

Analytické novinky č. 52 **Problematika stanovení rtuti**

Dnešní analytické novinky jsou věnovány pouze jednomu tématu, problematice stanovení rtuti. Zásadní je představení nového laboratorního přístroje **Lumex RA-915 Lab pro stanovení rtuti v různých typech kapalných a pevných vzorků**. Tento přístroj přináší řadu výhod oproti běžně dostupným přístrojům pro přímou analýzu pevných a kapalných vzorků (AMA254, DMA80...), podrobnosti jsou uvedeny dále.

Firma Lumex vyrábí řadu přístrojů pro stanovení rtuti v různých materiálech – volné ovzduší, emise, zemní plyn, všechny typy pevných a kapalných vzorků. Je také největším světovým výrobcem mobilních zařízení pro analýzu rtuti (nejrozšířenějšího modelu RA-915+ je ve světě nainstalováno více jak 10 000 kusů) a používají je i takové organizace, jako jsou NIOSH nebo US EPA (ta má několik stovek přístrojů RA-915). V posledních patnácti letech se firma Lumex také intenzivně zapojila do výroby stacionárních zařízení pro analýzu emisí a analýzu ropných produktů. Stále častěji se ale jejich mobilní zařízení RA-915 (ve spojení s modulem PYRO-915) začaly používat také přímo v laboratořích, a to zejména pro analýzu komplikovaných vzorků nebo speciální studie.

Firma se tedy rozhodla pro vývoj specializovaného stolního spektrometru, který bude postaven na této ověřené technologii, bude ale optimalizován pro rutinní laboratorní provoz, včetně automatického podavače vzorků. Výsledkem vývoje je spektrometr **RA-915 Lab**, ten byl poprvé představen na konci roku 2019.



Spektrometr pro přímé stanovení Hg v komplexních maticích Lumex RA-915 Lab

V současné době se začala prodávat již druhá generace s upraveným podavačem vzorků, ten má nyní kapacitu až 45 lodiček. Přístroj je dostupný i ve verzi s manuálním vkládáním vzorku a může být kdykoliv v budoucnu rozšířen o modul autosampleru. Ke svému provozu nepotřebuje žádné stlačené plyny a vyznačuje se velmi nízkými provozními náklady (absence katalyzátorů, amalgamátorů) a vysokou rychlostí analýzy (od 1 do 5 minut na vzorek). Přístroj je schopen analyzovat i velmi komplexní matrice, větší navážky vzorku, případně provádět termospeciační analýzy.

RA-915 Lab: Podrobné technické informace

RA-915 Lab využívá léty ověřenou technologii firmy Lumex – atomovou absorpční spektrometrii s ultrarychlou Zeemanovou korekcí pozadí. Ta umožňuje selektivní měření obsahu volných atomů Hg i v přítomnosti velmi komplexního pozadí (používá se například pro přímé měření ve spalínách). Díky vysoké modulační frekvenci 10 kHz je možné spolehlivě měřit i velmi rychle se měnící signály (rychlé píky). Využívá se přímé Zeemanovy korekce, kdy se štěpí čáry EDL výbojky (magnetické pole je na výbojce) a používá se polarizační modulátor. Díky tomu je možné použít velkou optickou kyvetu s dlouhou drahou, místo běžně používaného vícenásobného průchodu kyvetou (počet průchodů závisí na určení přístroje), a dosáhnout tak velké citlivosti i bez zakoncentrování par rtuti. Například při přímé analýze ovzduší jsou detekční limity pod 0.5 ng.m^{-3} při době integrace 1 s.

