół, wątroby wołowej i gleby podczas prowadzenia analizy na kuwecie niepokrywanej oraz o: 400°C , 300°C , 200°C i 300°C odpowiednio dla: wzorca, włosów ludzkich, wątroby wołowej i gleby podczas prowadzenia analizy na kuwecie pokrywanej z platformą Lvova.

W przypadku analizy próbki ziół na tej kuwecie przebieg krzywej pirolizy, uzyskanej dla próbki z zastosowaniem ww. modyfikatora, umożliwia jednoznaczne określenie optymalnej temperatury etapu pirolizy: 900°C .

W przypadku zastosowania $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ jako modyfikatora, na kuwecie niepokrywanej, tylko dla próbki gleby uzyskano wzrost o 200°C temperatury etapu pirolizy, a w przypadku próbek wątroby wołowej i włosów ludzkich jego obecność powodowała nieznaczne jej obniżenie. Stosując kuwetę pokrywaną z platformą Lvova, wzrost maksymalnej temperatury etapu pirolizy o 100°C uzyskano dla próbki wzorca i gleby.

Pozytywne działanie modyfikatora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ zaobserwowano tylko dla niektórych badanych matryc: wątroby wołowej i gleby na kuwecie niepokrywanej i dla próbki wzorca i włosów ludzkich na kuwecie pokrywanej z platformą Lvova. W przypadku próbek wątroby wołowej i gleby zastosowanie modyfikatora $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ nie wpływało na maksymalną temperaturę tego etapu.

3.3. Analiza wybranych certyfikowanych materiałów odniesienia na zawartość kadmu

Przeprowadzone badania pozwoliły na opracowanie metod analizy wybranych certyfikowanych materiałów odniesienia na zawartość kadmu techniką GFAAS. Zaproponowane warunki analizy to: rodzaj zastosowanej kuwety, zastosowany modyfikator, optymalna temperatura etapu pirolizy (tab. 3).

Oceny dokładności opracowanych metod dokonano na podstawie porównania uzyskanych wyników analizy certyfikowanych materiałów odniesienia z certyfikowaną zawartością kadmu w tych materiałach i zestawiono w tabeli 4.

Granica detekcji analitu, jaką uzyskano w warunkach prowadzenia pomiarów techniką GFAAS z zastosowaniem modyfikatora $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (krzywa kalibracji w zakresie $0,5\text{-}5\text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$), wynosi $0,06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Opracowane metody można zastosować do oznaczania kadmu w próbkach naturalnych o podobnych matrycach jak badane certyfikowane materiały odniesienia.

TABELA 4

Wyniki analizy certyfikowanych materiałów odniesienia na zawartość Cd

Badany materiał odniesienia	Oznaczona zawartość Cd $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ $\bar{x} \pm \text{SD}$	Zawartość certyfikowana $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ $\bar{x} \pm \text{SD}$
CRM Human Hair	$0,094 \pm 0,012$	$0,095 \pm 0,012$
Mixed Polish Herbs NCT-MPH-2	$0,197 \pm 0,015$	$0,199 \pm 0,015$
SRM 1577b Bovine Liver	$0,52 \pm 0,03$	$0,50 \pm 0,03$
SRM 2709 San Joaquin Soil	$0,38 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,01$

\bar{x} — średnia z pięciu równoległych wyników oznaczeń

SD — odchylenie standardowe

4. Wnioski

Na podstawie wyżej opisanych badań stwierdzono, że podczas analizy próbek certyfikowanych materiałów odniesienia na zawartość Cd techniką GFAAS istotną rolę pełnią modyfikatory chemiczne. Efektywność ich stabilizującego działania zależy w znacznym stopniu od badanego materiału, ale także od rodzaju kuwety pomiarowej zastosowanej do badań.

