



Valerică DUMITRESCU Nina DUMITRESCU Ioana VARDUCA

06/2001

01 269 328

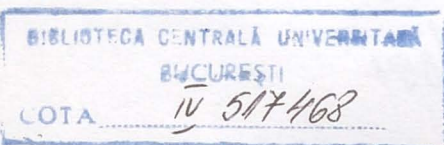
ANALIZĂ INSTRUMENTALĂ

**ASPECTE TEORETICE ȘI PRACTICE ALE
SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE ATOMICĂ**

INTERZIS XEROX

**EDITURA UNIVERSITĂȚII DIN BUCUREȘTI
2003**

Referenți științifici: Prof. dr. **Luminița Vlădescu**
Prof. dr. **Constantin Pătrescu**



792/03

Tiparul s-a executat sub c-da nr. 1041/2003 la
Tipografia Editurii Universității din București

© Editura Universității din București

Șos. Panduri, 90-92, București - 76235; Telefon/Fax: 410.23.84

E-mail: editura@unibuc.ro

Internet: www.editura.unibuc.ro

B.C.U. Bucuresti



C20033827

Descrierea CIP a Bibliotecii Naționale României
DUMITRESCU, VALERICĂ

**Analiza instrumentală: aspecte teoretice și practice ale
spectrometriei de absorbție atomică / Valerică
Dumitrescu, Nina Dumitrescu, Ioana Varduca -
București: Editura Universității din București, 2003
176 p.
Bibliografie
ISBN 973-575-750-8**

I. Dumitrescu, Nina

II. Varduca, Ioana

543.06

CUPRINS

Cap. 1⁰ SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

<u>1.1 Istoric</u>	1
<u>1.2 Spectrometria atomică</u>	1
1.2.1 Tranziția spectrală radiativă și neradiativă.....	2
1.2.2 Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet	4
1.2.3 Fluorescența atomică.....	5
<u>1.3 Principii teoretice ale spectrometriei de absorbție atomică</u>	6
1.3.1 Relația dintre absorbția atomică și concentrația de atomi.....	8
1.3.1.1 Coeficientul de absorbție	8
1.3.1.2 Intensitățile de oscilație	9
1.3.1.3 Lărgimea liniei de absorbție	9
1.3.1.3.1 Efectul Doppler	
1.3.1.3.2 Efectul Lorentz	
1.3.2 Expresia intensității și a curbei de corelație cu concentrația de atomi	11
1.3.2.1 Descrierea funcției de corelație	11
1.3.2.2 Soluții cu atomi liberi	12
1.3.2.3 Eficiența de atomizare	13
1.3.2.4 Eficiența de aspirație	14
1.3.2.5 Deviația de la liniaritate	14
<u>1.4 Aparatura folosită în spectrometria de absorbție atomică</u>	14
1.4.1 Schema generală a unui aparat folosit în spectrometria de absorbție atomică	15
1.4.2 Surse de radiație	15
1.4.2.1 Lampa cu catod cavitărilor	15
1.4.2.2 Lămpi cu descărcare fără electrozi	15
1.4.2.3 Lămpi de mare intensitate	16
1.4.2.4 Lămpi multielementare	16
1.4.3 Dispozitive și sisteme pentru obținerea gazului atomic	16
1.4.3.1 Atomizarea în flacără	16
1.4.3.2 Atomizarea electrotermică	16
1.4.3.3 Vaporizarea chimică	18
1.4.3.3.1 Sistemul cu vapori de mercur	18
1.4.3.3.2 Sisteme de generare a hidrurilor metalice.....	19
1.4.4 Monocromatoare	19
1.4.5 Detectoare	19
1.4.6 Sisteme de amplificare și înregistrare	19
1.4.7 Aparatură cu monofascicul și cu dublu fascicul	20

<u>1.5 Corecția liniei de bază și a zgomotului de fond</u>	
1.5.1 Corecția liniei de bază	
1.5.2 Corecția zgomotului de fond	
1.5.2.1 Compensarea zgomotului de fond prin utilizarea unei surse continue de radiații	
1.5.2.2 Corecția zgomotului de fond prin utilizarea efectului Zeeman	
1.5.2.3 Corecția zgomotului de fond prin folosirea de lămpi pulsatorii	
<u>1.6 Analiza cantitativă în spectrometria de absorbție atomică</u>	
1.6.1 Tehnici de lucru	
1.6.1.1 Pretratarea probei	
1.6.1.2 Procedee de etalonare	
1.6.1.2.1 Metode directe bazate pe curba de etalonare	
1.6.1.2.2 Metode bazate pe adaosul curent	
1.6.2 Caracteristici analitice primare ale metodei spectrometrice de absorbție atomică	
1.6.2.1 Limita de detecție	
1.6.2.2 Sensibilitatea	
1.6.2.3 Alte caracteristici	
1.6.3 Metode de îmbunătățire a performanțelor analitice	
1.6.3.1 Procedee de descreștere a limitei de detecție și îmbunătățire a preciziei	
1.6.3.1.1 Standardul intern	
1.6.3.1.2 Îmbunătățirea eficienței de atomizare	
1.6.3.1.3 Modificarea geometriei flăcării	
1.6.3.1.4 Alte metode	
1.6.3.2 Metode de creștere a sensibilității	
1.6.3.2.1 Camera de amestec încălzită	
1.6.3.2.2 Tuburi de ardere	
1.6.3.2.3 Ampule metalice	
1.6.3.2.4 Alte modernizări	
<u>1.7 Interferențe în spectrometria de absorbție atomică</u>	
1.7.1 Efectul de matrice	
1.7.2 Interferențe chimice	
1.7.3 Ionizarea și autoabsorbția	
1.7.4 Interferențe spectrale	
1.7.5 Alte interferențe	
<u>1.8 Aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție atomică</u>	
<u>1.9 Spectrometria de fluorescență atomică</u>	

Cap. 2⁰ APLICAȚII ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

ALUMINIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	42
ALUMINIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit).....	44
ARGINT Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	45
ARGINT Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	47
ARSEN Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	48
ARSEN Metoda (Spectrometria de absorbție atomică – hidruri gazoase)	50
AUR Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	51
AUR Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	52
BARIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	53
BARIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	54
BERILIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	55
BERILIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	56
CADMIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	57
CADMIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	58
CALCIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	59
COBALT Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	61
COBALT Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	62
CROM Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	63

CROM Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	65
CUPRU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	66
CUPRU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	67
FIER Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	68
FIER Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	69
IRIDIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	70
IRIDIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	71
MAGNEZIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	72
MANGAN Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	73
MANGAN Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	74
2.1 <u>Analiza MERCURULUI prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără</u>	75
2.1.1 Principii generale	75
2.1.1.1 Echipamente folosite	75
2.1.1.2 Sisteme de analiză	75
2.1.1.2.1 Sisteme în circuit deschis	
2.1.1.2.2 Sisteme în circuit închis	
2.1.1.2.3 Sisteme în flux discret	
2.1.2 Optimizări ale sistemului de analiză.....	77
2.1.2.1 Preconcentrarea mercurului prin electroliză	77
2.1.2.2 Concentrarea mercurului în fază de vapori atomici	78
2.1.2.3 Alte îmbunătățiri	78
2.1.3 Etape ce intervin în procesul de analiză	79
2.1.3.1 Mineralizarea probei	79
2.1.3.1.1 Digestia umedă.....	80
2.1.3.1.2 Mineralizarea în U.V.....	81
2.1.3.1.3 Mineralizarea prin combustie.....	81
2.1.3.1.4 Digestia cu microunde.....	82
2.1.3.2 Reducerea la mercur metalic	83
2.1.3.3 Separarea Hg ⁰	85
2.1.3.3.1 Deshidratarea fazei de vapori	85
2.1.3.3.2 Separarea și concentrarea Hg ⁰ din faza de vapori.....	85
2.1.3.4 Determinarea absorbției	85
2.1.4 Interferențe în determinarea mercurului prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără	86
2.1.4.1 Interferențe cauzate de acizi	86

2.1.4.2	<i>Interferențe generate de prezența unor metale grele</i>	86
2.1.4.3	<i>Alte interferențe</i>	86
2.1.5	<i>Parametri analitici și instrumentali</i>	86
2.1.6	<i>Determinarea selectivă a compușilor organomercurici</i>	87
2.1.6.1	<i>Separări prealabile ale formelor de mercur</i>	88
2.3.6.1.1	<i>Adsorbție pe coloană</i>	88
2.3.6.1.2	<i>Trapa criogenă</i>	88
2.1.6.2	<i>Mineralizarea selectivă</i>	89
2.1.6.3	<i>Reducerea selectivă a formelor de mercur</i>	89
2.1.6.3.1	<i>Mediu acid și alcalin</i>	89
2.1.6.3.2	<i>Amestec de SnCl₂, ZnCl₂ și CdCl₂</i>	90
2.1.6.3.3	<i>Alți reducători selectivi</i>	90
2.2	<u>Aplicații analitice ale determinării mercurului prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără</u>	91
2.2.1	<i>Analize de alimente și băuturi</i>	91
2.2.2	<i>Analize medicale</i>	93
2.2.3	<i>Analize de probe biologice</i>	93
2.2.4	<i>Alte aplicații</i>	94
2.2.5	<i>Analize specifice de mercur în monitoringul mediului înconjurător</i>	95
2.2.5.1	<i>Analiza mercurului din atmosferă</i>	96
2.2.5.1.1	<i>Mercurul în aerul ambiental</i>	96
2.2.5.1.2	<i>Mercurul în aer contaminat</i>	97
2.2.5.1.3	<i>Analiza mercurului din pulberi atmosferice</i>	98
2.2.5.1.4	<i>Analiza mercurului din precipitații</i>	98
2.2.5.2	<i>Analiza mercurului din sol</i>	98
2.2.5.3	<i>Analiza mercurului din mediul acvatic</i>	99
2.2.5.3.1	<i>Oxidarea prealabilă</i>	99
2.2.5.3.2	<i>Preconcentrarea mercurului din proba de apă</i>	99
2.2.5.3.3	<i>Separarea selectivă a mercurului și concentrarea prin colectare din faza de vapori atomici</i>	100
2.2.5.3.4	<i>Diferențierea formelor de mercur</i>	
2.2.5.4	<i>Analiza mercurului din ape uzate</i>	102
2.2.5.5	<i>Analiza mercurului din apa de mare</i>	102
2.2.5.6	<i>Analiza mercurului din sedimente</i>	102
2.2.5.7	<i>Analiza mercurului din probe biologice specifice ecosistemelor acvatice</i>	103
2.3	<u>Tehnici analitice noi în determinarea mercurului prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără</u>	103
2.3.1	Automatizarea determinărilor de mercur prin spectrometrie de absorbție atomică fără flacără	103
2.3.1.1	<i>Principii generale</i>	103
2.3.1.1.1	<i>Analiza în flux continuu</i>	103
2.3.1.1.2	<i>Analiza prin injecție în flux</i>	105
2.3.1.2	<i>Aplicații ale determinărilor automate</i>	106
2.3.1.2.1	<i>Sisteme automate aplicate la analiza apelor de suprafață</i>	106
2.3.1.2.2	<i>Sisteme automate utilizate la analiza apelor uzate</i>	106
2.3.1.2.3	<i>Sisteme automate de analiză a probelor biologice</i>	107
2.3.1.2.4	<i>Sisteme automate pentru analize medicale</i>	107

2.3.1.2.5 Alte aplicații.....	107
2.3.1.3 <i>Echipamente automate-privire comparativă</i>	107
2.3.2 Tehnici cuplate de analiză.....	107
2.3.2.1 <i>Prelucrarea prealabilă a probelor</i>	110
2.3.2.1.1 Extracția și concentrarea compușilor organo mercurici.....	110
2.3.2.1.2 Indepărtarea interferențelor.....	110
2.3.2.1.3 Purificarea extractului.....	111
2.3.2.2 <i>Cromatografia în strat subțire cuplată cu SAA</i>	111
2.3.2.3 <i>Cromatografia lichidă cuplată cu SAA</i>	112
2.3.2.4 <i>Gazcromatografia cuplată cu SAA</i>	112
2.3.3 Alte tendințe și orientări în determinarea mercurului prin SAA fără flacără	112
3.1 <u>Obiective urmărite</u>	115
3.1.1 Obiective cu caracter general	115
3.1.2 Obiective cu caracter specific	115
3.1.3 Obiective cu caracter prospectiv	115
3.2 <u>Condiții privitoare la recoltarea și fixarea probelor</u>	116
3.2.1 Condiții generale	116
3.2.2 Probe de apă	116
3.2.3 Probe de suspensii	116
3.2.4 Probe de sedimente	116
3.2.5 Probe de biotă	116
3.3 <u>Mineralizarea prealabilă a probelor</u>	116
3.3.1 Digestia umedă a probelor	117
3.3.1.1 <i>Procedură rapidă aplicată la ape de suprafață și sedimente</i>	117
3.3.1.2 <i>Procedură aplicată la analiza conținutului total de mercur din sol și sedimente contaminate</i>	117
3.3.1.2.1 Principii generale	
3.3.1.2.1 Interferențe	
3.3.1.2.3 Recoltarea și prepararea probei pentru analiză	
3.3.1.2.4 Reactivi	
3.3.1.2.5 Mod de lucru	
3.3.1.2.6 Calculul rezultatelor și prelucrarea datelor	
3.3.1.2.7 Precizie și acuratețe	
3.3.2 Digestia cu microunde	120
3.3.2.1 <i>Procedeu aplicat pentru analiza mercurului total din sedimente, nămoluri, soluri și produse petroliere</i>	120
3.3.2.1.1 Principiul metodei	
3.3.2.1.2 Mod de lucru	
3.3.2.1.3 Calculul rezultatelor	
3.3.2.1.4 Asigurarea calității datelor analitice	
3.3.2.2 <i>Procedeu aplicat pentru determinarea mercurului total din ape uzate</i>	121

MOLIBDEN Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	122
MOLIBDEN Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	123
NICHEL Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	124
NICHEL Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	125
OSMIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	126
OSMIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	127
PALADIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	128
PALADIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	129
PLATINĂ Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	130
PLATINĂ Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	131
PLUMB Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	132
PLUMB Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	133
POTASIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	134
RENIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)	135
RENIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	136
RODIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	137
RODIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	138
RUTENIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă).....	139
RUTENIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	140
SELENIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	141
SELENIU Metoda (Spectrometria de absorbție atomică – hidruri gazoase)	143

SODIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă)	144
STANIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă)	145
STANIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	146
STIBIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă).....	147
STIBIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	148
TALIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă)	149
TALIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	150
TITAN Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă)	151
TITAN Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	152
VANADIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă)	153
VANADIU Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	154
ZINC Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, aspirare directă)	155
ZINC Metoda (Spectrometria de absorpție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)	156

Capitolul 1^o

SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

1.1 Istoric

Deși absorbția atomică este situată ca descoperire la nivelul anilor `50, primele observații asupra acestui fenomen datează încă din 1802 când Wollaston /1/ a observat noi linii în spectrul solar, „liniile Fraunhofer”. Cele două linii se situează la aceeași lungime de undă cu cele ale sodiului (liniile D) și au fost explicate de Brewster ca datorându-se absorbției radiației de la soare de către straturile de vapori de sodiu situate în partea exterioară a atmosferei.

Una dintre primele aplicații ale spectrelor de absorbție atomică la analiza chimică aparține lui Kirchoff care a demonstrat prezența câtorva elemente în atmosfera solară. Ulterior Bunsen a arătat că spectrul atomic poate fi utilizat în emisie sau absorbție pentru dezvoltarea unor noi metode de analiză chimică./6-10/

În 1953 Walsh a evidențiat avantajele potențiale ale metodei de absorbție în flacără, comparativ cu emisia, elaborând de altfel primul echipament de acest gen, utilizabil în determinarea unei game largi de metale în soluțiile apoase.

1.2. Spectrometria atomică

Metodele spectrometrice de analiză se pot clasifica după domeniile spectrale ale radiației electromagnetice în:

- Metode de analiză chimică cu raze x
- Metode în domeniul ultraviolet și vizibil
- Metode în domeniul infraroșu /11, 12/.

Un alt criteriu de clasificare are la bază cel al interacției dintre radiația electromagnetică și substanța, diferențiindu-se în acest caz:

- Emisia atomică
- Absorbția atomică
- Fluorescența atomică. /2-5/.

1.2.1 Tranziții spectrale radiative și neradiative

La interacția radiației electromagnetice cu materia au loc tranziții diferite, funcție de domeniul din care provine radiația. Astfel radiația γ va produce tranziții energetice la nivelul nuclear. Razele X vor produce tranziții electronice, la nivelul straturilor interioare K, L, M ale atomului. Radiațiile din domeniul ultraviolet și vizibil produc tranziții la nivelul straturilor de valență. Radiațiile din domeniul infraroșu apropiat și mediu produc schimbări de vibrație și rotație ale moleculelor, iar cele din domeniul infraroșu îndepărtat și microundelor produc numai tranziții de rotație.

Aducerea unui sistem format din atomi sau molecule într-o stare de energie superioară, numită stare de excitație se face prin absorbție de energie. Energia poate fi primită sub formă de lumina, caldura sau energia unei particule accelerate.

La revenirea sistemului din starea de energie superioară la starea de energie inferioară se emite energie [13].