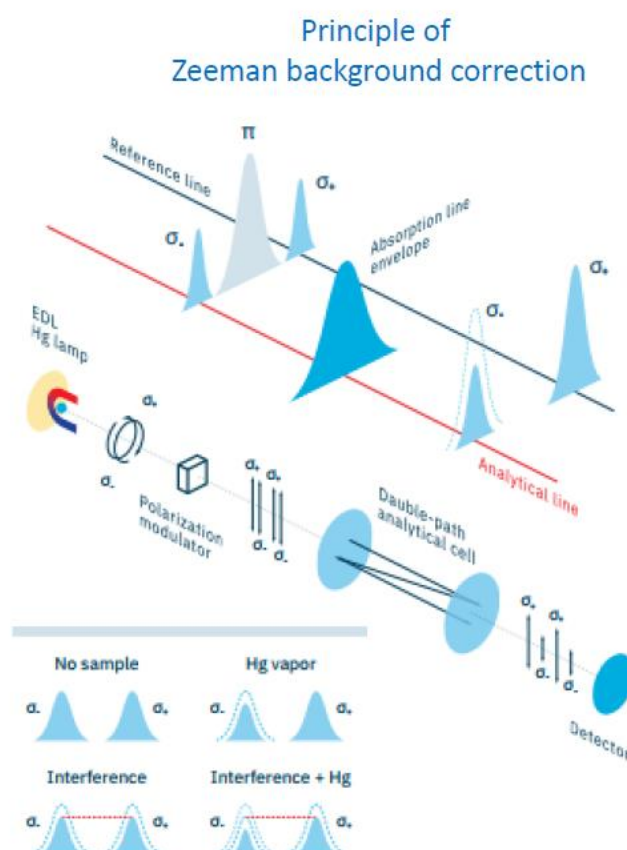
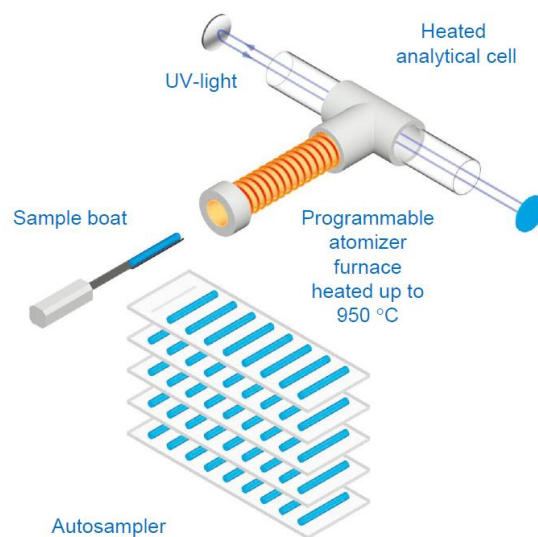
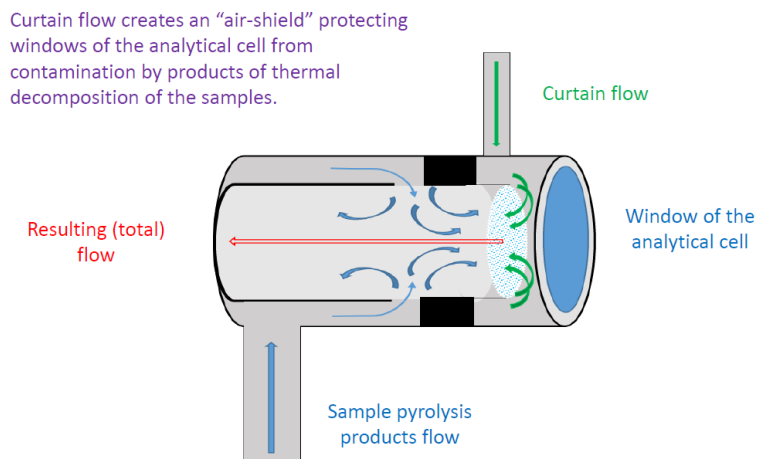


Schéma funkce přímé Zeemanovy korekce použité u přístrojů RA-915 firmy Lumex

Základní funkční schéma přístroje RA-915 Lab je na následujícím obrázku. Vzorek na keramické lodičce je vložen do programově vyhříváné pece. U této pece je možné programovat teplotu v širokém rozsahu teplot (od 50 °C do 950 °C) a to v několika krocích, je tak možné optimalizovat průběh pyrolýzy pro různé typy vzorků, případně provádět speciální analýzy založené na termální desorpci Hg ze vzorků. Pyrolýzní produkty vstupují do měřicí kvety, ta je vyhřívána na 950 °C, zde dochází k dokončení rozkladu a změření koncentrace volných atomů rtuti. Díky použité účinné korekci pozadí je možné s vysokou specifičností měřit koncentraci atomů rtuti v této kvetě. Používá se dlouhá optická dráha (dvojitý průchod měřícího paprsku celou), tím se zároveň dosahuje velké citlivosti analýzy.