Wśród badanych modyfikatorów chemicznych do oznaczania Cd w wytypowanych próbkach, najefektywniejszym okazał się modyfikator $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Ponadto w przypadku tego modyfikatora dla większości badanych matryc, znacznie lepsze warunki temperaturowe etapu pirolizy, uzyskano z zastosowaniem kuwety pokrywanej z platformą Lvova. Wyjątek stanowiła próbka wątroby wołowej dla której analiza na kuwecie niepokrywanej umożliwiła osiągnięcie optymalnej temperatury etapu pirolizy o 300°C wyższej niż na kuwecie pokrywanej z platformą Lvova.

Artykuł wpłynął do redakcji 23.11.2005 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2006 r.

LITERATURA

- [1] E. A. CIMADEVILLA, K. WRÓBEL, A. SANZ-MEDEL, *JAAS*, 10, 1995, 149.
- [2] J. JAGANATHAN, A. L. REISIG, S. M. DUGAR, *Microchemical Journal*, 56, 1997, 221.
- [3] C. D. STALIKAS, G. A. PILIDIS, M. I. KARAYANNIS, *JAAS*, 11, 1996, 595.
- [4] M. A. BELARRA, M. RESANO, S. RODRIGUEZ, J. URCHAGA, I. R. CASTILLO, *Spectrochim. Acta — Part B*, 54, 1999, 787.
- [5] M-S. CHAN, S-D. HUAHG, *Talanta*, 51, 2000, 373.
- [6] F. DOLINŠEK, J. ŠTUPAR, V. VRŠČAJ, *JAAS*, 6, 1991, 653.
- [7] E. TSEROVSKY, S. ARPADJIAN, *JAAS*, 6, 1991, 487.
- [8] M. YIZAI, L. ZHIKUN, W. XIAOHUI, W. JIAZHEN, L. YONGQUAN, *JAAS*, 9, 1994, 679.
- [9] M. PIEŚCIK, E. BULSKA, *Spectrochim. Acta — Part B*, 56, 2001, 1615.
- [10] S. XIAO-QUAN, W. BEI, *JAAS*, 10, 1995, 791.
- [11] H. EMTEBORG, E. BULSKA, W. FRECH, D. C. BAXTER, *JAAS*, 1992, 405.
- [12] O. ACAR, *Anal. Chim. Acta*, 545, 2005, 244.
- [13] C. J. RADEMEYER, B. RADZIUK, N. ROMANOVA, P. SKAUGSET, A. SKOGSTAD, Y. THOMASSEN, *JAAS*, 10, 1995, 739.
- [14] G. VAN DALEN, *JAAS*, 11, 1996, 1087.
- [15] O. ACAR, *Talanta*, 65, 2005, 672.
- [16] O. ACAR, *Talanta*, 55, 2001, 613.
- [17] I. KARADJOVA, M. KARADJOV, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, 1998, 246.

A. DRZEWIŃSKA, M. SIWEK

Studies on determination of cadmium in certified reference materials with chemical modifiers by GFAAS technique

Abstract. The studies were carried out to find out if effectiveness of activity of $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ chemical modifiers, most often used for cadmium determination by GFAAS technique, appears to be completely successful, independently of a kind of graphite tubes. Also influence of analyzed materials matrix on effectiveness of activity of the above mentioned modifiers was examined. Investigations were carried out for the references cadmium solution and for the certified reference materials: CRM GBW 09101 HUMAN HAIR, SRM 1577b BOVINE RIVER, SRM 2709 SAN JOAQUIN SOIL i POLISH CRM NCT-MPH-2 MIXED POLISH HERBS.

It was found, that activity effectiveness of the chemical modifiers significantly depends on the kind of the graphite tube, and also on the analyzed material content. The most effective modifier (among the investigated ones) used for cadmium determination in the investigated samples was $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. On the basis of the carried out investigations, the methods for determination of cadmium in reference materials using GFAAS technique were developed. These methods could be applied for determination of cadmium in natural samples with similar matrix. Accuracy of these methods was estimated comparing the results obtained for the investigated materials with the certified cadmium content in these materials. The detection limit of Cd was found to be $0.06 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