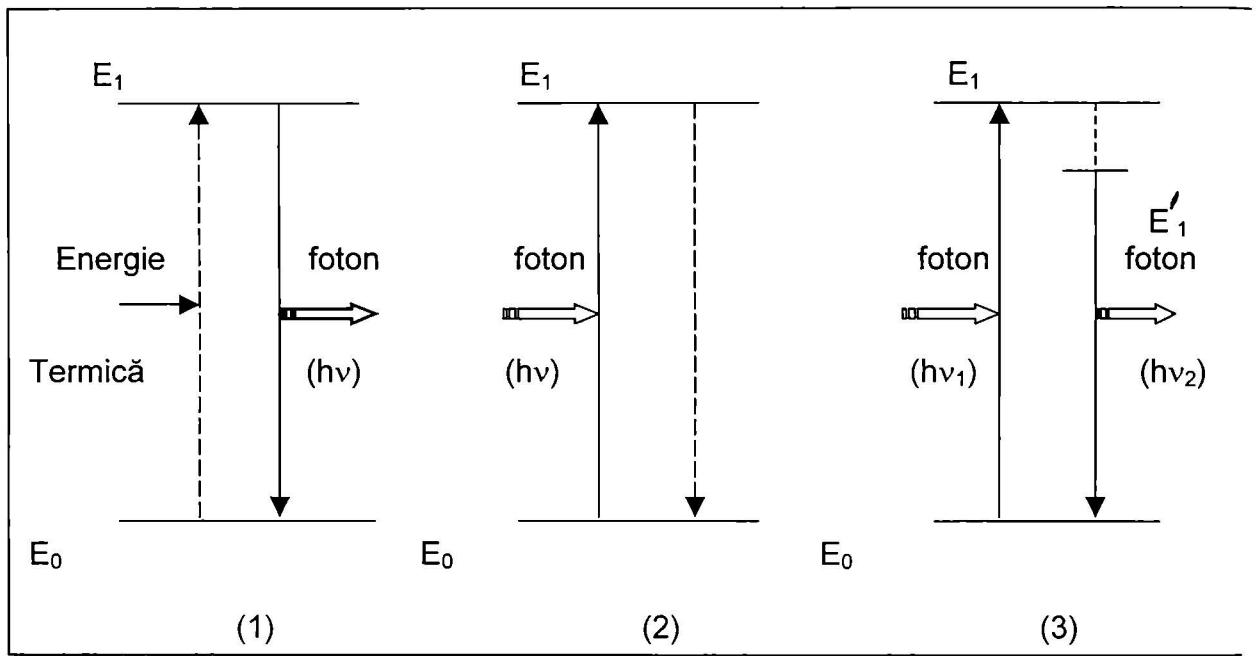


Fig.1.1 Diagrama tranzițiilor pentru: (1) emisie, (2) absorbție, (3) fluorescență

Dacă energia schimbată de sistem cu mediul se face sub formă de radiație electromagnetică, tranziția respectivă este o tranziție radiativă. Tranziția poate fi neradiativă, transferul de energie realizându-se prin ciocniri cu molecule, ioni, electroni liberi.

În figura 1.1 sunt prezentate trei feluri de tranziții care implică starea fundamentală cu energie E_0 și prima stare excitată cu energia E_1 .

- În primul caz sistemului i se furnizează energie termică, pentru a-l aduce în stare excitată E_1 , tranziția fiind neradiativă. Din starea excitată sistemul revine la starea fundamentală prin tranziție radiativă. Energia produsă de sistem:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (1.1)$$

se găsește sub forma unui foton de frecvență ν care transportă energia $h\nu$. Acest tip de tranziție stă la baza spectrometriei de emisie.

- În cazul 2 sistemul trece în stare excitată E_1 prin tranziție radiativă absorbând un foton de energie $h\nu$, iar revenirea la nivelul E_0 se face prin tranziție neradiativă.

$$E_0 + h\nu = E_1 \quad (1.2)$$

$$\nu = (E_1 - E_0)/h = \Delta E/h \quad (1.3)$$

Relația (1.3) este identică cu cea de la emisie (1.1) și arată că un sistem nu poate să absoarbă decât radiațiile pe care este capabil să le emită. Acest tip de tranziție stă la baza spectrometriei de absorbție.

- În cazul 3 sistemul trece în stare excitată prin tranziție radiativă, de unde pierde o parte din energie prin tranziție neradiativă, rămânând în stare excitată pe un nivel cu energie mai mică E_1 . De aici prin tranziție radiativă revine pe nivelul E_0 . Frecvența radiației emise, numită de fluorescență este mai mică decât frecvența radiației absorbite ($\nu_1 > \nu_2$): Acest tip de tranziție se întâlnește la fluorimetrie.

Metodele de emisie și absorbție atomică sau moleculară sunt folosite pentru analiza calitativă și cantitativă. Frecvența sau lungimea de undă a radiațiilor conține informații calitative asupra naturii substanței, iar intensitatea radiațiilor emise sau absorbite, conțin informații cantitative.

Emisia atomică în domeniul vizibil și ultraviolet se aplică la obținerea spectrelor de linii ale atomilor în stare gazoasă. Aspectul acestor spectre este strâns legat de structura electronică a atomilor diferitelor elemente și în mod deosebit de numărul și așezarea electronilor în învelisul exterior.

Fiecare atom este constituit dintr-un nucleu cu masa atomică A care are Z sarcini pozitive și Z electroni. Numărul de protoni plus numărul de neutroni din nucleu este egal cu numărul de masă al atomului, A . Electronii din atom pot exista numai pe anumite nivele de energie, numite nivele de energie cuantificate. Pentru fiecare nivel de energie există mai mulți orbitali. Un orbital este o regiune din spațiul din jurul nucleului unde este cel mai probabil să se găsească electronul. Nivelul de energie cea mai mică (E_0) se numește nivel fundamental sau stare fundamentală. La temperaturi obișnuite atomii în stare liberă sunt în stare fundamentală. Celelalte nivele se numesc nivele excitate ($E_1, E_2 \dots E_n$). Trecerea unui atom din starea fundamentală în starea excitată se face prin absorbție de energie. Fiecare nivel este caracterizat de o anumită energie exprimată în electron-volt (eV).

Într-un atom nu pot exista doi electroni cu aceleași valori pentru toate cele patru numere cuantice, electronii trebuind să difere cel puțin printr-un număr cuantic (principiul lui Pauli). Drept consecință a acestui principiu, un orbital nu poate fi ocupat decât de maximum doi electroni, cu spin opus.

Energia de tranziție ΔE dintre cele două nivele între care are loc tranziția este dată de relația:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu \quad (1.4)$$

Se va obține o linie spectrală cu lungimea de undă:

$$\lambda = hc / \Delta E \quad (1.5)$$

Mai mulți atomi ai aceluiași element în urma excitării, pot trece în diferite stări de energie $E_1, E_2 \dots E_n$. Pe măsură ce fiecare atom trece la un nivel mai scăzut de energie sau revine la starea fundamentală prin intermediul tranzițiilor permise emite o radiație de o anumită frecvență, specifică tranziției respective. Totalitatea acestor frecvențe constituie spectrul de emisie al elementului supus excitării. Deoarece fiecare element posedă anumite stări energetice caracteristice și radiația emisă, respectiv spectrul de emisie va fi caracteristic.

Intensitatea liniei spectrale în cazul unui număr mare de atomi identici care provin dintr-o probă aflată într-o sursă de excitare este dependentă de numărul de atomi în stare excitată și de felul tranziției energetice. Numărul atomilor aflați într-o anumită stare energetică se calculează cu ajutorul relației de distribuție a lui Maxwell-Boltzmann:

$$N_n = N_0 \cdot \frac{g_n}{g_0} \cdot e^{-\frac{E_n - E_0}{KT}} \quad (1.6)$$

Unde:

- N_n = numărul de atomi în starea de energie E_n
- N_0 = populația în stare fundamentală
- g_n, g_0 = ponderile statistice ale nivelelor energetice individuale
- $E_n - E_0 = \Delta E$, respectiv energia de excitare
- K = constanta Boltzmann
- T = temperatura absolută

Pentru o temperatură dată raportul N_n/N_0 este dependent de diferența dintre nivelele energetice $E_n - E_0$ și va fi mai mare pentru tranziții între nivelele energetice apropiate. Dacă $E_n - E_0 \gg KT$ atunci starea fundamentală este mult mai populată și $N_n \ll N_0$. Creșterea temperaturii conduce la mărirea raportului N_n/N_0 , deci va amplifica și intensitatea liniilor spectrale. Odată cu mărirea temperaturii crește și ionizarea fenomen nedorit în spectrometria de emisie atomică.

Acest lucru corespunde faptului că pentru fiecare element există o temperatură optimă la care intensitatea liniei spectrale este maximă și ionizarea minimă. Rezultă că la o anumită temperatură intensitatea liniei spectrale va depinde de concentrația elementului de analizat.

În ceea ce privește sursa de energie aceasta poate fi arcul electric, flacăra, iar mai recent plasma. Figura 1.2 sintetizează principiul analizei prin spectrometrie cu emisie.

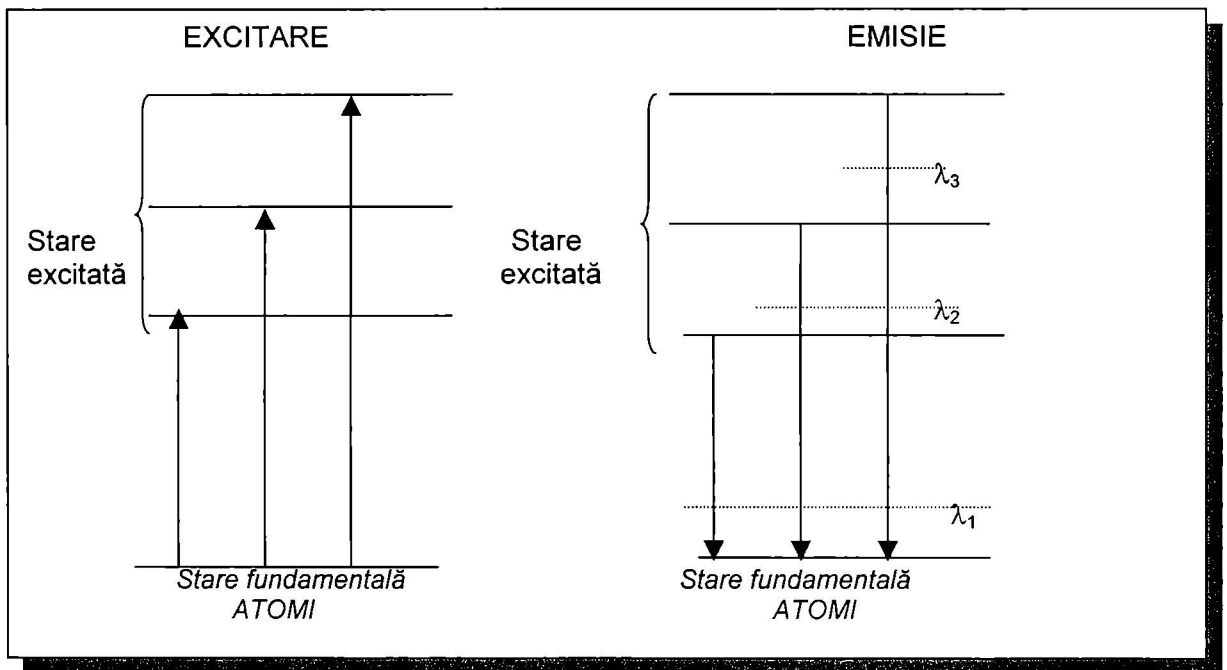


Fig.1.2 Principiul spectrometriei de emisie

1.2.2 Absorbția atomică în vizibil și ultraviolet

Orice substanță chimică în stare de atomi poate să absoarbă radiațiile pe care le emite, în condiții determinate. Această lege (legea lui Kirchhoff) stă la baza absorbției atomice în vizibil și ultraviolet. Proprietățile de emisie și de absorbție sunt complementare. Există totuși o diferență : pentru ca să aibă loc emisia unei radiații, trebuie să fie suficienți atomi în stare excitată. Acest lucru se realizează prin utilizarea unei surse de excitare ce produce temperaturi mari. Din contră, pentru ca să existe absorbția atomii probei trebuie să se găsească în stare energetică fundamentală, cu energie E_0 . Energia sursei de

excitare termică (flacără) sau termoelectrică (cuptor Massmann) este suficientă pentru aducerea probei în stare de atomi. La trecerea unei radiații electromagnetice monocromatice de frecvență ν , printr-un strat de atomi de grosime l , o parte din radiație va fi absorbită conform relației:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_\nu \cdot l} \quad (1.7)$$

Unde:

I = intensitatea radiației transmise

I_0 = intensitatea radiației incidente

l = grosimea stratului de vapori atomici

K_ν = coeficientul de absorbție atomică.

Coeficientul de absorbție atomică este o mărime ce nu depinde de I_0 și de l , fiind dependent de frecvența ν și de proprietățile mediului.

Reprezentarea grafică a coeficientului de absorbție K_ν funcție de frecvența sau lungime de undă a radiației dă profilul liniei de absorbție.

Linii spectrale nu au o lungime infinit mică, nu sunt perfect monocromatice. Ele au forma unui clopot, prezentând un maxim pentru o anumită frecvență ν_0 (lungime de undă λ_0). Pentru a caracteriza lărgimea liniei spectrale, se definește lărgimea la jumătatea intensității maxime sau a coeficientului maxim de absorbție. Față de liniile de emisie care au semilărgimea de ordinul 0,01-0,001 nm, liniile de absorbție au o semilărgime mai mare. Figura 1.3 sintetizează principiul spectrometriei de absorbție atomică.

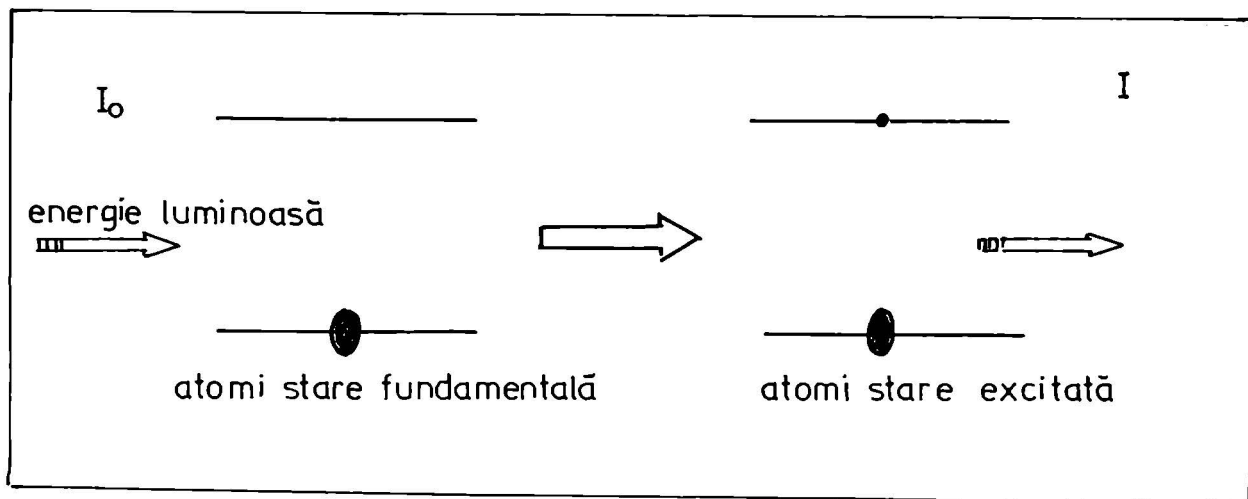


Fig.1.3 Principiul spectrometriei de absorbție atomică

1.23 Fluorescența atomică

Cel de-al treilea domeniu în spectrometria atomică îl reprezintă fluorescența atomică. Această tehnică încorporează atât aspecte ale absorbției atomice cât și ale emisie atomice. Ca și în absorbția atomică atomii aflați în stare fundamentală într-o flacără sunt excitați cu o radiație luminoasă măsurându-se însă nu lumina absorbită ci cea emisă. Intensitatea fluorescenței este proporțională cu concentrația de atomi a elementului analizat.

De menționat că sursa de radiație luminoasă la fluorescență atomică nu este aliniată în flacără ca în situația absorbției atomice. În același timp luminozitatea lămpii este mult mai mare la fluorescență atomică, comparativ cu cea corespunzătoare

absorbției atomice, în vederea asigurării creșterii proporției de atomi excitați (sensibilitate sporită).

Fig.1.4 prezintă o vedere de ansamblu asupra celor trei procedee descrise anterior.

1.3 Principii teoretice ale spectrometriei de absorbție atomică

Dacă o soluție conținând o speță metalică este absorbită într-o flacără (de pildă sistemul aer-acetilenă) se vor forma vapori de metal. Unii din atomii metalului vor fi ridicați la un nivel de energie suficient de înalt spre a emite o radiație caracteristică aceluși metal, fenomen care este utilizat în fotometria cu flacără, de emisie.

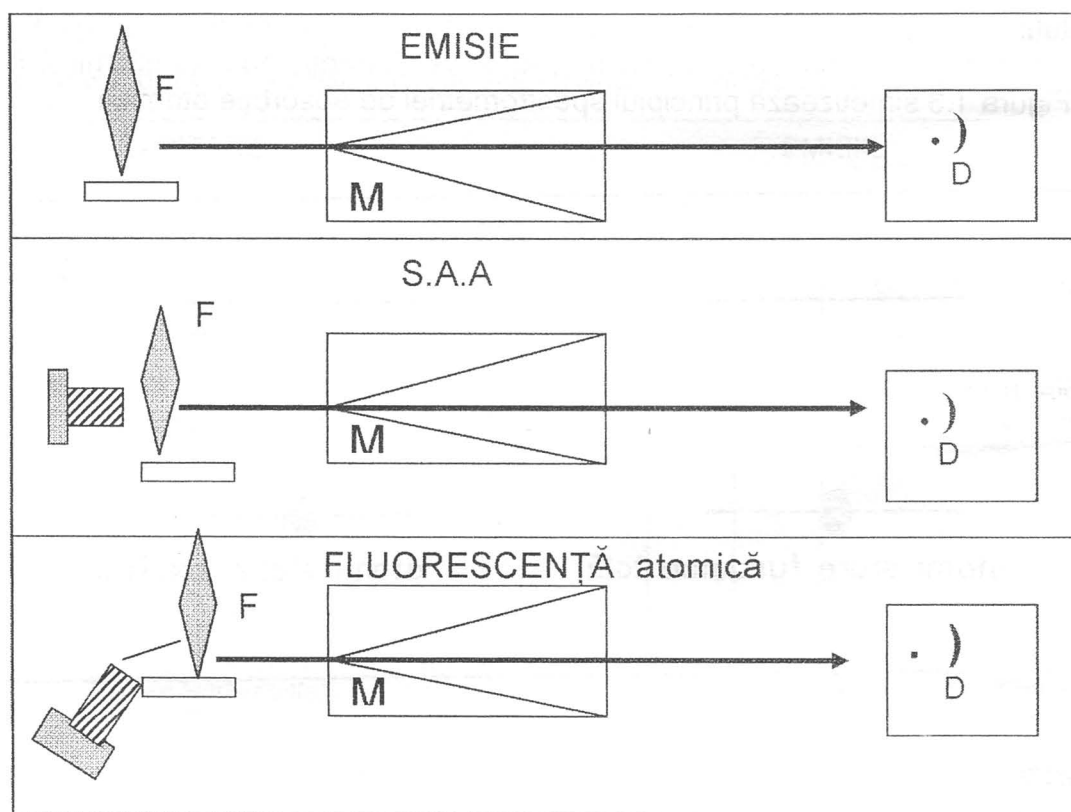


Fig.1.4 Privire comparativă asupra principalelor tehnici utilizate în spectrometria atomică

Un procent mult mai mare de atomi metalici vor rămâne totuși în starea fundamentală, neradiativă. Acești atomi în stare fundamentală, după cum s-a arătat sunt supuși radiației de rezonanță specifică (în general această corespunde radiației proprii a fiecărui atom emisor). Dacă o radiație luminoasă având lungimea de undă egală cu cea de rezonanță este trecută printr-o flacără conținând atomi și absorbția va fi proporțională cu densitatea atomilor în flacără.