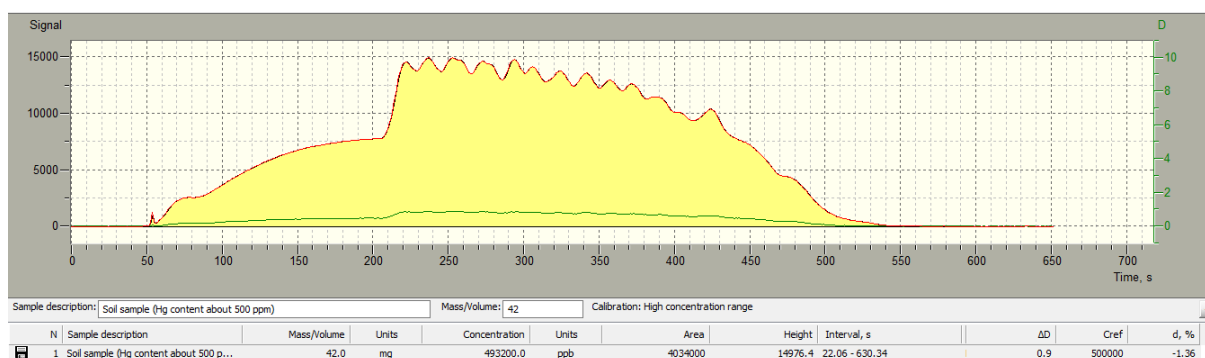


V případě laboratorního přístroje RA-915 Lab byly optimalizovány kritické bloky přístroje, díky tomu se dále zlepšily detekční limity ve srovnání s RA-915 v kombinaci s PYRO-915. Další zásadní inovací je použití speciálního proudění kolem křemenných okének cely, to zabraňuje tvorbě depositů na okénkách a eliminuje paměťové efekty i při analýze velmi vysokých koncentrací. Prakticky se tak odstranila potřeba čištění okének, která je ale i nadále možné snadno vyjmout a čistit.