Procedeul se caracterizează printr-o serie de avantaje comparativ cu spectrometria de emisie:

- Spectrometria de absorbție atomică este specifică, deoarece atomii unui anumit element pot absorbi numai radiația de rezonanță proprie. Interferențele spectrale care intervin în spectrometria de emisie se elimină în acest sens.
- Datorită numărului mult mai mare de atomi metalici care contribuie la un semnal de absorbție atomică, variațiile unor parametri instrumentali cum ar fi: căldura flăcării sau viteza de vaporizare a probei au un efect relativ redus asupra semnalului măsurat.

Spectrometria de absorbție atomică (SAA) poate fi cel mai simplu definită ca absorbția energiei radiate de către atomi. Această absorbție este proporțională cu concentrația de ioni metalici din soluția de analizat.

Dacă se consideră o populație de atomi și electroni în echilibru termic la temperatura T și se are în vedere linia spectrală corespunzătoare tranziției de la starea de excitație j cu energia aferentă E_j la starea fundamentală cu energie E_0 , numărul de atomi în stare excitată N_j și numărul de atomi în stare fundamentală N_0 este dat de relațiile:

$$N_j = CP_j e^{-\frac{E_j}{KT}} \quad (1.8)$$

$$N_0 = CP_0 e^{-\frac{E_0}{KT}} \quad (1.9)$$

Unde:

P_j, P_0 = ponderi statistice ale stării respective

C = constantă independentă de energie

K = constanta lui Boltzmann

T = temperatura absolută

Raportul ponderilor statistice P_j / P_0 poate fi considerat ca probabilitatea raportului dintre numărul de atomi în stare excitată la numărul de atomi în stare fundamentală:

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-\frac{E_j - E_0}{KT}} \quad \text{unde } E_j - E_0 = h\nu \quad (1.10)$$

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{P_j}{P_0} e^{-\frac{h\nu}{KT}} \quad (1.11)$$

Unde:

h = constanta lui Plank

ν = frecvența liniei de emisie (egal cu c / λ)

Dacă se neglijează autoabsorbția și emisia indusă, intensitatea I a liniei de emisie este proporțională cu N_j și este dată de:

$$I = \frac{N_j \cdot E_j}{t} \quad (1.12)$$

Unde t constituie timpul de viață al unui atom excitat (cca. 10^{-9} sec.)

Tabelul 1.1 prezintă câteva valori ale rapoartelor N_j / N_0 la diferite linii de rezonanță și temperaturi. De exemplu linia de rezonanță la calciu este situată la 422,7 nm corespunzând tranziției $1S_0 \rightarrow 1P_1$, Y pentru termenul inferior este zero, ceea ce înseamnă că P_0 este egal cu unitatea, iar J pentru starea excitată $1P_1 = 1$ astfel încât $P_j = 3$. Rezultă că $P_j / P_0 = 3$ iar raportul N_j / N_0 se poate determina în condițiile în care se cunoaște temperatura flăcării. Este evident că aproape în toate situațiile numărul de atomi în prima stare de excitație reprezintă doar o mică fracțiune din numărul de atomi în stare fundamentală. Această fracțiune devine însă importantă la temperaturi ridicate și la tranziții de energie scăzută (metale alcaline).

Tabelul 1.1 Valorile N_j / N_0 la diferite linii de rezonanță

Linii de rezonanță	Tranziția	P_j / P_0	N_j / N_0			
			2000 ^o K	3000 ^o K	4000 ^o K	5000 ^o K
C _s 852,1nm	² S _{1/2} - ² P _{1/2}	2	4,4 · 10 ⁻⁴	7,2 · 10 ⁻³	2,9 · 10 ⁻²	6,8 · 10 ⁻²
Na 589nm	² S _{1/2} - ² P _{1/2}	2	9,8 · 10 ⁻⁶	5,9 · 10 ⁻⁴	4,4 · 10 ⁻³	1,5 · 10 ⁻²
Ca 422,7nm	¹ S ₀ - ¹ P ₁	3	1,2 · 10 ⁻⁷	3,7 · 10 ⁻⁵	6,0 · 10 ⁻⁴	3,3 · 10 ⁻³
Zn 213,8nm	¹ S ₀ - ¹ P ₁	3	7,3 · 10 ⁻⁵	5,4 · 10 ⁻¹⁰	1,5 · 10 ⁻⁷	4,3 · 10 ⁻⁶

Deoarece majoritatea elementelor au linii de rezonanță situate sub 600 nm, iar temperaturile de lucru sunt inferioare valorii de 3000^oK se poate considera că N_j este neglijabil în comparație cu N_0 . Mai mult întrucât numărul de atomi în stare de excitație va fi mai scăzut suma N_j se poate neglija, iar numărul total de atomi N se poate egala cu N_0 .

Un alt factor ce trebuie considerat îl reprezintă gradul de ionizare în populația de atomi. Este evident că ionizarea va reduce concentrația de atomi neutri în flacără, conducând astfel la o reducere atât a emisiei cât și a absorbției. Ionizarea unui ion metalic M la M^+ în flacăra este dată de relația:

$$M = M^+ + e^- \quad (1.13)$$

$$K_i = \frac{N_{m^+} + N_{e^-}}{N_m} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} \cdot p \quad (1.14)$$

unde:

p = presiunea parțială a tuturor formelor de metal în atmosfera flăcării

α = gradul de ionizare

N = concentrația de metal

Schimbările cu temperatură sunt date de ecuația:

$$\log K_i = \left(\frac{-5050}{T} \right) \cdot E_i + \frac{5}{2} \cdot \log T - 6,5 + \log(P_M) \quad (1.15)$$

unde:

E_i = potențialul de ionizare

T = temperatura absolută

P_M = ponderi statistice

La cele mai multe metale, exceptând cele alcalino-pământoase gradul de ionizare în flacăra poate fi considerat ca neglijabil. În consecință, la majoritatea metalelor numărul total de atomi neutrii este practic egal cu N_0 . Temperatura are un efect asupra lui N_0 chiar dacă N_j variază exponențial cu temperatura.

1.3.1 Relația dintre absorbția atomică și concentrația de atomi

Patru caracteristici principale se consideră în acest sens: (i) coeficientul de absorbție, (ii) intensitate de oscilație, (iii) lărgimea liniei de absorbție și (iv) corelația dintre intensitate și concentrație.

1.3.1.1. Coeficientul de absorbție

Deoarece în flacăra există o populație de atomi cu o distribuție omogenă, într-o stare staționară, legea lui Lambert-Beer este greu de aplicat în mod direct la spectrometria de absorbție atomică:

$$I = I_0 e^{-Kl} \quad (1.16)$$

unde:

I_0 = intensitatea sursei la lungimea de undă λ

I = intensitatea radiației transmise

K = coeficient de absorbție

l = drumul optic

Cu toate acestea ($-\log K$) este o funcție de intensitatea luminii neabsorbite și permite corelarea, în baza unei curbe de etalonare, dintre concentrație și absorbție.

Liniile de absorbție au o lărgime finită, determinată de natura de tranziție ce intervine și de condițiile fizice în care se găsesc atomii cum ar fi temperatura și presiunea. Integrala coeficientului de absorbție pe intervalul $\lambda \rightarrow \lambda + \Delta\lambda$ este dată de relația:

$$\int K_\lambda d\lambda = \left(\frac{\pi e^2}{mc} \right) \cdot N_\lambda f \quad (1.17)$$

unde:

N_λ = numărul de atomi / cm^3 capabili a absorbi radiația la lungimea de undă λ

e = sarcina electronului

m = masa electronului

c = viteza luminii

f = tăria oscilatorului ~ numărul mediu de electroni per atomul ce poate fi excitat

Întrucât N_λ poate fi considerat egal cu N_0 , integrala coeficientului de absorbție este proporțională cu numărul total de atomi și în consecință cu concentrația de metal din proba și este independentă de temperatura și lungimea de undă. Coeficientul de absorbție atomică după cum s-a arătat la cap.1.2.2 este de asemenea o mărime ce nu depinde de l , I_0 dar este dependentă de lungimea de undă.

1.3.1.2 Intensitățile de oscilație

Deoarece uzual intensitățile liniilor spectrale sunt exprimate în termeni ale tăriei oscilatorii ecuația (1.17) corespunde corelației dintre absorbție și concentrație. Concentrația de atomi poate fi astfel calculată din integrarea coeficientului de absorbție dacă tăriile de oscilație sunt cunoscute.

1.3.1.3 Lărgimea liniei de absorbție

La absorbția atomică se consideră ca lărgimea corespunzătoare la $1/2I$ din linia de absorbție este mai mare decât cea de la $1/2I$ a liniei sursei. În consecință cunoașterea lărgimii liniei de absorbție este deosebit de importantă. Forma și lărgimea liniei spectrale de emisie sau absorbție (fig.1.5) este cauzată de: lărgimea naturală, lărgimea prin efect Doppler și lărgimea prin presiune (efect Lorentz).

Lărgimea naturală este o consecință a duratei de viață limitată a nivelelor de energie. Fiecare nivel acoperă un domeniu mic de energie. Linia rezultată prin combinarea a două nivele prezintă incertitudine asupra poziției sale. Acest efect este foarte slab și neglijabil în condiții obișnuite de lucru.

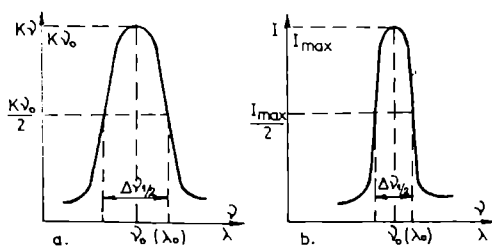


Fig.1.5 Profilul unei linii spectrale: (a) de absorbție, (b) de emisie

Lărgimea liniei spectrale la jumătate de intensitate este dată de relația:

$$\Delta\lambda_T = \left[(\Delta\lambda_D)^2 + ((\Delta\lambda_C + \Delta\lambda_R) + \Delta\lambda_N)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.18)$$

unde:

$\Delta\lambda_T$ = lărgimea liniei la jumătate de intensitate

$\Delta\lambda_D$ = efectul de lărgire - Doppler

$\Delta\lambda_R$ = efectul de lărgire prin rezonanță (coliziune atomi similari)

$\Delta\lambda_C$ = efectul de lărgire prin presiune (coliziune cu atomi străini)

$\Delta\lambda_N$ = efect de lărgire natural

Din punct de vedere practic este indicat a se măsura coeficientul de absorbție la centrul unei linii prin adaptarea unei surse de radiație care emite linii cu lărgime mult mai mică decât cea corespunzătoare liniei de absorbție. Deoarece lărgirea prin efect Doppler este proporțională cu $T^{1/2}$, K_0 este puțin dependent de modificările mici ale temperaturii, liniaritatea corelației dintre absorbție și concentrație în consecință menținându-se.

1.3.1.3.1 Efectul Doppler

Acest efect de lărgire a lățimii liniei spectrale este o consecință a deplasării atomilor gazului care emite sau absoarbe radiația electromagnetică.

Dacă un atom efectuează o tranziție cu lungime de undă λ_0 și se mișcă cu viteza v , în raport cu un observator, acesta constată o lungime de undă λ diferită de λ_0 . Deplasarea este dată de relația:

$$\lambda - \lambda_0 = \frac{v}{c} \cdot \lambda_0 \quad (1.19)$$

Se demonstrează că valoarea coeficientului de absorbție este dependentă de lungimea de undă prin relația:

$$K(\lambda) = K_0 \left[\frac{\lambda_0 - \lambda}{\Delta\lambda_{1/2}} \cdot 2 \cdot (\ln 2)^{\frac{1}{2}} \right]^2 \quad (1.20)$$

Unde lărgimea la jumătatea coeficientului de absorbție maxim $\Delta\lambda_{1/2}$ este dată de expresia:

$$\Delta\lambda_{1/2} = 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \cdot \left(\frac{T}{A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.21)$$

În relația (1.21), T este temperatura absolută, iar A este masa atomică. Lărgimea prin efectul Doppler este de ordinul zecilor de nm.

1.3.1.3.2 Efectul Lorentz

Lărgimea prin presiune (efectul Lorentz) este datorată ciocnirilor dintre atomii și moleculele altui gaz. Aceste ciocniri au ca efect schimbarea stării de excitație a atomilor, prin această diminuându-se durata de viață în stare excitată. Rezultă o lărgire asemănătoare cu lărgirea naturală, dar cu valori mult mai mari.

Coeficientul de absorbție în cazul lărgirii prin efect Lorentz este dat de relația:

$$K(\lambda) = \frac{K_0}{1 + \left[\frac{2 \cdot (\lambda - \lambda_0)}{\Delta\lambda_{1/2}} \right]^2} \quad (1.22)$$

Unde K_0 este coeficientul de absorbție maxim (pentru $\lambda = \lambda_0$) și $\Delta\lambda_{1/2}$, lărgimea la seminălțime.

Forma curbelor rezultate prin lărgirea liniei prin efect Lorentz este de același ordin de mărime cu lărgirea prin efect Doppler.

În absorbția atomică, forma liniilor de absorbție depinde atât de efectul Lorentz cât și de efectul Doppler. Trebuie remarcat faptul că aceste fenomene de lărgire nu deplasează linia și maximum se situează întotdeauna la $\lambda = \lambda_0 / 14f$.

1.3.2 Expresia intensității și a curbei de corelație cu concentrația de atomi

După cum s-a arătat integrala coeficientului de absorbție (1.17) este direct proporțională cu concentrația de atomi în stare fundamentală când valoarea concentrației este scăzută. La valori mai ridicate expresia de corelație devine însă mai complicată: /15/

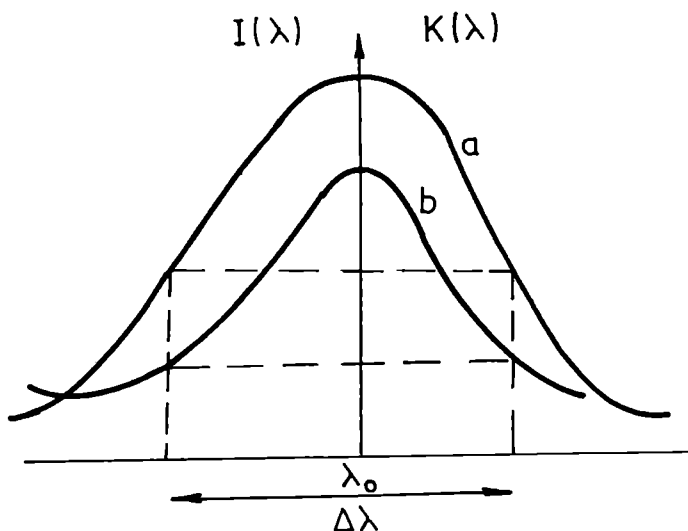


Fig.1.6 - Variația intensității și a coeficientului de absorbție în lungimea de undă:
(a) linie lărgită prin efect Doppler, (b) linie lărgită prin efect Lorentz.

1.3.2.1. Descrierea funcție de corelație

Dacă se consideră o singură linie spectrală ce se poate lărgi în exclusivitate prin efectul Doppler și efectul Lorentz, iar condițiile termice din flacără se mențin constante, fiecare având aceeași concentrație ca și cea corespunzătoare drumului optic se poate scrie:

$$I_A = \int I_\lambda \cdot [1 - \exp(-K_\lambda l)] d\lambda \quad (1.23)$$

unde:

I_λ = intensitatea sursei la lungimea de undă λ

K_λ = coeficientul de absorbție

I_A = energia absorbită

În spectrometria de absorbție atomică, parametrii importanți sunt: α , fracțiunea de radiație absorbită de la sursă și A, absorbanta. Se definesc astfel:

$$\alpha = \frac{\int I_\lambda [1 - \exp(-K_\lambda l)] d\lambda}{\int I_\lambda d\lambda} \quad (1.24)$$

$$A = -\log(1 - \alpha) = \log \left(\frac{\int I_\lambda d\lambda}{\int I_\lambda \exp(-K_\lambda l) d\lambda} \right) \quad (1.25)$$

Utilizând surse de radiații cu linii fine, integrala luminii absorbite este dată de expresia:

$$I_A = [1 - \exp(-Kl)] \cdot \int_{\Delta\lambda_0} I_\lambda d\lambda \quad \text{unde} \quad (1.26)$$

$$K = K_0 \delta \cdot (a, \nu) \quad (1.27)$$

Deoarece K reprezintă coeficientul de absorbție atomică mediu pe lățimea liniei sursei, termenul din paranteza relației (1.24) constituie fracțiunea de radiație absorbită de vaporii atomici. Al doilea termen este intensitatea integrală a liniei spectrale a sursei cu o lățime de $\frac{1}{2}$ din $\Delta\lambda_0$. Termenul $\delta(a, \nu)$ din ecuația 1.27 este o constantă în care se ține cont de efectele Doppler și Lorentz.

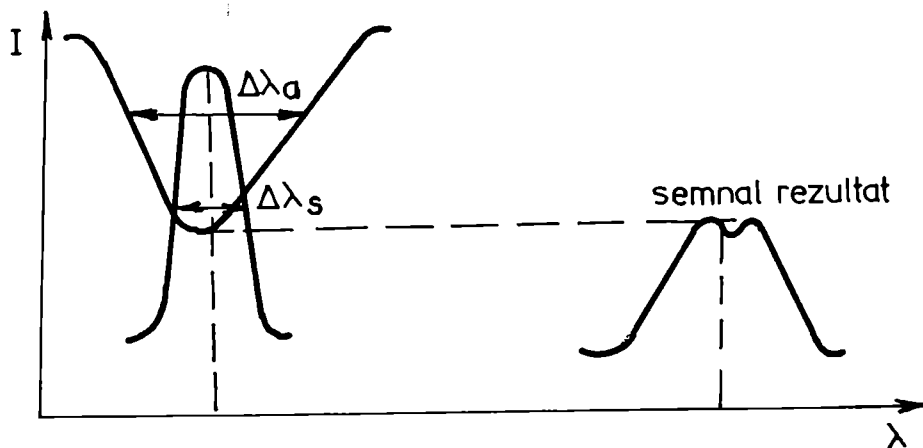


Fig.1.7 Reprezentarea profilelor de absorbție și emisie la absorbția atomică unde $\Delta\lambda_s =$ lățimea liniei sursei de excitație iar $\Delta\lambda_a =$ lățimea liniei de absorbție.

Pentru absorbții scăzute, respectiv ridicate termenul corespunzător parantezei relației 1.26 devine:

- absorbția scăzută $[1 - \exp(-Kl)] = Kl$ (1.28)

- absorbția ridicată $[1 - \exp(-Kl)] = 1$ (1.29)

Drept consecință, la concentrații scăzute curbele de corelație cu absorbția au o pantă egală cu unitatea.

1.3.2.2 Solutii cu atomi liberi

Concentrația de atomi în flacără nu este o funcție simplă de concentrația metalului în soluția de analizat. O serie de factori trebuie considerați: tipul arzătorului, eficiența de pulverizare în flacără, distribuția particulelor, diluarea, gazul combustibil, procesul de ionizare.

Dacă se consideră N_L numărul total de atomi ai unui element în flacără, incluzând ionii, atomii și moleculele, eficiența de ionizare este dată de:

$$N_0 = \beta \cdot N_L \quad (1.30)$$

Factorul β are în vedere disocierea incompletă în flacără, compușii formați în flacără între atomii elementului urmărit, radicalii din gaz, anionii, cât și ionizarea.

$$N_L = \frac{M \cdot Y_L \cdot (6 \cdot 10^{23})}{Y_0} \quad (1.31)$$

unde:

- M = concentrația metalului în soluție (mol/ml)
- Y_L = volumul de soluție ce ajunge în flacără
- Y_0 = volumul flăcării

Eficiența de aspirație în flacără corespunde expresiei:

$$N_L = \frac{e \cdot F \cdot n_r \cdot C(3 \cdot 10^{21})}{TQn_t} \quad (1.32)$$

unde:

F = debitul de soluție aspirat

C = concentrație (mol/l)

Q = viteza gazului ners în flacără

T = temperatura flăcării

n_r, n_t = numărul de moli ai gazului în flacără la temperatura camerei (r) și în flacără (t)

Eficiența de aspirație reprezintă raportul dintre totalul speciilor elementului în forma gazoasă, produs în flacără, în unitatea de timp față de numărul total de specii ale aceluiasi element aspirat în unitatea de timp.

Schimbarea matricii soluției sau modificarea tipului de flacără afectează β și în consecință concentrația de atomi liberi.

1.3.2.3 Eficiența de atomizare

După cum s-a menționat anterior, eficiența de atomizare β , reprezintă raportul dintre atomii liberi în flacără și numărul total de atomi în flacără, două procese principale fiind considerate în acest sens: (i) ionizarea și (ii) disocierea.

• Ionizarea

Ionizarea în flacără afectează eficiența de atomizare. Alături de electronii nucleului considerat mai pot interveni și electroni liberi proveniți din combustia gazului în flacăra N_f , astfel încât concentrația totală de electroni este:

$$N_e = N_M + N_f \quad (1.33)$$

Concentrația totală de atomi metalici, în toate formele, dacă se consideră doar procesele de ionizare, devine:

$$N_t = N_M + N_{MT} \quad (1.34)$$

$$N_M = \frac{(K_i + N_f + 2N_t)}{2} - \left[\frac{(K_i + N_f + 2N_t)^2 - 4(N_t^2 + N_f \cdot N_t)}{2} \right]^{1/2} \quad (1.35)$$

$$\beta = \frac{N_M}{N_t} \quad (1.36)$$

Aceste ecuații pot fi simplificate dacă se fac câteva considerații. Astfel la concentrații scăzute $M, 2N_t \ll K_i$ iar pentru flăcări lipsite de hidrocarburi $2N_t \gg N_f$, relația (1.34) reducându-se la:

$$N_M = \frac{2N_t}{K_i} \quad (1.37)$$

$$\beta = \frac{N_t}{K_i} \quad (1.38)$$

La concentrații ridicate de $M, 2N_t \gg K_i$ și $2N_t \gg N_f$, astfel încât:

$$N_M = N_t \quad (1.39)$$

$$\beta_i = 1 \quad (1.40)$$

În acest caz toți atomii sunt disociați în atomi neutrii, iar curba analitică va avea aceeași pantă ca cea de creștere. Pe baza celor două situații descrise mai sus se poate anticipa efectul ionizării asupra curbelor analitice. Când ionizarea este importantă (cazul metalelor alcaline) efectul temperaturii flăcării va afecta toți parametrii respectiv K_i crește cu T , fapt care conduce la o diminuare a lui N_M și β . La sodiu, spre exemplu, unde

$2N_t \gg K_i$, curbele nu au o pantă egală cu unitatea.

• **Disocierea**

Disocierea probei și formarea de complecși joacă un rol major la majoritatea elementelor. Astfel metalul poate fi într-o formă greu de disociat sau poate forma un compus refractar cu speciile de anioni prezenți în soluția de analizat sau în flacără (O, OH). Toate acestea vor afecta numărul total de atomi neutri în flacără. Echilibrul de disociere poate fi calculat ca:

$$MX = M + X \tag{1.41}$$

$$K_d = \frac{N_M \cdot N_X}{N_{MX}} \tag{1.42}$$

Dacă X este un radical din flacăra N_M devine:

$$N_M = \frac{K_d}{K_d + N_x} \cdot N = \beta_e \cdot N_t \tag{1.43}$$

Termenul β_e este independent de N_t dar depinde în exclusivitate de compoziția gazului din flacăra și temperatura. În consecință, disocierea unei specii moleculare conținând M nu are efect asupra formei curbei analitice, dar va influența poziția verticală a acesteia.

1.3.2.4 Eficiența de aspirație

Gradul de evaporare al solventului în sistemul de arzător este în general independent de concentrația de metal din soluția aspirată în flacăra. Faza ulterioară evaporării este însă determinată pentru forma curbei analitice. Dimensiunea particulelor, distribuția acestora este de asemenea independentă de concentrația de metal. Dacă se consideră doar vaporizarea particulelor, gradul de vaporizare va fi mai scăzut la concentrații ridicate și invers.

1.3.2.5 Deviația de la liniaritate

Acestea apar în general datorită deplasării liniei spectrale cât și prin difuzia laterală a atomilor în flacăra. La acestea se mai adaugă variația de temperatură și compoziția gazului în flacăra atât pe lateral cât și pe verticală, lucru care se reflectă prin modificări ale ionizării, eficienței de atomizare etc.

1.4 Aparatura folosită în spectrometria de absorbție atomică

1.4.1 Schema generală a unui aparat folosit în spectrometria de absorbție atomică.

Componentele de bază ale unui spectrometru cu absorbție atomică, indiferent de firma producătoare sunt următoarele: (1) sursa luminoasă, (2) celula de analiză, (3) sistemul de măsurare a luminii transmise/absorbite. În figura 1.8 este prezentată schema bloc a unui spectrometru de absorbție atomică.

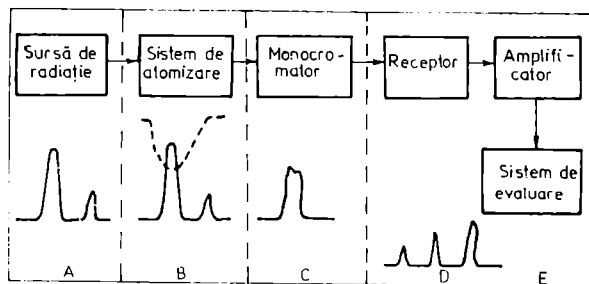


Fig.1.8 Schema bloc a unui spectrometru de absorbție atomică

Sursa de radiație (A) emite linii spectrale specifice elementului urmărit pe un domeniu spectral. Atomii din cuva de măsură (cuptor de grafit) sau din flacără absorb din radiația incidentă la liniile de rezonanță, o porțiune din intensitatea acesteia funcție de numărul lor (într-o prima aproximatie direct proporțional cu concentrația din proba). Radiațiile remanente de la faza B sunt selectate prin intermediul unui monocromator (C) astfel încât pe receptor (D) se permite penetrarea doar a fascicului selectiv, care ulterior este amplificat (E) și transformat într-un semnal direct proporțional cu descreșterea intensității de radiație absorbită, respectiv concentrația elementului urmărit.

1.4.2 Surse de radiație

Sursele utilizate cel mai frecvent sunt: (i) lampa cu catod cavitat, (ii) lampa cu descărcare fără electrozi, (iii) lămpi de mare intensitate și (iv) lămpi cu descărcare în vapori.

1.4.2.1 Lampa cu catod cavitat

Lampa cu catod cavitat este o sursă de radiație folosită în SAA în domeniul vizibil și U.V. Ea emite un spectru de linii caracteristice elementului din care este constituit catodul. Lampa constă din doi electrozi, catodul cavitat și anodul, plasați în interiorul unui tub de sticlă prevăzut cu o fereastră de cuarț. Catodul are forma unei cavități și este constituit din elementul a cărui spectru de linii urmează să fie emis. Anodul este confecționat din sârma de nichel sau wolfram. În interior lampa este umplută, cu un gaz inert, neon sau argon la presiune scăzută. Intre electrozi se aplică o tensiune de 100-350V. Datorită diferenței de potențial gazul inert se ionizează. Ionii pozitivi, accelerați de către câmpul electric, ciocnesc catodul smulgând din acesta atomi. Atomii smulși din catod sunt apoi excitați tot prin ciocniri cu ionii gazului de umplere și prin revenire din starea excitată în cea fundamentală dau naștere spectrului de emisie caracteristic elementului din care este constituit catodul.

Intensitatea radiațiilor lămpii cu catod cavitat este dependentă de natura gazului de umplere. Astfel elementele mai volatile emit mai intens în argon, în timp ce elementele mai puțin volatile emit mai intens în neon.

1.4.2.2 Lămpi cu descărcare fără electrozi

Acestea constau dintr-un tub de cuarț vidat în care s-a introdus o cantitate mică din elementul a cărui linii urmează a fi emise. Tubul de cuarț se află în interiorul unui tub de ceramică pe care este bobinată antena unui generator de radiofrecvență. Câmpul de microunde produs de bobină are o energie suficientă care produce evaporarea elementului și excitarea atomilor care emit linii caracteristice.

Lămpile de descărcare fără electrozi (E.D.L) emit radiații mai intense decât lămpile cu catod cavitat și sunt realizate pentru elementele cu volatilitate ridicată. Ele au un timp de funcționare mai mare în comparație cu lămpile cu catod cavitat.

1.4.2.3 Lămpi de mare intensitate

Pentru a mări intensitatea radiației s-au construit lămpi cu catod cavitat de mare intensitate. Acestea au prevăzute două perechi de electrozi în fața catodului și prin efectuarea unei descărcări electrice suplimentare, dar o intensitate de curent mult superioară structurii prezentate la cap.1.4.2.1 obținându-se o amplificare a radiației emise.

1.4.2.4 Lămpi multielementare

Dacă catodul cavitat este realizat din aliaje de metale se obțin lămpi multielementare. De precizat că elementele aliate nu trebuie să aibă linii de emisie care să interfere între ele. Principalul avantaj al acestor lămpi constă în faptul că pot fi folosite

la determinarea a 3-5 metale; intensitatea liniilor unui element este însă mai mică decât cea obținută prin lămpile monoelement cu catod cavitărilor /16/.

1.4.3 Dispozitive și sisteme pentru obținerea gazului atomic.

În principal se diferențiază trei sisteme de obținere a gazului de atomi pentru măsurători prin SAA: (i) atomizarea în flacără, (ii) atomizarea electrotermică și (iii) vaporizarea chimică.

1.4.3.1 Atomizarea în flacără

Obținerea stării de atomi sub formă de vapori în SAA se face, de cele mai multe ori prin pulverizarea soluției ce conține metalul de analizat sau a extractului organic în care a fost preconcentrat, în flacără. Se prevede în acest sens o cameră de amestec între gazul de ardere / oxidant / aerosoli ai probei de analizat. Eficiența procesului de amestec, dimensiunea particulelor de aerosoli sunt determinante pentru faza de atomizare. Scurgerea condensului din camera de pulverizare se asigură printr-o drenare prevăzută cu închidere hidraulică. Cele mai frecvente sisteme de pulverizare folosite în SAA sunt: /17/

- Pulverizarea pneumatică la care, pentru îmbunătățirea eficienței se apelează la o serie de soluții dintre care se menționează: (i) încălzirea camerei de amestec, (ii) prevederea unor bile de spargere a picăturilor mari, (iii) pulverizare în contracurent, (iv) pulverizare ultrasonică.

Pentru arzător se folosesc diverse flăcări: aer-propan, aer-acetilenă, oxigen-acetilenă, protoxid de azot-acetilenă. Flacăra cea mai des adoptată este aer-acetilenă. În mod frecvent se folosesc arzătoare cu gaze preamestecate, cu flacără laminară, cu lățimea de aproximativ 10 cm.

Flacăra prezintă o serie de limitări: eficiența scăzută a atomizării, existența unor radicali liberi care pot forma compuși stabili cu atomii elementului analizat, concentrația limitată a atomilor în flacără datorită efectului de diluție dat de gazele care transportă soluția, introducerea continuă prin aspirație a probei.

1.4.3.2 Atomizarea electrotermică

Cele mai frecvent folosite sunt cuptorul L`vov, cuptorul Massman și filamentul West./13/

Cuptorul L`vov constă dintr-un tub de grafit de 30-50 mm lungime cu diametru interior ce poate varia între 2,5-5 mm. În interiorul tubului se găsește un gaz inert (argon, azot) la o presiune mai mare decât cea atmosferică. Cuptorul este încălzit electric. Proba se introduce în tubul de grafit, cu ajutorul unui electrod de grafit care este și el încălzit electric.

Cuptorul Massman constă dintr-un tub de grafit lung de 50-55 mm cu diametrul interior de 8-10 mm. Cuptorul este plasat într-o manta metalică cu pereți dublii, răciți cu apă. Spațiul dintre cuptor și cămașa metalică este străbătut de un gaz inert care are rol de protecție al tubului. În partea superioară a cuptorului se găsesc trei orificii: prin cel central se introduce proba cu ajutorul unei microseringi, iar prin orificiile laterale se introduce curentul de gaz inert, respectiv de apă. Tubul este încălzit electric. Temperatura cuptorului crește în trepte asigurând în prima treaptă evaporarea solventului și uscarea probei. În treapta următoare temperatura este mărită și se volatilizează substanțele ușor volatile. În treapta a treia, la aproximativ 2500-3000⁰C se atomizează proba. În acest moment se trece prin cuptor radiația provenită de la sursa de radiație. Cuptorul Massmann atinge sensibilități de ordinul 2-3*10⁻¹²g iar cel L`vov 10⁻⁹-10⁻¹¹g.

Sistemul de atomizare West, înlocuiește tubul de grafit cu un filament de grafit sau wolfram, pe care se pune proba solidă sau lichidă. Încălzirea filamentului se face electric, temperaturile atinse fiind cuprinse între 2000⁰-3000⁰C.

Există o diferență fundamentală între atomizarea în flacără și cea obținută prin mijloace electrotermice. În primul caz, absorbția se menține constantă atâta timp cât proba este aspirată în flacără. În schimb la metodele fără flacără unde proba se introduce în cuptor, aceasta este total consumată, producând atomi în fază gazoasă în câteva secunde. În consecință semnalul măsurat nu va fi continuu ci de tranziție. Alături de valoarea măsurată (înălțimea vârfului), pentru o precizie mai mare se integrează aria vârfului înregistrat./17/

Dacă la absorbția atomică, semnalul măsurat este proporțional cu concentrația de metal din soluția aspirată în flacără, la metodele termoelectrice aceasta este dependentă de cantitatea de metal. Astfel dacă la aceeași probă se dublează volumul injectat în cuptor se obține practic o dublare în semnal, concentrația de metal fiind însă aceeași.

Încălzirea cuptoarelor de grafit se face secvențial. Într-o prima fază proba este uscată la aproximativ 100°C. Urmează o încălzire – faza de preatomizare- pentru îndepărtarea unui procent mai ridicat din matricea probei, dar fără a se atomiza metalul analizat. Faza de preatomizare este esențială pentru diminuarea zgomotului de fond și reducerea interferențelor. Ultima fază este cea de atomizare a metalului cuplată cu absorbția radiației de rezonanță. La încheierea ciclului se prevede o fază de spălare, pentru eliminarea efectului de contaminare de la proba anterioară și de răcire a cuptorului (cca.2min.), fig.1.9, Faza de preatomizare are loc la temperaturi inferioare celei de atomizare a metalului analizat și este dependentă de natura matricei probei. La analiza plumbului din lapte, de exemplu, preatomizarea se situează în domeniul 150-400°C, o depășire a acesteia conducând la pierderi în elementul urmărit.

Deoarece nu întotdeauna prin preatomizare se elimină efectul matricei, pentru diminuarea atât a absorbției de fond cât și efectelor cauzate de interferențe chimice se mai apelează la următoarele soluții:

- (1) Optimizarea fazei de preatomizare prin mai multe paliere de temperaturi
- (2) Utilizarea, pe o perioadă scurtă a unui gaz chimic activ în faza de preatomizare; acesta poate fi oxidant (aer) sau reducător (hidrogen)
- (3) Modificarea matricei în cuptor în sensul măririi gradului de volatilitate al acesteia (NH_4NO_3 în cazul NaCl) sau diminuării gradului de volatilitate la elementele urmărite făcând astfel posibilă o creștere a temperaturii de preatomizare (adaosul de Ni la As și Se).