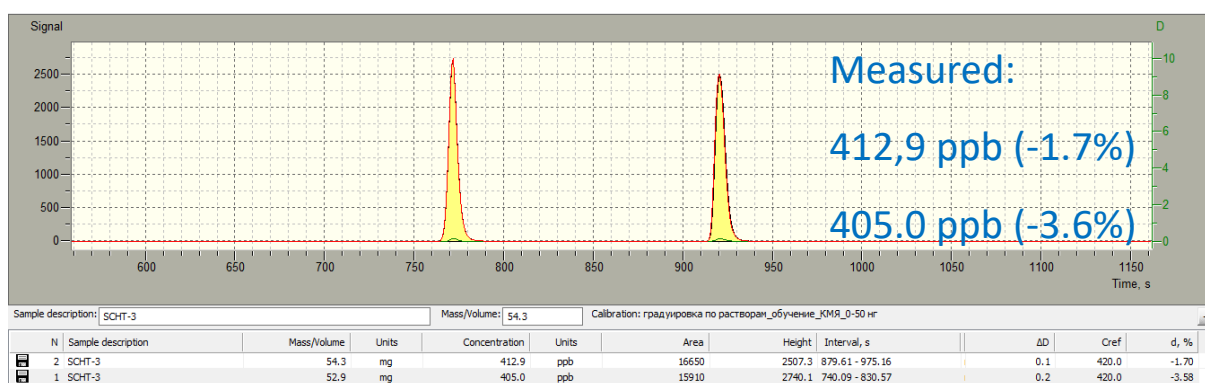


RA-915 Lab nabízí několik výhod v porovnání s tradiční technologií termooxidačního stanovení Hg používanou například u přístrojů AMA254 nebo DMA80. U těchto přístrojů dojde ke spálení malé navážky vzorku v peci a spaliny jsou vedeny přes katalytickou pec na amalgamátor, kde dochází k zakonzentrování Hg. Rtuť je následně uvolněna zahřátím amalgamátoru a změřena v kyvetě bez korekce pozadí při 254 nm. V případě této tradiční techniky je nutné používat pouze malé navážky vzorku a velmi pečlivě řídit proces spalování tak, aby došlo k dokončení spálení na katalyzátoru a také k zachycení nežádoucích složek, které mohou snižovat účinnost amalgamátoru. Katalyzátor a amalgamátor jsou kritické body zařízení, musí se pravidelně měnit. Katalyzátor může podléhat poměrně rychlé destrukci v případě analýzy některých obtížných vzorků. Dalším velkým problémem jsou paměťové efekty v případě, že je do přístroje vložen vzorek s vyšším obsahem Hg. To se často stává při analýze neznámých odpadů nebo kontaminovaných půd (může zde být velice heterogenní rozložení obsahu Hg). V kritických případech je nutné ihned vyměnit katalyzátor a přístroj opakovaně a dlouho čistit.

RA-915 Lab těmito problémy netrpí. Přístroj může analyzovat větší navážky vzorku a analyzovat i vzorky s vysokým obsahem rtuti. Software kontinuálně a velmi rychle monitoruje obsah volné Hg v měřící kyvetě, v případě rychlého nárůstu signálu může okamžitě snížit rychlost ohřevu vzorku a snížit tím rychlost uvolňování Hg ze vzorku. Díky této technice je možné dosáhnout dynamického rozsahu stanovení od 0,2 µg/kg do 2 000 000 µg/kg. Prakticky se také nevyskytují paměťové problémy (memory effect) a je tak možné po vzorku s velmi vysokou koncentrací ihned analyzovat vzorky s nízkou koncentrací, jak ukazují následující dva obrázky.

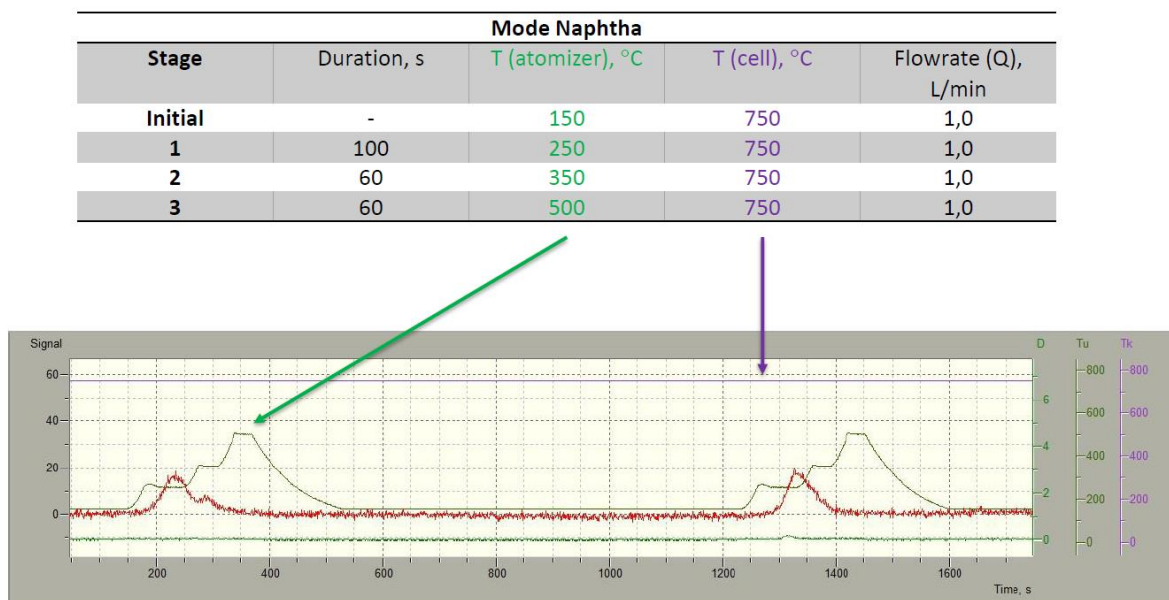


Průběh analýzy půdy s velmi vysokým obsahem Hg (500 ppm). Modulace pyrolýzní teploty. Velikost plochy píku je nezávislá na modulaci teploty a integrál plochy pod píkem poskytuje správné hodnoty obsahu Hg.