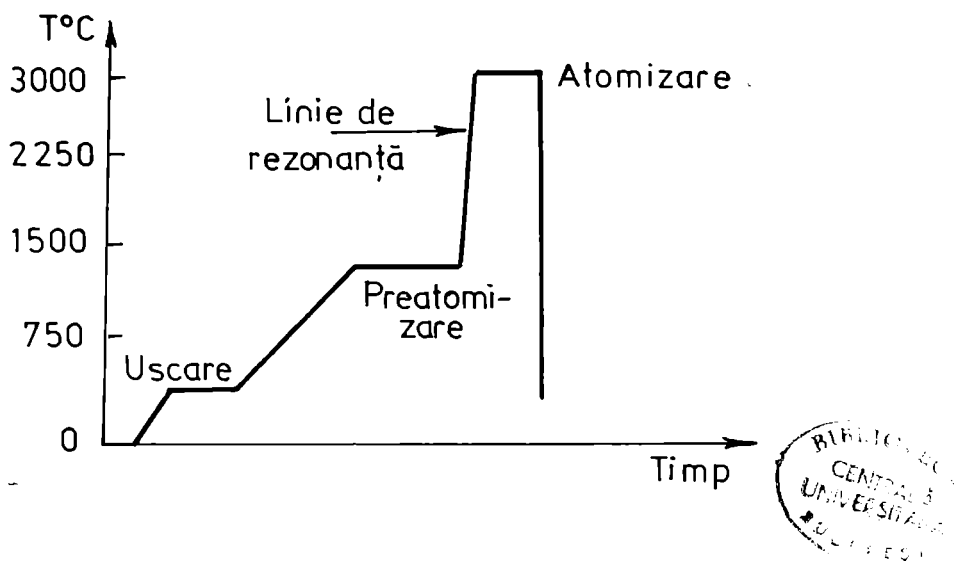


Fig.1.9 Faze ce intervin în programul unui ciclu la SAA cu cuptor de grafit

- (4) Diminuarea volumului de probă injectat în cuptor, pentru reducerea zgomotului de fond. Există însă un optim ce trebuie evaluat între volumul injectat, zgomot de fond și pragul de detecție urmărit
- (5) Utilizarea pentru etalonare a unor standarde cu proprietăți cât mai apropiate de matricea probei de analizat. Întrucât acest lucru este de cele mai multe ori dificil de realizat se apelează la tehnica adaosului cunoscut de probă
- (6) Măsurarea ariei semnalului înregistrat în locul valorii maxime de etalonare.
- Tabelul 1.2 prezintă o comparare a limitelor de detecție ce pot fi obținute prin utilizarea cuptorului de grafit față de flacără la proba de apă /18/

Tabelul. 1.2 Comparare a limitelor de detecție

Element	Lungime de undă (nm)	L.D. (μg/l)	
		Flacără SAA	Cuptor de grafit
Al	309,3	30	1
As	193,7	500	30
Cd	228,8	1	0,02
Cr	357,9	3	0,4
Cu	324,7	2	0,1
Fe	248,3	10	0,4
Mn	279,5	2	0,1
Ni	232,0	10	1
Pb	283,3	20	0,4
Sn	224,8	200	25
Zn	213,8	2	0,02

1.4.3.3 Vaporizarea chimică

Compensarea efectului matricei probei se poate asigura cel mai eficient dacă elementul urmărit este separat selectiv anterior analizei prin SAA. Pe această cale se asigură o compatibilitate superioară între soluțiile de etalonare și probă. Este evident faptul că randamentul de separare selectivă trebuie să fie constant și de 90-95% și să elimine practic toate efectele incluse de către matrice, în speță interferențele de tip chimic.

1.4.3.3.1 Sistemul cu vapori de mercur

Mercurul prezintă o proprietate specifică aceea de a se reduce de la Hg^{2+} , Hg_2^{2+} la stare de Hg^0 , în soluții apoase, la temperatura camerei, cu clorura stanoasă sau borohidruza de sodiu Prin antrenare cu aer, vaporii de mercur sunt introduși într-o cuvă cu pereți de cuarț, absorbția atomică determinându-se la lungimea de 253,7 nm. Întrucât vaporii de apă absorb în domeniul UV se prevede un sistem de deshidratare al fazei gazoase înaintea introducerii în cuvă sau se folosește încălzirea electrică a cuvei. Deși cunoscut încă din anii '60, sistemele comercializate, în diferite variante constructive datează după 1985.

1.4.3.3.2 Sisteme de generare a hidrurilor metalice

O serie de elemente (As, Bi, Se, etc) pot fi reduse la hidruri în soluție apoasă. Hidrurile fiind volatile se pot antrena cu Ar și introduse într-o cuvă de cuarț încălzită. În această cuvă are loc disocierea în atomi și absorbție atomică. Deși prezintă avantajul separării elementului de analizat de matricea probei, randamentul și tipul de stripare sunt dependente de o serie de factori: natura anionilor din probă, prezența concomitentă a altui element ce poate forma de asemeni hidruri volatile. Pentru îndepărtarea

interferențelor cauzate de elementele ce reduc randamentul de formare al hidrurilor (cupru la arsen, fierul la bismut, cupru la stibiu) se folosesc o serie de metode cum ar fi: utilizarea de acizi în concentrații mai ridicate sau a unui amestec de acizi, modificarea raportului volumetric probă/acid, adaosuri multiple de standard cunoscut etc. De exemplu influența cuprului în determinarea arsenului poate fi redusă cu un factor de 10 prin utilizarea de HCl 15% în loc de 1,5%. Pe aceeași cale se elimină practic complet influența plumbului în analiza arsenului. În principiu dacă se mărește volumul de probă se poate îmbunătăți și limita de detecție, fără a exista o corelație lineară între acestea.

Tabelul 1.3 prezintă limitele de detecție ce pot fi atinse prin procedeul cu hidrură, la o serie de elemente. De precizat că acestea sunt de 10-100 ori inferioare comparativ cu analiza în cuptor de grafit.

Tabelul.1.3 Limite de detecție în SAA - tehnica hidrurii

Element	Limita de detecție	
	Absolută - ng	Relativă ($\mu\text{g/l}$)
As	1,0	0,02
Si	1,0	0,02
Sb	5,0	0,1
Se	1,0	0,02
Sn	5,0	0,05
Te	0,5	0,02

1.4.4 Monocromatoare

Monocromatorul are rolul de a detecta linia de rezonanță de la sursa primară de radiație. Prin absorbția atomică se analizează aproximativ 67 elemente ale căror linii de rezonanță sunt situate la diferite lungimi de undă. De aceea monocromatele sunt prevăzute cu prisme sau rețele de difracție cu putere de rezoluție medie.

Un monocromator cuprinde o fantă de intrare, un sistem de oglinzi concave pentru focalizarea radiației asupra unei rețele de dispersie și respectiv colectare și o fantă de ieșire. Din ajustarea unghiului rețelei de difracție în sistemul optic prin fanta de ieșire a monocromatorului se permite trecerea doar a lungimii de undă selectate, celelalte linii rămânând blocate.

Puterea de rezoluție a rețelei de dispersie este deosebit de importantă în performanțele monocromatorului. Pentru o bună rezoluție fantele de intrare și de ieșire ale monocromatorului trebuie să aibă aceeași dimensiune. O rețea cu o putere de rezoluție scăzută impune adoptarea de fante cu deschidere mică și deci intensitate luminoasă a radiației de ieșire din monocromator va fi mai redusă. În schimb la rețelele cu putere de rezoluție ridicată este posibilă adoptarea de fante cu deschidere mai mare fapt care conduce la o intensitate sporită a radiației luminoase ce este dirijată asupra detectorului.

1.4.5 Detectoare

Receptorii folosiți în spectrometria de absorbție atomică sunt cei fotoelectrici. Pentru majoritatea elementelor, aparatele sunt prevăzute cu fotomultiplicatori, iar pentru metalele alcaline se pot folosi și fotocelule.

1.4.6 Sisteme de amplificare și înregistrare

Funcție de tipul de echipament (monofascicul, bifascicul, corecția fondului cu sursa continuă etc) partea electronică asigură o separare selectivă a semnalului corespunzător absorbției atomice la elementul urmărit de alte semnale perturbatorii sau de o interferență de amplificare a acestuia și o înregistrare sub formă analogică sau digitală.

Echipamentele recente sunt prevăzute cu microprocesoare de control a parametrilor instrumentali, începând cu introducerea automată a probei în sistemul de pulverizare sau cuptor, asigurarea ciclului de derulare a fazelor aferente (uscare, preatomizare, atomizare, răcire) calibrarea datelor analitice (AQC) prin vizualizarea parametrilor statistici primari (deviație standard relativă, coeficient de regresie, etc.)

1.4.7 Aparate cu monofascicul și dublu fascicul

În figura 1.10 a, b, c se prezintă schema bloc a instrumentelor cu un singur fascicul. Deoarece variațiile de emisie ale radiațiilor influențează semnalul înregistrat se folosesc echipamente cu dublu fascicul (fig.1.10 d) unde radiația luminoasă este divizată. O parte trece prin canalul de referință după care se combină cu partea ce a fost dirijată prin flacără. În modul acesta sunt eliminate erorile introduse de variația intensității luminoase furnizată de sursă./14/

Sursa de lumină trebuie să emită linia de rezonanță care este absorbită de atomii metalului analizat, aflați sub forma de vapori. Este necesar ca radiația sursei să fie modulată astfel încât să se poată amplifica selectiv lumina emisă de sursă și filtra semnalul introdus de emisie în flacără. Această modulare se poate realiza optomecanic prin poziționarea unei semioglinzi rotative între sursă și flacără sau prin intermediul alimentării electrice pulsatorii a sursei de radiație. (fig.1.10 c).

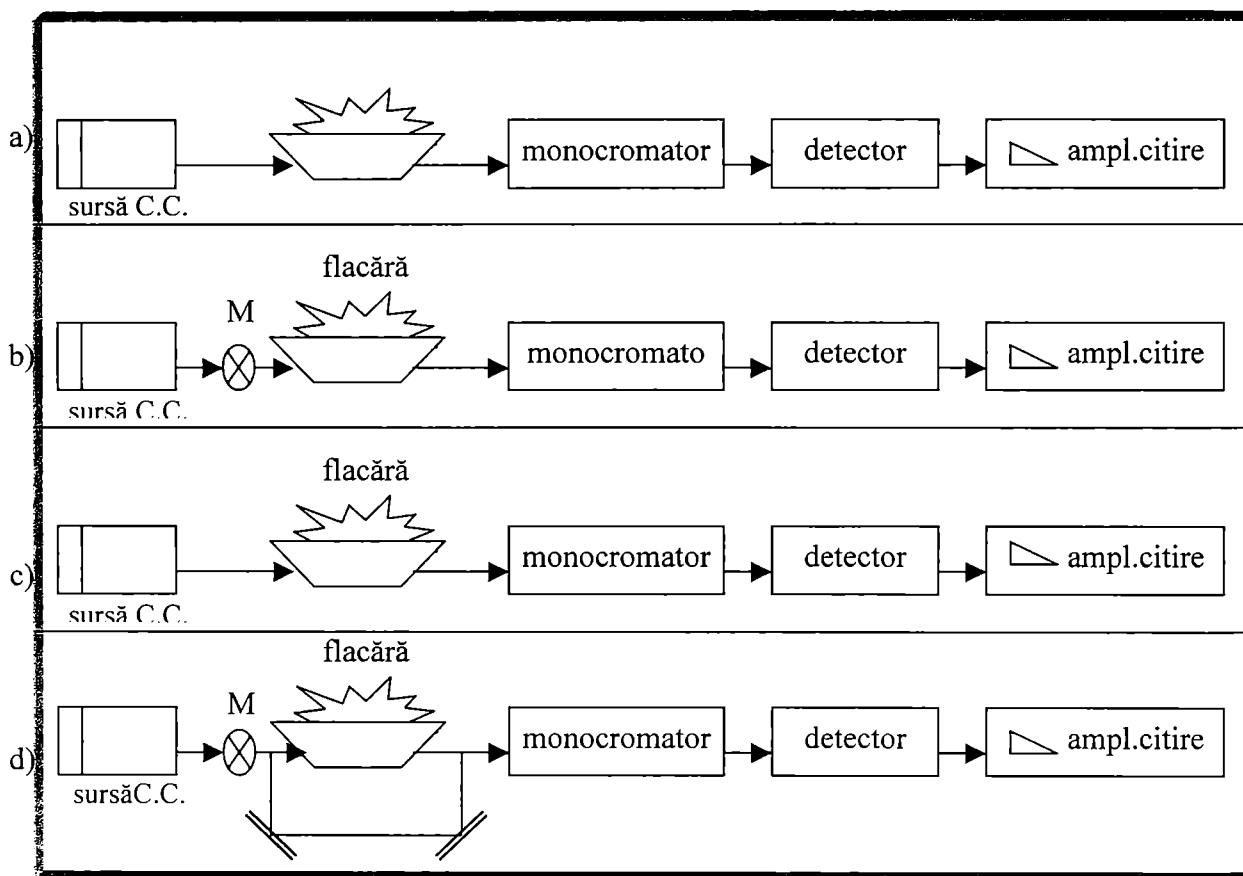


Fig. 1.10 – a,b,c,d

1.5 Corecția liniei de bază și a zgomotului de fond

Ca și în alte metode spectrometrice, SAA se caracterizează prin fluctuația liniei de bază și existența unui semnal diferențial – zgomot de fond – funcție de matricea probei de analizat. O serie de metode și proceduri au fost imaginat și preluate de către producția de echipamente pentru eliminarea sau cel puțin diminuarea limitărilor performanțelor SAA create de linia de bază și zgomotul de fond. În cele ce urmează se vor prezenta succint principiile modalităților cel mai frecvent adoptate la corecția liniei de bază și compensarea zgomotului de fond.

1.5.1 Corecția liniei de bază

În stabilitatea liniei de bază este creată, ca și la alte echipamente ce au la bază măsurători optice, de variația intensității luminoase a sursei de radiație.

Soluția tehnică cea mai frecvent adoptată pentru compensarea fluctuațiilor de intensitate a lămpii constă în adaptarea unei scheme optice în dublu fascicul optic la care se compară, în fiecare moment lumina emisă de sursă pe un pas optic direct față de ceea ce trece prin cuva optică de măsură (flacăra, cuptor, etc). Din raportarea celor două intensități se autocompensează fluctuațiile în fondul luminos emis de către sursa de radiație, semnalul astfel obținut fiind proporțional cu absorbția cauzată de către specia atomică urmărită.

Procedeul este aplicat nu numai la SAA dar și la spectrofotometria din vizibil, UV și IR, separarea fasciculului direct de cel indirect asigurându-se prin intermediul unei oglinzi sectoriale ce se rotește cu o viteză constantă (modulator optic). Întrucât semnalele obținute sunt de tip pulsatoriu, este necesară o demodulare a acestora pe cale electronică.

Corecția liniei de bază cauzată de fluctuațiile în intensitatea sursei de radiație nu permite însă o compensare a zgomotului de fond creat de matricea probei de analizat.

1.5.2 Corecția zgomotului de fond

În SAA de regulă o absorbție de origine diferită față de cea urmărită poate proveni de la o atomizare incompletă sau de la efectul indus de către matrice, efect care nu poate fi compensat ca la spectrometria clasică prin prevederea unui pas optic de referință.

Dacă la proba apoasă zgomotul de fond nu este important, în schimb la eșantioanele solide (sedimente, sol, aliaje, etc.) acesta capătă o importanță relevantă. Mai mult chiar, la probe lichide la care concentrația metalului urmărit este foarte scăzută, zgomotul de fond este foarte important (determinarea mercurului din lapte, a cadmiului din apa de mare, a plumbului din sânge, etc./10/).

Majoritatea interferențelor la SAA cu cuptor de grafit sunt datorate materiilor în suspensie, dispersia fondului molecular și fondului atomic. Toate acestea arareori contribuie în mod egal la o interferență, dar sunt grupate în genericul „fond de absorbție”. Primele încercări de corectare a fondului s-au bazat pe utilizarea unei linii de absorbție apropiate de cea de măsură. Procedeul a găsit însă o gamă restrânsă de aplicații datorită limitării în selecția unor linii de absorbție complementare bune.

O altă alternativă practică pe scară largă, care înlătură inconvenientul „liniei complementare” are la bază utilizarea, alături de sursa de radiație (HCL) a unei surse continue (de obicei deuteriu) pentru corecția fondului. Procedeul a fost imaginat de către Koirtzohann și Pickett în 1965 și are la bază trecerea alternativă prin cuva cu atomi a radiației sursei continue (D_e) și a acelei emise de HCL. Lumina de la HCL este absorbită atât de elementul de analizat cât și de „fond”, în timp ce lumina sursei continue (D_e) este absorbită de către fond, din diferența celor două semnale obținându-se o compensare a fondului.

Deși încă utilizat, sistemul prezentat mai sus se caracterizează printr-o serie de limitări mai ales la SAA cu cuptor de grafit la care, pentru proba cu un fond ce depășește 0,5 unități de absorbție conduce la rezultate incorecte.

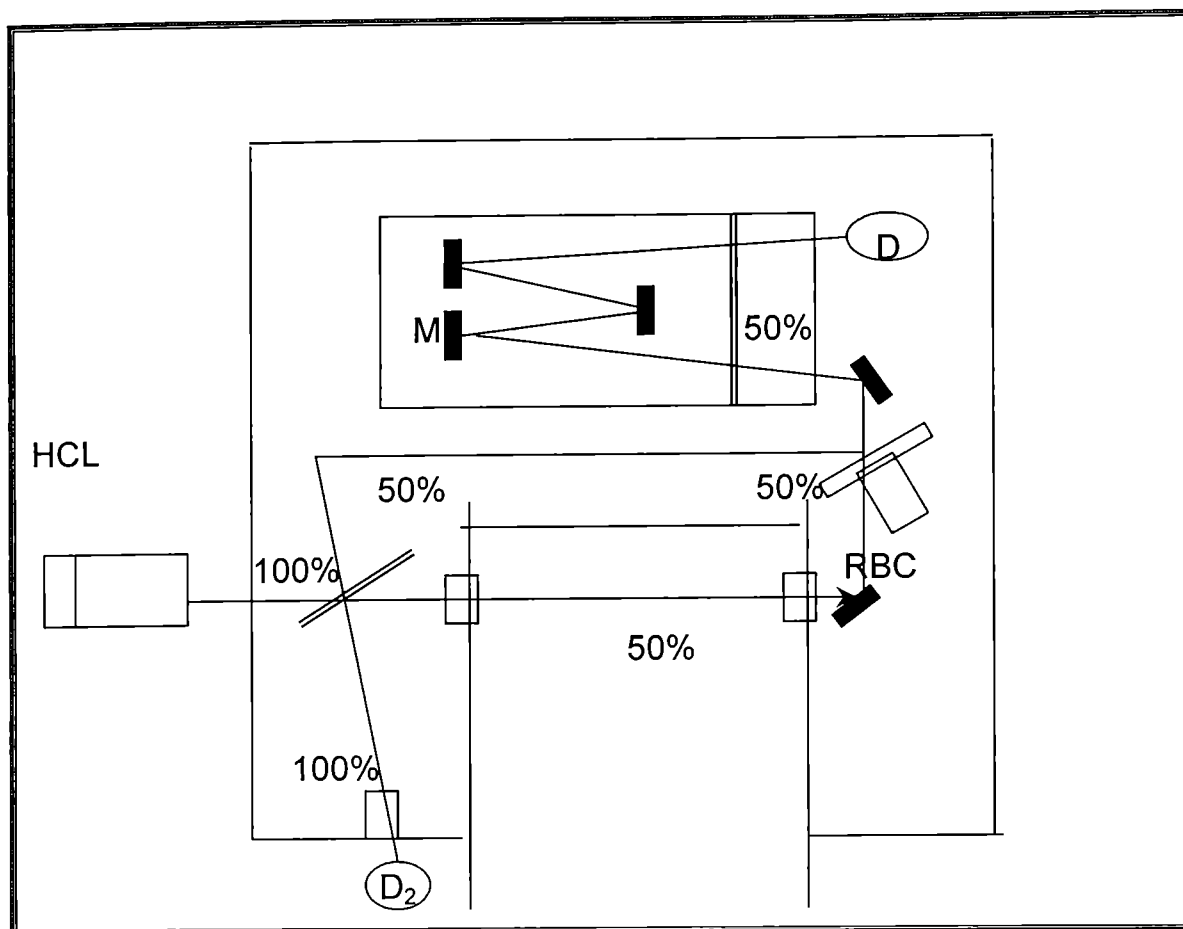
Corecția fondului prin utilizarea efectului Zeeman înlătură aceste inconveniente fiind adaptată, ca soluție tehnică de marea majoritate a firmelor producătoare de spectrometre cu absorbție atomică. Investigațiile inițiale au avut la bază prevederea unui câmp magnetic în jurul HCL (configurația Zeeman directă) sau al atomizorului (configurația Zeeman inversă). Schema Zeeman AC invers longitudinală a fost adoptată de către Perkin-Elmer, cea de tip AC Zeeman invers transversal de către Perkin-Elmer și Varian în timp ce DC Zeeman invers transversal este folosită de către Hitach. (unde AC = curent / câmp alternativ iar DC = curent / câmp continuu).

În sfârșit o alternativă, de asemenea recentă pentru compensarea fondului, are la bază adoptarea lămpilor cu catod cavitărilor de tip pulsatoriu.

În cele ce urmează se vor prezenta succint principiile ce stau la baza compensării fondului prin adoptarea unei surse continue de radiații, utilizarea efectului Zeeman și folosirea de surse de radiații pulsatorii și o analiză comparativă asupra performanțelor și limitărilor proprii fiecărei din aceste soluții tehnice /10,11/.

1.5.2.1 Corecția zgomotului de fond prin utilizarea unei surse continue de radiații

Sursa continuă (deuteriu în UV și Wolfram în vizibil) conținând un spectru larg de lungimi de undă nu va prezenta o atenuare a semnalului datorată elementului de analizat ci a fondului. În schimb radiația de rezonanță emisă de către sursa de radiații specifică va fi atenuată atât de atomii elementului urmărit cât și de „fond”. Din diferența celor două semnale se obține o atenuare a efectului fondului. /9/. Fig 1.11 prezintă o variantă instrumentală modernă care are la bază principiul enunțat mai sus. În locul modulatorului se folosește o oglindă sectorială rotativă care alternează radiația continuă, respectiv cea dată de lampa cu catod cavitărilor în sistem, dublu fascicul la fanta de intrare a monocromatorului. Sistemele clasice conduc la o pierdere de 50% a intensității luminoase.



D – detector ; M - monocromator

Fig.1.11 Sistem de compensare a fondului cu sursă continuă de deuteriu

1.5.2.2 Corectia zgomotului de fond prin utilizarea efectului Zeeman

Efectul Zeeman constă în scindarea liniei de absorbție atomică a unui element atunci când atomii acestuia sunt supuși unui câmp electromagnetic. Întrucât speciile moleculare sunt practic neafectate de câmpul magnetic, efectul Zeeman a fost utilizat la compensarea nivelului de fond după cum urmează:

1. - se înregistrează intensitatea radiației de rezonanță ce trece printr-un cuptor Massmann în absența câmpului electromagnetic. Aceasta corespunde sumei absorbției atomice proprii elementului de analizat cu cea a fondului indusă de specia moleculară.
2. - se repetă faza (1) dar în situația când asupra cuptorului se aplică un câmp electromagnetic. În acest caz se măsoară absorbția datorată fondului, linia de absorbție atomică nemaifiind detectată.
3. - din diferență (1) – (2) se compensează absorbția datorată fondului.

Corecția de fond Zeeman se poate aplica în mai multe moduri diferențiate după tipul câmpului electromagnetic (continuu sau alternativ) și poziționarea acestuia raportat la axul cuptorului (efect Zeeman longitudinal sau transversal).

Câmpurile magnetice continue conduc la o descreștere a sensibilității astfel încât sunt de preferat cele alternative. Spre deosebire de efectul transversal, efectul Zeeman longitudinal elimină componentele centrale PI ale liniilor scindate astfel încât nu mai este necesar polarizorul.

Figura 1.12 prezintă o schematizare a procedurii adoptat de firma Varian. În absența câmpului magnetic (situația A) absorbția totală măsurată corespunde fondului și atomilor elementului analizat. /9/

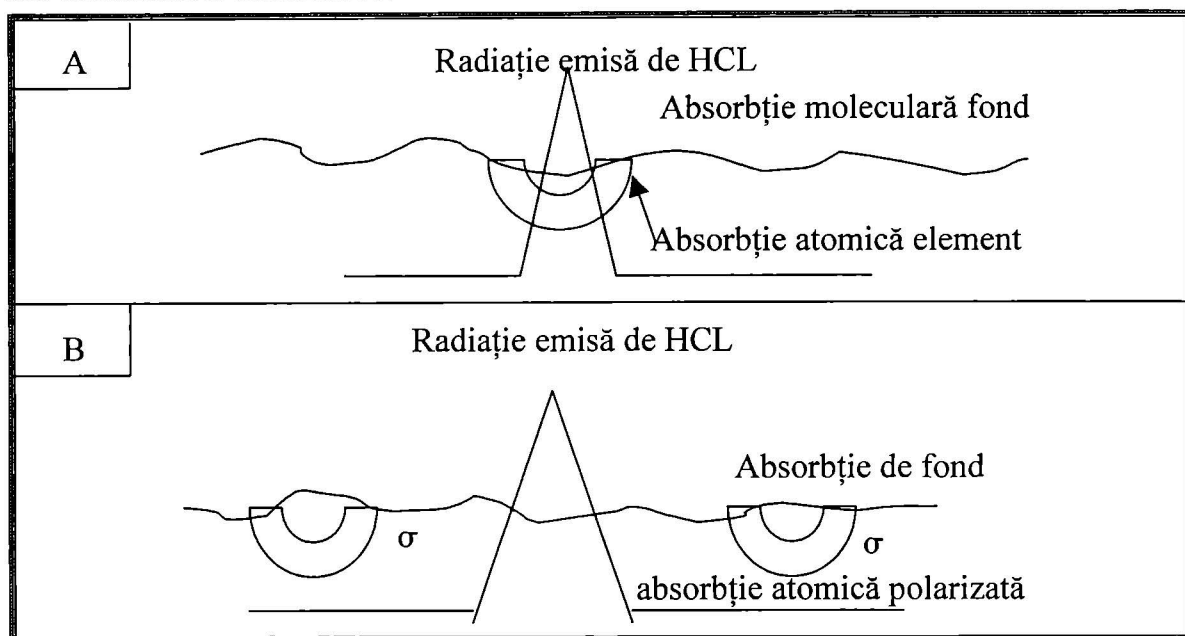


Fig. 1.12 Aplicarea efectului Zeeman în corecția fondului

La aplicarea unui câmp magnetic transversal, alternativ se măsoară doar semnalul dat de fond (situația B).

Corecția de fond poate fi îmbunătățită dacă în locul interpolării liniare se aplică una polinomială. În acest mod compensarea este îmbunătățită de 2-10 ori.

Tabelul 1.4 prezintă limitele de detecție ce pot fi atinse prin utilizarea efectului Zeeman la compensarea fondului.

Tabelul 1.4 Limite de detecție atinse prin utilizarea efectului Zeeman

Element	Lungime de undă nm	Fanta nm	Masa pg	Limite de detecție (pg)	
				Înălțime vârf	Arie semnal
As	193,7	0,5	10,0	5,0	8,0
Ar	396,2	0,5	5,0	4,0	4,0
Cd	228,8	0,5	0,2	0,2	0,2
Cr	357,9	0,2	1,5	1,5	1,5
Ni	232,0	0,5	4,8	10,0	10,0
Pb	217,0	1,0	2,0	3,0	5,0

(LD = 3 DS, unde LD = limita de detecție, DS = deviație standard).

De regulă corecția fondului prin efect Zeeman se realizează prin separarea liniei de tranziție sau rezonanță în cele trei componente precizate anterior. Dacă câmpul magnetic se aplică perpendicular pe radiație (Zeeman transversal) liniile se separă în trei componente: una centrală π nedepasată și două componente σ depasate la aceeași distanță în stânga și dreapta componentei π , distanța de deplasare fiind dependentă de intensitatea câmpului magnetic. Spre exemplu la o intensitate de 10KG aplicată la linia de rezonanță a Mg (285,2nm) rezultă componenta σ depasată cu $3,8 \times 10^{-3}$ nm față de componenta π . Componentele sunt polarizate cea de tip π fiind polarizată în direcția paralelă iar cele σ în direcție perpendiculară. La echipamentele cu modul paralel

(longitudinal) se înlătură componenta centrală (Π). În principiu corecția fondului prin efect Zeeman longitudinal se realizează astfel: când emisia luminoasă polarizată este paralelă cu câmpul magnetic ea este absorbită de vaporii atomici ai probei; dacă lumina emisă este perpendiculară pe câmpul magnetic nu intervine absorbția atomică specifică vaporilor atomici ci doar cea cauzată de dispersia luminii, și absorbția moleculară (fondul). Ambele sunt independente de liniile de emisie atât paralele cât și perpendiculare. În consecință dacă liniile de emisie paralele sunt utilizate ca linie a probei iar liniile perpendiculare sunt adoptate ca linie de referință prin diferența celor două absorbții se obține o corecție a semnalului de fond.

Figurile 1.13 și 1.14 prezintă o schematizare a sistemului adoptat pentru echipamente cu monofascicul și cuptor de grafit.

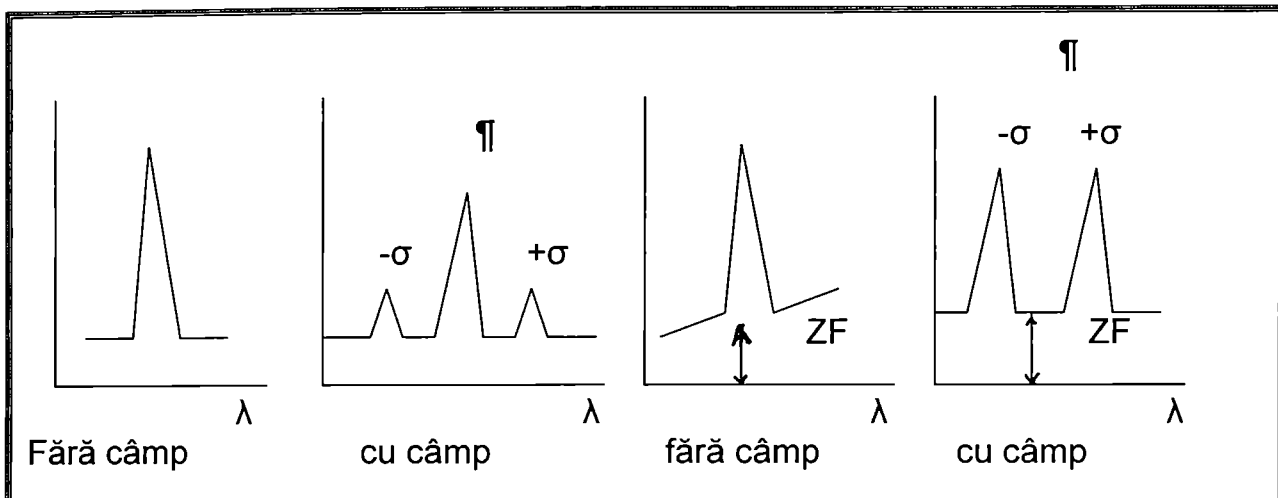


Fig 1.13 Efectul Zeeman normal aplicat la linia de rezonanță a cadmiului

Atunci când polarizorul este paralel cu planul de polarizare al componentei Π , semnalul măsurat corespunde absorbției elementului și fondului. În momentul în care polarizorul este însă perpendicular, prin acesta nu vor trece decât radiațiile specifice fondului.

Funcție de natura câmpului magnetic se apelează la două soluții:

- utilizarea unui câmp magnetic continuu, polarizorul oscilând între două valori care corespund: (i) zgomotului de fond și (ii) sumei zgomot de fond + absorbție element,
- utilizarea unui câmp magnetic alternativ (inchis/deschis) cu polarizorul astfel orientat încât componenta Π să nu poată penetra: Dacă câmpul magnetic este nul, detectorul măsoară absorbția totală, în timp ce în prezența acestuia se măsoară doar fondul (abs. Π nu este decalată). Din diferență se compensează zgomotul de fond.

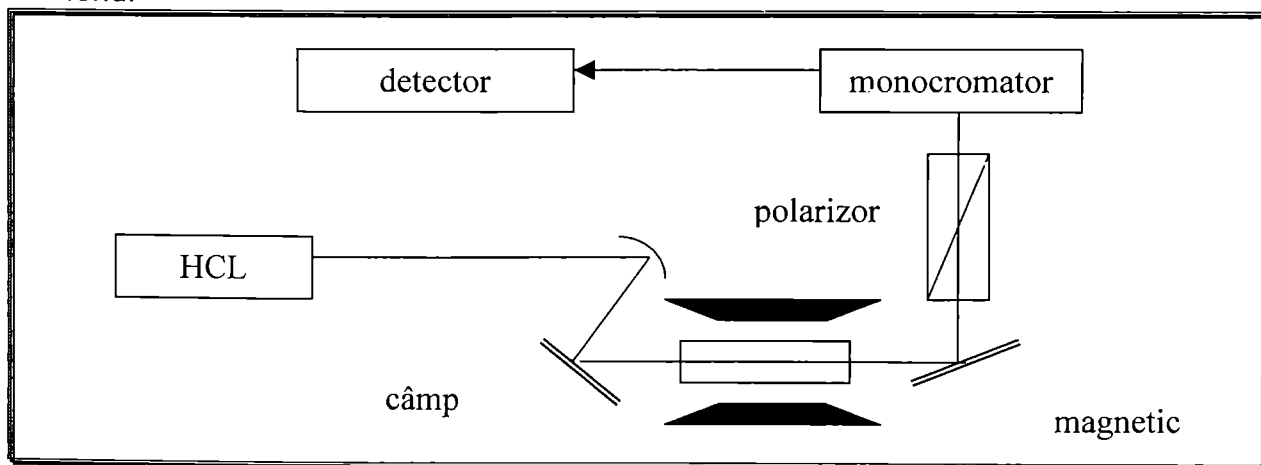


Fig.1.14 Principiul unui echipament cu monofascicul și corecția fondului prin efect Zeeman

Avantajele create prin adoptarea sistemului Zeeman derivă din faptul că el nu este afectat de structura fondului și interferențelor spectrale, dacă liniile sunt diferențiate cu 0,02 nm. Dezavantajele potențiale derivă din faptul că nu toate liniile atomice conduc la efect Zeeman normal. Astfel dacă liniile se suprapun peste linia de rezonanță a metalului analizat efectul Zeeman nu poate fi aplicat, sensibilitatea este afectată, iar două concentrații diferite din metalul analizat pot conduce la aceeași absorbție funcție de matrice (interferență).

1.5.2.3 Corecția zgomotului de fond cu lămpi pulsatorii

Această tehnică (Smith-Hieftie) implică alimentarea sursei de radiație (HCL) cu un curent pulsatoriu de mică și mare intensitate pe perioade de ordinul microsecundelor. Timpul trebuie să fie controlat precis astfel încât, la același ciclu, pe detector să ajungă același număr de fotoni. La curent de intensitate ridicată lumina emisă de lampă are un spectru mai larg divizat la mijloc. La curent normal sau scăzut se obține semnalul corespunzător absorbției cauzate de metalul analizat plus fondul. Operând lampa la curent ridicat se reduce sau elimină semnalul corespunzător metalului, dar se înregistrează cel specific fondului din diferență compensându-se zgomotul de fond.

Deși corecția de fond obținută pe această cale este precisă se reduce sensibilitatea măsurătorilor. În plus nu toate tipurile de lămpi (HCL) se caracterizează prin efectul de autorevenire la starea inițială prin modificarea curentului de alimentare.

1.6 Analiza cantitativă în spectrometria de absorbție atomică (SAA)

Spectrometria de absorbție atomică (SAA), spre deosebire de alte metode instrumentale care se înscriu în același domeniu de aplicație (ICP, sau GC-MS pentru compuși organo metalici” nu permite o „identificare și caracterizare globală” (scanare) a metalelor din probă ci o determinare selectivă pentru un anumit element. Astfel, comparativ cu analiza în plasmă cuplată inductiv (I.C.P.) sau cu măsurătorile gazcromatografice având ca detector mas-spectrometrul, echipamentele uzuale de tip SAA nu permit o evaluare cantitativă, de identificare preliminară a gamei de metale și a nivelurilor de concentrații. Tehnicile cuplate de analiză de tipul GC-AAS (gaz-cromatografie-absorbție atomică) reprezintă din acest punct de vedere o orientare recentă în domeniul spectrometriei analitice.

În consecință tehnicile de lucru pentru SAA, respectiv procedeele standard de operare, cele de asigurare a calității datelor analitice au o serie de elemente specifice comparativ cu alte metode instrumentale.

1.6.1 Tehnici de lucru

Metodele de analiză sunt diferențiate din punct de vedere al tipului de probă-apă, sedimente, tesuturi vegetale și animale, prin elementele specifice legate de: (i) condiționarea / tratarea prealabilă a probei pentru a putea fi analizată prin SAA și (ii) sistemul de elaborare aplicat, funcție de tipul probei (matrice).

Pentru spectrometria de absorbție atomică se definesc următoarele relații de bază și noțiuni aplicate la analizele ce se încadrează în sistemul internațional de asigurare a calității datelor analitice (ISO 17025) / IUPAC (1992).

- Transmitența = I/I_0 = este o indicație a fracțiunii de radiație incidentă care trece prin flacără și ajunge la detector;
- Procentul de transmisie %T = $100 \times I/I_0$
- Procentul de absorbție %A = $100 - \%T$

- Absorbanta = $\log I_0/I$ constituie caracteristica de corelare cu concentrația de metal analizat $A = a \cdot b \cdot c$ unde a este coeficientul de absorbție, b - lungimea drumului optic iar c - reprezintă concentrația de metal.

1.6.1.1 Pretratarea probei

În spectrometria de absorbție atomică proba de analizat trebuie adusă în soluție pentru a putea fi: (i) introdusă în flacără, (ii) în cuptorul de atomizare sau (iii) transformată prin procedee chimice în fază de atomi (SAA fără flacără aplicată la mercur).