Následná analýza CRM půdy s certifikovaným obsahem 420 ppb Hg. Dvě opakovaná měření.

Přístroj RA-915 Lab může také používat větší navážky vzorku, maximální navážka/objem vzorku silně závisí na typu vzorku. Je možné použít vzorky od 10 mg/10 µl až po 5 000 mg/2.8 ml. Je možné také analyzovat široký sortiment vzorků, a to i problematické matrice jako jsou těkavé ropné produkty nebo rostlinné oleje s vyšším obsahem těkavých terpenů. Typická doba analýzy jednoho vzorku je 1 až 5 minut. Na následujícím obrázku je ukázka s opakovaným měřením vzorku nafty. Je zde zobrazen průběh teplotního programu v pyrolýzní cele, teplota v měřící cele a záznam průběhu absorpce volných atomů Hg.



Stejně jako v případě přístrojů AMA254 se kalibrace provádí pouze na vodný standard a stanovení je prakticky nezávislé na matrici vzorku. Následující tabulka ukazuje výsledky pro různé referenční materiály, které se výrazně liší obsahem Hg (od 13 ppb do 4190 ppb).

№	CRM	Measured concentration, ppb	Reference concentration, ppb	d, %
Soils				
1	SCHT-3	421	420	0,0
2	GSS-30	90	91	-1,1
3	GSD-32	271	266	+1,6
Estuarine and marine sediments				
4	MESS-3	97	91	+6,6
5	PACS-2	2991	3040	-1,6
6	IAEA-433	175	168	+4,2
7	IAEA-158	145	132	+9,8
8	IAEA-405	858	810	+5,9
9	IAEA-457	141	143	-1,4
Foodstuff and biological samples				
10	IAEA-436 Tuna Fish	4101	4190	-2,1
11	IAEA-461 Biota	375	390	-3,8
12	NCS DC73350 Leaves of poplar	25,6	26	-1,5
13	FAPAS 07252 (Powdered Rice)	163	171	-4,7
14	NCS DC73351 Tea	13,4	13,0	+3,1

Typické matrice vzorků, pro které se RA-915 Lab používá:

- Petrochemické produkty: surová nafta, nafta, topné oleje a vyšší frakce
- Fosilní paliva (uhlí, koks, lignin), popílky, energosádrovec a stabilizát
- Odpady, odpadní vody, kaly
- Emise – analýza sorbentů z metody „sorbent traps“ – vyžaduje větší navážku vzorku
- Biomonitoring: tkáně, vlasy, kev, moč, ...
- Půdy a sedimenty
- Geologické vzorky, suroviny, ...
- Potraviny a zemědělské produkty
- Léčiva a kosmetické přípravky
- Hnojiva
- Plasty a polymery

Shrnutí vlastností RA-915 Lab

- Levná a rychlá analýza
- Není nutná příprava vzorku, nepotřebuje žádné reagenty, prakticky bez odpadů
- Nepotřebuje stlačené plyny (kyslík nebo argon)
- Nepoužívá prekoncentraci na amalgamátoru
- Nejsou paměťové efekty: vzorek s nízkou koncentrací může být analyzován ihned po vzorku s vysokým obsahem Hg
- Spaliny přichází do styku pouze s inertním materiálem (křemen) – dlouhá životnost, minimální nároky na údržbu.
- Softwarově programovatelná teplota spalovací pece, umožňuje nastavení optimální teploty rozkladu vzorku pro jakýkoliv typ matrice, umožňuje termodesorpční speciální studie.

Kompletní přehled zařízení firmy Lumex pro analýzu Hg

Jak jsme již zmínili v úvodu firma Lumex vyrábí velmi široké portfolio přístrojů pro analýzu Hg, vývoj je soustředěn v Rusku (Petrohrad), USA a Německu. Výrobní kapacity jsou pak v Kanadě (většina současné výroby), USA (zejména zařízení pro měření emisí) a v Petrohradě. Stručný přehledový materiál je v příloze dnešních novin, můžete si jej také stáhnout zde:

<https://drive.google.com/file/d/17wG8XAJWCyIkWVyqDkclgm1mCzc0zsZu/view?usp=sharing>

Máte-li zájem o podrobnější informace – prosím kontaktujte nás.