Pretratarea probei de analizat însumează o serie de etape care cuprind în principal următoarele: (i) îndepărtarea substanțelor ce pot interfera (fondul) sau separarea selectivă a elementului urmărit, și (ii) transformarea elementului urmărit, din punct de vedere al speciației chimice în structura specifică adoptată la sistemul de etalonare. De exemplu în cazul mercurului, pretratarea probei implică următoarele etape:

- Separarea selectivă a compușilor de mercur (organic și anorganic) din proba de analizat prin operații de extracție selectivă (Hg-R) sau mineralizare (Hg-total),
- Reducerea sărurilor de mercur rezultate din prima fază la Hg^0 după care urmează analiza prin SAA fără flacără. De menționat că însăși faza de reducere poate fi direcționată pentru o analiză selectivă Hg total / Hg anorganic / Hg organic.

De subliniat faptul că modul de pretratare (procedura) trebuie să fie aplicat și la standardele (etalioanele) folosite pentru trasarea curbei de etalonare.

1.6.1.2 Procedee de etalonare

Indiferent de etapa de pretratare a probei, spectrometria de absorbție atomică este o metodă de analiză ce impune o etapă de „calibrare” respectiv de definire și caracterizare a funcției de transfer. Funcția de transfer se definește drept corelația dintre semnalul măsurat (înregistrat) și concentrația elementului din proba de analiză.

Relația dintre citirea directă din soluții complexe de probă și citirea directă din soluții pure (etalioane) este dată de :

$$d_0 = dF(m) + F(c) \quad (1.44)$$

Unde d și d_0 sunt valorile citirilor obținute cu soluții complexe respectiv soluții pure iar $F(m)$ și $F(c)$ sunt funcții care exprimă efectele multiplicative și cumulative ale interferențelor.

Pentru SAA, funcția $F(c)$ se poate considera o sursă de abateri de ordin inferior când puterea de rezoluție a dispozitivului spectral este ridicată și fondul dat de sistemul de citire este corectat automat sau adus la zero. În acest caz relația (1.44) devine:

$$d_0 = dF(m) \quad (1.45)$$

În practică funcția de corecție $F(m)$ este diferită de unitate cu cât sunt mai accentuate diferențele în echilibrele de ionizare și nivelul de disociație sau autoabsorbție etc, între soluțiile pure și soluțiile complexe. Din această cauză la SAA, alături de metoda curbei de etalonare s-au adoptat o serie de alte procedee care permit eliminarea sau diminuarea diferitelor tipuri de interferențe.

În principiu se disting astfel două categorii generale de etalonare în SAA: (i) metode directe și (ii) metode indirecte.

1.6.1.2.1 Metode directe bazate pe curba de etalonare

Aceasta are la bază etalonarea sistemului de măsură cu soluții etalon pe un domeniu apropiat (1-2 decade de concentrații) de cel aproximativ pentru proba de analiză. Soluțiile etalon se supun aceluiași operații ca și proba de analizat (mineralizare, extracție, etc) astfel încât posibilele erori să se autocompenseze în cea mai mare parte. În anumite cazuri elementele interferente se adaugă atât la probă cât și la etalonare, în concentrații

ridicate față de pragurile de valori uzuale pentru siguranța de autodiminuare a efectelor induse de către acestea.

1.6.1.2.2 Metode bazate pe adaosul curent

Cele mai folosite metode de acest gen au la bază următoarele procedee:

- metoda curbelor de corecție,
- metoda rețelei,
- metoda tamponării,
- metoda blocării efectului ionilor perturbatori,
- metoda standardului intern,
- metoda soluțiilor complexe,
- metoda adaosului de soluție etalon.

La concentrații mici de element se aplică metoda ADAOSURILOR STANDARD, concentrația probei determinându-se prin calcul sau grafic.

În cazul acestei metode matricea chimică se menține aproximativ constantă la probele de analizat. Prin matricea chimică se înțelege prezența tuturor ionilor din soluție ce însoțesc elementul de analizat.

În metoda adaosurilor standard cu aducere la volum constant se determină absorbanta pentru probă (A_x) și pentru o serie de soluții constând tot din proba de analizat la care s-au adăugat cantități crescânde și cunoscute (C adaos) din elementul de determinat. Toate soluțiile se aduc la același volum. Influența matricei chimice va fi aceeași în toate soluțiile, volumul soluției cu proba fiind constant în toate determinările.

Se reprezintă grafic absorbanta pentru proba de analizat și pentru proba cu adaos și se determină concentrația probei, fie prin calcul, fie prin metoda grafică.

Prin metoda grafică, se construiește curba de etalonare (fig 1.15) și se prelungește până întâlnește abscisa. Concentrația se citește direct în punctul de intersecție al dreptei cu abscisa, valoarea numerică fiind luată pozitiv.

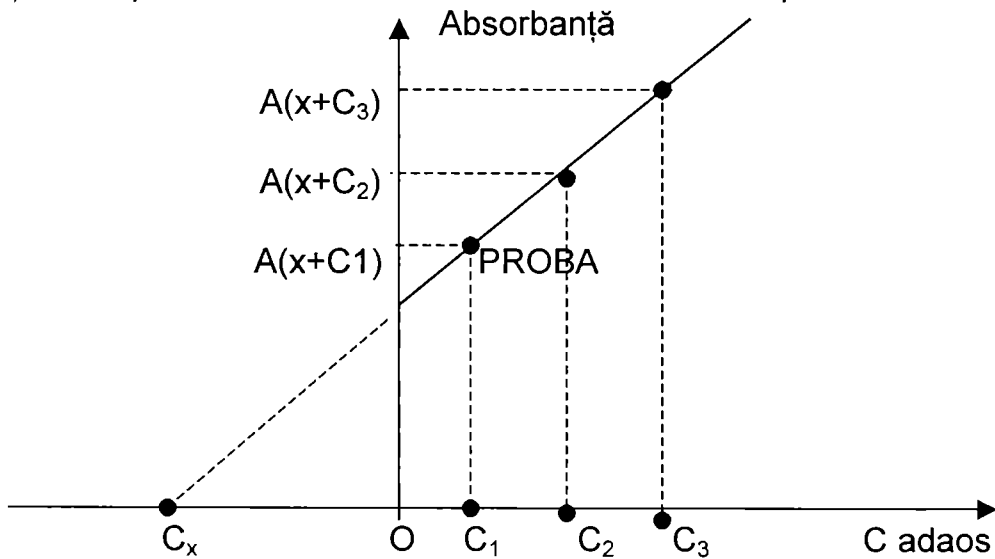


Fig. 1.15 Pricipiul metodei adaosului standard, fără efect de matrice

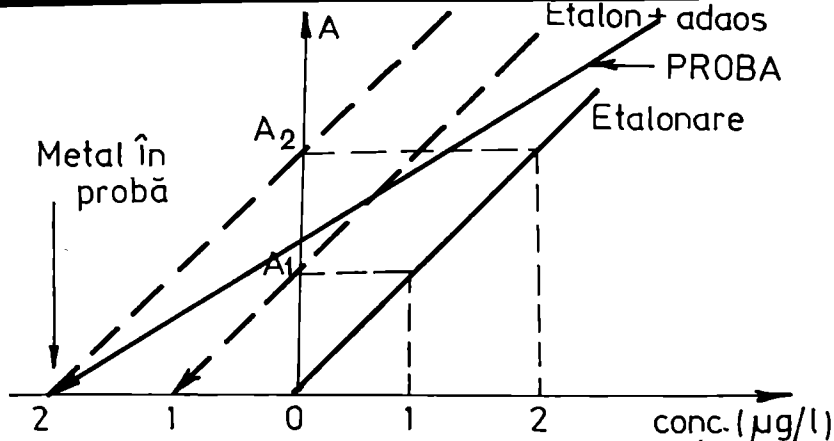


Fig.1.16 Principiul metodei adaosului standard, la probă cu efect de matrice

Metoda adaosului standard este cea mai frecvent utilizată mai ales la analiza probelor de apă. După cum se va vedea la partea II-a (partea experimentală) se pot imagina o serie de alternative prin similitudine cu cea practică la analiză cu E.I.S. (electrozi ion selectivi) respectiv: (i) monoadaos, (ii) biadaos, (iii) adaos multiplu (curbele Gran), (iv) diluție 1/1 și monoadaos etc.

Figura 1.16 prezintă principiul metodei adaosului multiplu (probe cu efect de matrice) la care din punct de vedere metodologic se disting următoarele etape:

- 1^o Pe soluție având fond cât mai apropiat de cel al probei (concentrație de săruri, vâscozitate) se fac adaosuri de soluții etalon ale metalului urmărit; adaosul este astfel calculat încât diluția să nu depășească 1%; De regulă se realizează 5-7 soluții „martor” cu adaos cunoscut, curba astfel obținută constituind curba de etalonare relativ la care absorbanta corespunzătoare probei fără adaos trebuie scăzută din absorbantele măsurate atât la etaloane cât și la probe.
- 2^o Pe o serie de 5 etaloane în serie crescătoare a concentrației se fac 5 adaosuri cunoscute, trasându-se un grafic similar cu cel dat, fig.1.16. Prin extrapolarea pe abscisă se calibrează aceasta (partea din stânga) în unități de concentrații,
- 3^o La proba de analizat se efectuează aceleași adaosuri cunoscute ca și la etalonare (minim 5), extrapolându-se curba obținută în stânga ordonatei la origine. Din citirea pe abscisă se determină concentrația de metal din probă.

În cazul în care în probă nu există interferențe curba obținută prin adaos la probă trebuie să fie paralelă cu cele obținute la etalonare. Dacă proba conține însă interferențe panta va fi diferită. Astfel de exemplu prin citire directă (fig.1.16) la probă se obține o absorbantă A_1 respectiv $2\mu\text{g/l}$, în timp ce concentrația reală este dată de aceeași absorbantă A_1 , dar raportată la proba adaosului multiplu ($3\mu\text{g/l}$).

Metoda adaosului multiplu este frecvent adoptată pentru eliminarea efectului de matrice indus de către natura probei (îndeosebi vâscozitate – sânge, urină, apă de mare etc). O serie de considerente trebuie însă analizate astfel încât procedul să fie corect aplicat:

- (i) adaosul multiplu nu trebuie să conducă la modificarea matricei, ca atare este indicat ca diluția prin adaos să nu depășească 1%,
- (ii) cospecia (anionul) metalului din soluția de adaos nu trebuie să inducă efecte secundare, atât din punct de vedere al unei interferențe proprii dar și al reacției chimice cu speciile interferente din proba de analizat (precipitari, complexări, etc).
- (iii) absorbantele la probă și respectiv proba cu adaosuri trebuie să se situeze pe porțiunea liniară a curbei de etalonare; De aceea se recomandă ca cele 5-7 adaosuri să se înscrie între concentrația finală care să fie de $x_2 \dots x_{10}$ față de cea a metalului de probă.,
- (iv) pe cât posibil este necesar a se păstra un raport Me/interferență astfel încât la adaosuri să nu se afecteze (diminueze) efectul de interferență ca urmare a modificării ponderii concentrației de metal,

(v) valoarea de fond obținută la soluțiile etalon trebuie să fie similară cu cea a probei analizată în absența metalului considerat, condiție care însă este cel mai dificil de realizat.

1.6.2 Caracteristici analitice primare ale metodei spectrometrice de absorbție atomică

Acestea se referă în esență la limita de detecție și sensibilitate. Limita de detecție este definită prin concentrația unui element exprimată în $\mu\text{g/ml}$ care dă un semnal dublu deviației standard a zgomotului de fond, deviația standard fiind măsurată pentru minim 10 semnale secvențiale. Zgomotul de fond se obține prin pulverizarea în flacără a soluției martor (fără elementul de analiză) cu matrice chimică apropiată de a elementului de analizat.

Sensibilitatea în spectrometria de absorbție atomică este definită prin concentrația elementului, în soluție apoasă, exprimată în p.p.m ($\mu\text{g/ml}$ sau mg/l) care dă o absorbanta de 0,00436 (echivalentă cu 1% absorbție a radiației transmise). Domeniul optim de concentrații în care se determină elementul este de 20-2000 ori mai mare decât sensibilitatea. De exemplu la magneziu sensibilitatea este 0,003 $\mu\text{g/ml}$, iar domeniul optim de concentrație este 0,06-0,8 $\mu\text{g/ml}$.

1.6.2.1 Limita de detecție

Grupul de Spectroscopie de Absorbție atomică al Societății din Anglia a propus o definiție mai generală a limitei de detecție care să poată fi aplicată atât la citiri „integrale” cât și „directe”. Se definește astfel limita de detecție (LD) ca fiind cantitatea minimă dintr-un element ce poate fi detectată cu o certitudine de 95%. Aceasta este cantitatea din element ce produce o citire egală cu dublu deviației standard dintr-o serie de cel puțin 10 determinări la, sau aproape de nivelul de absență al metalului considerat.

1.6.2.2 Sensibilitatea

Sensibilitatea este în general considerată ca fiind panta curbei de corelație absorbția = f(concentrație). La spectrometria de absorbție în flacără ea este dată, după cum s-a menționat, de concentrația de element necesară pentru a produce o absorbție de 1% sau $\mu\text{g/ml}$ element care dă o absorbanta de 0,0044.

Dacă măsurătorile sunt efectuate pe porțiunea liniară a curbei de etalonare, sensibilitatea poate fi determinată prin citirea absorbantei produsă de o concentrație cunoscută a elementului și rezolvarea ecuațiilor de proporționalitate date mai jos:

$$\frac{\text{conc.std.}}{\text{Abs.masurata}} = \frac{\text{sensibilitate}}{0,0044} \quad (1.45)$$

$$\text{sensibilitate} = \frac{\text{conc.std.} \cdot 0,0044}{\text{Abs.masurata}} \quad (1.46)$$

Valorile de sensibilitate la un set de standarde depind de condițiile instrumentale și tipul de echipament. Din datele de sensibilitate se determină condițiile instrumentale optime.

De subliniat însă faptul că sensibilitatea nu dă nici o informație privitoare la zgomotul de fond. Figura 1.17 prezintă sensibilitatea la două elemente. În cazul elementului A sensibilitatea și limita de detecție ale sistemului sunt aceleași. Pentru elementul B, unde zgomotul de fond este foarte scăzut limita de detecție este îmbunătățită (mai scăzută).

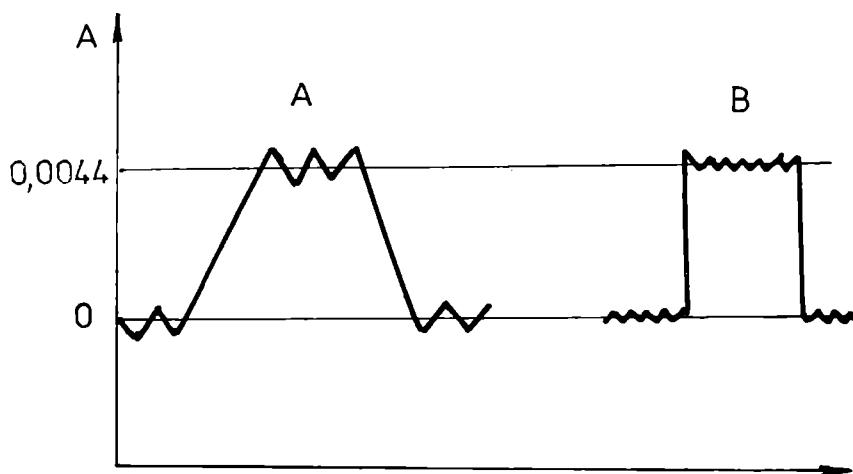


Fig.1.17 Sensibilitatea și limita de detecție la două elemente

1.6.2.3 Alte caracteristici

Atât limita de detecție cât și sensibilitatea nu pot fi folosite la anticiparea preciziei ce poate fi obținută la probe ce conțin elementul de analizat în concentrații de 50-100 ori superioare sensibilității condiții care reflectă situațiile cele mai frecvente în analizele de serie. De aceea s-a propus termenul de „index de performanță” care este definit drept concentrație în soluții apoase și deviația standard relativă care conduc la o absorbantă de 0,44 măsurată sau normalizată la o lărgime a benzii spectrale a zgomotului de 0,25 Hz (echivalent cu o constantă de timp de o secundă).

Indexul de performanță (IP) s-a ales la o absorbantă de 0,44 din următoarele motive:

- 1 – precizia instrumentală se situează în domeniul optim (fig.1.18)
- 2 – valoarea sensibilității se poate aproxima ușor din raportul I.P/100
- 3 – precizia este de regulă constantă la concentrații apropiate de I.P
- 4 – se poate estima limita de detecție deoarece atât absorbanta cât și precizia de măsură (zgomotul liniei de bază) sunt implicate
- 5 – lărgimea benzii de zgomot devine o valoare constantă.

Figura 1.18 prezintă poziționarea relativă a sensibilității limitei de detecție și a indexului de performanță. De asemenea în tabelul 1.5 sunt redată valori tipice ale unor indecși de performanță.

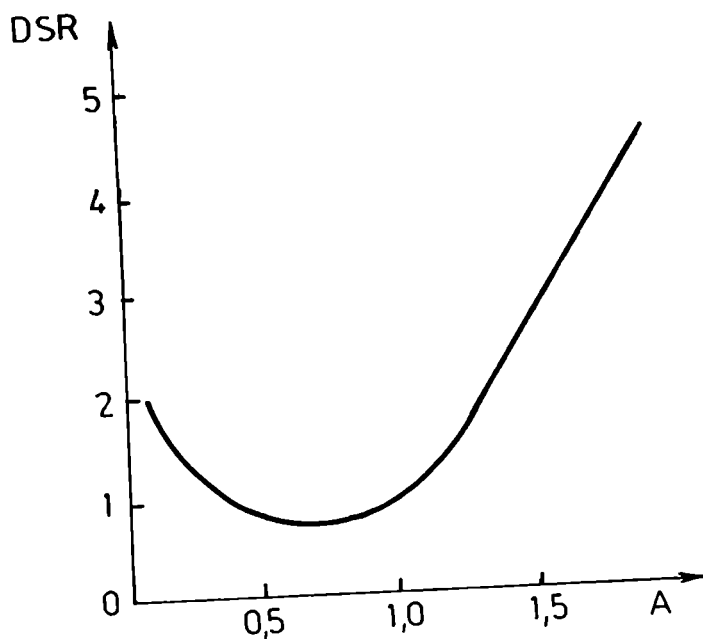


Fig. 1.18 Curba teoretică de corelare a preciziei cu absorbanța

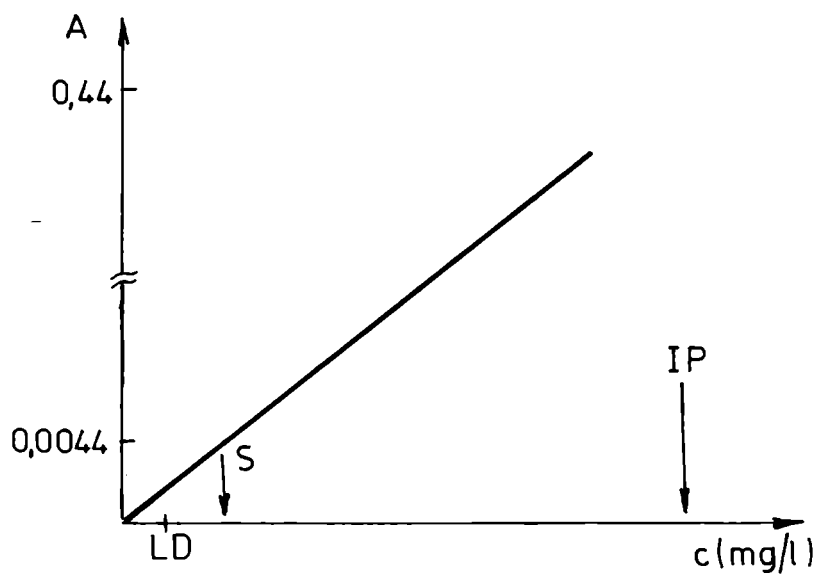


Fig. 1.19 Dispunerea sensibilității, limitei de detecție și a adaosului

Tabelul. 1.5 – Valori tipice ale I.P.

Element	R.S.D. %	Index de performanță Concentrație (ppm)
Sb	0,8	8,0
Cd	0,5	0,5
Ca	0,2	6,0
Cr	0,3	5,0
Cu	0,3	2,0
Pb	0,5	10
Mg	0,44	0,8
Ni	0,35	3,0

1.6.3 Metode de îmbunătățire a performanțelor analitice

Există o serie de proceduri de îmbunătățire a caracteristicilor primare a spectrometriei de absorbție atomică în speță a limitei de detecție și a sensibilității. În esență ele se pot grupa în două categorii:

- (i) – metode analitice bazate pe adoptarea unor proceduri de operare (pretratare probă/analiză) specifice,
- (ii) – perfecționarea din punct de vedere al instrumentației aferente (arzător de tip special, cuptoare de grafit).

În cele ce urmează se va prezenta succint prima categorie de metode.

1.6.3.1 Procedee de descreștere a limitei de detecție

În principal se disting trei alternative folosite frecvent (i) utilizarea de standard intern, (ii) îmbunătățirea procesului de atomizare și (iii) extracția/preconcentrarea în metalul utilizat.

1.6.3.1.1 Standardul intern

Precizia măsurătorilor în SAA este dependentă de menținerea unei populații constante de atomi în aria flăcării traversate de radiația luminoasă. Modificările, chiar și minore, în viteza de aspirație, configurația flăcării, raportul aer/combustibil afectează stabilitatea semnalelor măsurate care combinate cu variațiile aleatorii ale intensității radiației incidente și ale zgomotului de fond general conduc la reducerea preciziei măsurătorilor analitice.

Aplicarea standardizării interne în SAA se situează la nivelul anilor `70, criteriile de selecție fiind în principal preluate din spectrometria de emisie și bazându-se, în esență pe posibilitatea de măsurare simultană a două metale diferite și raportarea semnalelor (absorbanțelor) măsurate. Întrucât ambele elemente sunt analizate în condiții identice din punct de vedere al flăcării, fluctuațiilor cauzate de pulverizare s.a, raportarea semnalelor măsurate conduce la compensarea nivelului de zgomot aferent.

Pentru aceasta, echipamentul de analiză trebuie să aibă două canale.

Standardul intern pentru un anumit element trebuie să aibă în principal aceleași proprietăți fizico-chimice cu ale matricei și flăcării. Tabelul 1.6 prezintă în acest sens standardele interne frecvent adoptate în analiza unor metale.

S-a evaluat faptul că utilizarea de standarde interne conduce la îmbunătățirea preciziei de analiză de 2-5 ori.

La adaosul de standard intern, concentrația finală a acestuia trebuie să fie aceeași atât la probă cât și la soluțiile etalon. Din acest punct de vedere este mai indicat a se prelucra probele după, adaosul de standard intern erorile de ordin volumetric/pierderi, autocompensându-se.

Tabelul. 1.6 Standarde interne adoptate la analiza prin SAA

METAL	STANDARD INTERN
Al	Cr
Fe	Cr, Zn
Mn	Cd
Cu	Cd, Zn
Ni	Ni, Mn
Cd	Mn
Co	Mn
Zn	Mn, Cd
Pb	Zn
Ni	Cd
Na	Li
K	Li

Tabelul 1.7 prezintă o comparare între deviația standard relativă la măsurătorile directe și cu standard intern.

Tabelul. 1.7 – Efectul standardului intern

Element / Standard intern	D.S.R.	D.S.R. – Standard intern
<i>Al în ciment</i>	1,29%	0,93%
<i>Cu în aliaje</i>	0,63%	0,53%
<i>Ni în otel</i>	0,51%	0,18%
<i>Cu în bronz</i>	0,48%	0,44%

1.6.3.1.2 Îmbunătățirea eficienței de atomizare

Metodele de descreștere (îmbunătățire) a limitelor de detecție prin mărirea eficienței, fazei de pulverizare a probei în flacără pot fi considerate ca efecte asupra atomizării, următoarele proceduri fiind adoptate în această direcție.

a) Utilizarea de solvenți organici

Îmbunătățirea limitei de detecție prin utilizarea de solvenți organici este atribuită faptului că matricea organică are o vâscozitate și tensiune superficială inferioară apei, fapt care conduce la creșterea debitului de aspirație și în consecință a numărului de atomi din flacără.

b) Solvenți încălziti

Aspirarea în flacără de soluții apoase încălzite la temperaturi cuprinse în ecartul 20-90°C conduce la o îmbunătățire a semnalului de 1-4 ori, funcție de natura metalului și a temperaturii; cu toate acestea eficiența este de cca. 2 ori inferioară comparativ cu varianta (a).

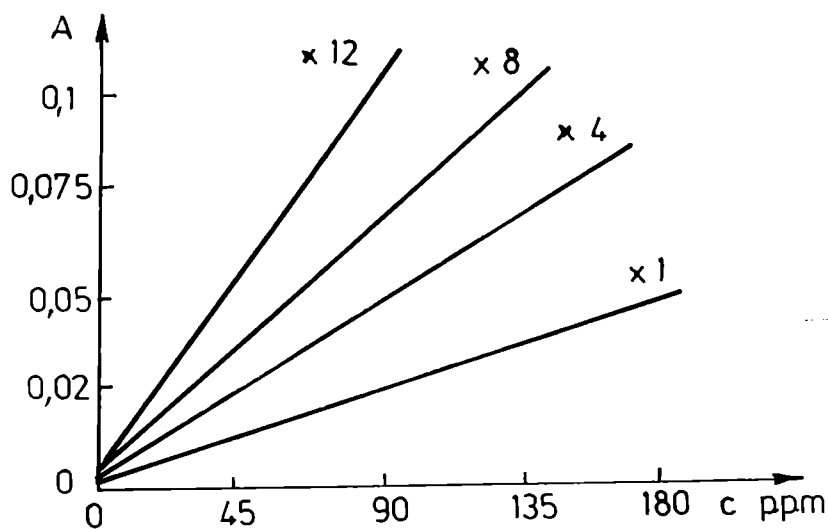


Fig. 1.20 Efectul traversării multiple a radiației asupra absorbanței

1.6.3.1.3. Modificarea geometriei flăcării

Mărirea pasului optic prin multiplicarea trecerii radiației luminoase prin flacără constituie o altă alternativă în îmbunătățirea limitei de detecție. De menționat că această multiplicare nu conduce la o creștere proporțională a performanțelor (fig.1.20) deoarece compoziția flăcării atomice nu este uniformă.

1.6.3.1.4. Alte metode

Deoarece limita de detecție este dependentă de zgomotul liniei de bază, metodele de descreștere ale acestuia conduc direct la îmbunătățirea performanțelor analitice. Extinderea, prin amplificarea scării de măsură, integrarea semnalului măsurat pe o anumită perioadă de timp permit o compensare, într-o anumită proporție a zgomotului de fond, o îmbunătățire a deviației standard (acest lucru este direct proporțional cu radicalul perioadei de integrare) și prin aceasta o diminuare a limitei de detecție.

1.6.3.2 Metode de creștere a sensibilității

Pentru instrumente la care se pot măsura diferențe de absorbție de 0,02-0,04%, s-au imaginat o serie de procedee de sporire a sensibilității dintre care se menționează adoptarea de camere de amestec încălzite, tuburi amplasate pe arzător, ampule cu probe evaporate, etc.

1.6.3.2.1 Camera de amestec încălzită

Încălzirea camerei de amestec la temperaturi de 300-500°C permite o creștere a eficienței arzătoarelor standard de 5-10% la absorbții de x10, x20 ori mai mari. Procedeele este însă limitat prin efectele de „memorie” introduse (contaminare de la o probă la alta), și nu în cele din urmă de creștere a zgomotului de fond.

1.6.3.2.2 Tuburi de ardere

Amplasarea și dirijarea flăcării în tuburi orizontale cu diametre de aprox. 1cm și lungimi de până la 90 cm, respectiv lărgirea drumului optic conduce la creșterea sensibilității determinării unui element (Zn). Procedeele este însă limitat de o serie de factori: (i) necesitatea încălzirii uniforme a tubului la 800-1000°C, (ii) creșterea zgomotului de fond, (iii) dificultăți în alinierea optică etc.

1.6.3.2.3 Ampule metalice

O altă alternativă are la bază introducerea în flacără a unor ampule de tantal, cu probă evaporată. Pentru Pb, Se, Cd, Ag și Zn s-au obținut creșteri ale sensibilității de 2....15 ori comparativ cu SAA convențională.

1.6.3.2.4 Alte modernizări

O serie de îmbunătățiri au fost aduse la cuptorul de grafit (Varian) astfel încât în locul unei distribuții asimetrice, maxime la mijloc să se obțină o temperatură constantă pe toată lungimea acesteia. Tuburile de acest gen sunt acoperite în interior cu grafit pirolitic /21/.

O altă îmbunătățire se referă la creșterea sensibilității de 2-3 ori prin întârzierea difuziei atomice în flacără, la probe ce trebuiesc diluate. În acest sens diluția este asigurată direct în camera de amestec prin amplasarea unui tub de cuarț cu o fantă dublă amplasată în flacăra de aer-acetilenă. Dacă pe traseul de ardere se interpune înainte de aspirație proba de analizat se obține o îmbogățire în atomii elementului de analizat fapt care se reflectă într-o sporire a sensibilității.

1.7 Interferențe în spectrometria de absorbție atomică

Dacă la început SAA a fost considerată ca fiind specifică, inafectată de interferențe, ulterior s-a dovedit că intervin o serie de perturbări mai ales la nivel de flacără, distingându-se în acest sens următoarele cauze (probabilități) de interferență: (i) matricea probei, (ii) chimice, (iii) ionizarea, (iv) spectrale, (v) excitarea și (vi) dispersia luminii.

Figura 1.21 prezintă sintetic fazele ce intervin la SAA și prin această cale unde pot apare interferențe, respectiv perturbări ale procesului de analiză.

Într-o primă etapă proba este aspirată și pulverizată în camera de ardere unde este amestecată, sub forma de aerosoli cu gazul de ardere. În această fază metalul se găsește încă sub forma dizolvată în picăturile de aerosoli. Prin încălzire se îndepărtează apa prin evaporare formându-se particule solide de material care cu cât temperatura este mai ridicată cu atât mai repede se lichefiază și apoi se transformă în vapori. Până la faza de vaporizare metalul se găsește legat de anioni sub formă de molecule care nu prezintă o absorbție atomică. Ulterior, după disocierea moleculelor se formează atomi individuali în stare de vapori care absorb radiația de rezonanță. Energia termică (temperatura) flăcării joacă rolul determinant în derularea fazelor prezentate mai sus, flăcările mai reci fiind supuse mai mult la interferențe și invers. Amestecul aer-acetilenă este satisfăcător pentru majoritatea elementelor în timp ce N_2O + acetilenă se folosește la elementele refractare (tab.1.8)./16/

Fig. 1.21 Procese în flacără și interferențe

SOLUȚIE	$M^+ + A^-$	PULVERIZARE	1 ^o
AEROSOLI	$M^+ + A^-$	EVAPORARE	2 ^o
SOLID	MA	LICHEFIERE	3 ^o
LICHID	MA	VAPORIZARE	4 ^o
GAZ	$M^0 + A^0$	ATOMIZARE	5 ^o
GAZ	M^*	EXCITAȚIE	6 ^o
GAZ	$M^+ + e^-$	IONIZARE	7 ^o

1.7.1 Efectul de matrice

Prima fază, cea de pulverizare este dependentă de matricea probei în speță de vâscozitatea și tensiunea superficială ale acesteia. Dacă acestea sunt diferite comparativ

cu cele ale etaloanelor folosite, precizia de analiză este afectată prin așa numitul „efect de matrice”

Tabelul.1.8 Temperaturile unor flăcări

Flacăra	°C
Aer – metan	1875
Aer – gaz natural	1700 – 1900
Aer – hidrogen	2000 – 2050
Aer – acetilenă	2125 – 2400
N ₂ O - acetilenă	2600 -2800

Un exemplu tipic îl constituie efectul creat de către acizi care se reflectă printr-o creștere a vâscozității probei, respectiv printr-o diminuare a vitezei de aspirație în flacăra și în consecință a absorbantei înregistrate (erori negative).

Erorile pozitive pot interveni în prezență de solvenți organici în probă care conduce la creșterea eficienței de atomizare.

Pentru prevenirea erorilor cauzate de matricea probei, este necesar ca etaloanele să aibă o matrice cât mai apropiată de aceasta. Adaosul de acizi, solvenți și alte procese de tratare prealabilă de la probe trebuie făcut în mod similar și la etaloanele de măsură.

1.7.2 Interferențe chimice

Cel de-al doilea tip de interferență poate fi generat în etapa a 5-a (fig.1.21) respectiv în procesul de atomizare. Dacă proba conține un component ce poate forma compuși stabili termic se produce o interferență chimică. Cel mai cunoscut exemplu este dat de interferența fosfaților asupra determinării calciului, unde fosfatul de calciu nu disociază total într-o flacăra de aer-acetilenă.

Interferențele chimice în SAA, sunt în general, diferențiate în patru categorii după cum urmează:

- 1.7.2.1 *Descrescerea semnalului ca rezultat al formării unui compus mai puțin volatil (exemplul fosfaților la calciu),*
- 1.7.2.2 *Cresterea semnalului în urma formării unui compus mai volatil. Acest lucru se produce prin adaosurile la proba de solvenți organici,*
- 1.7.2.3 *Diminuarea semnalului ca rezultat al incluziunii metalului într-o matrice mai puțin volatilă, la nivel de aerosoli și faza de pulverizare,*
- 1.7.2.4 *Amplificarea semnalului prin formarea unei matrici mai volatile la nivel de aerosoli (inversul lui 1.7.2.3).*

Metodele de diminuare a interferențelor chimice depind de tipul acestora. În cazul fosfaților de exemplu, cea mai utilizată cale o constituie adaosul de exces de lantan sau stronțiu care formează compuși mai stabili cu fosfații. A doua alternativă o constituie îndepărtarea interferențelor cauzate de fosfați cu adaos de săruri de EDTA, calciul formând complecși mai stabili cu EDTA, decât cu fosfații, complecși ce se distrug ulterior ușor în flacăra. O altă cale de eliminare a interferențelor chimice cauzate de formarea de produși refractari termici o reprezintă adoptarea unor flăcări cu temperatură mai ridicată, în locul amestecului de aer – acetilenă, folosindu-se flacăra oxiacetilenică sau amestecul N₂O – acetilenă.

1.7.3 Ionizarea și autoabsorbția

Cea de-a treia interferență majoră care apare la SAA, în speță la flăcările fierbinți, este cauzată de ionizare. După cum rezultă din fig.1.22, procesul de disociere $MA \rightarrow M^0 + A^0$ nu se oprește întotdeauna la starea atomică ci poate fi conținută de procesul de ionizare, proces care conduce la diminuarea numărului de atomi în stare

fundamentală și prin aceasta la descreșterea absorbției radiației de rezonanță (erori negative).

Prezența concomitentă în proba de analiză altor elemente, alături de metalul considerat poate conduce atât la mărirea cât și la diminuarea procesului de ionizare. Adaosul de potasiu de exemplu la probe de sodiu permite o diminuare a ionizării ca urmare a următoarelor procese:



Metodele de eliminare a interferenței cauzate de ionizare au, de cele mai multe ori la bază adoptarea „tamponului de radiație” respectiv adaosul în exces la proba de analiză și etalonare a unui element ușor ionizabil care creează un număr mare de electroni în flacăra. Figura 1.22 prezintă astfel efectul adaosului de potasiu la analiza sodiului. În cazul calciului tamponul de radiație are săruri de lantan.

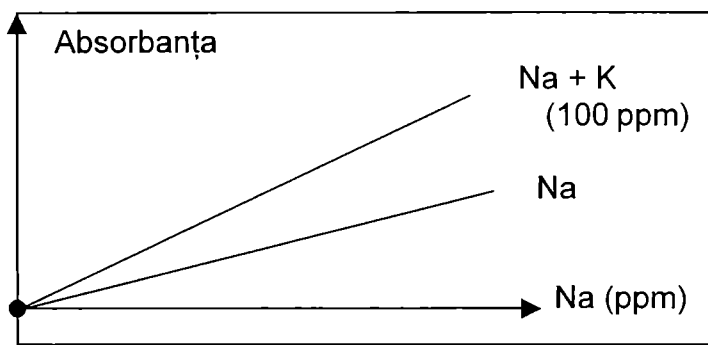


Fig.1.22 Efectul adaosului potasiu la analiza sodiu

1.7.4 Interferente spectrale

La SAA interferența spectrală intervine în situația când alături de metalul analizat un alt element absoarbe aceeași linie de rezonanță. Magneziul de exemplu prezintă o linie de absorbție foarte apropiată de cea a sodiului. Deoarece liniile de emisie tipice lămpilor cu catod cavitărilor au o lățime de cca. 0,002 nm, interferența spectrală este puțin întâlnită. Ea poate interveni însă la lămpile multielement care au linii de emisie corespunzătoare mai multor metale.

Prevenirea respectiv îndepărtarea interferențelor spectrale se asigură prin adaptarea unor fante mici la monocromator sau prin alegerea altei lungimi de undă la care nu intervin interferențele spectrale.

1.7.5 Alte interferente

Interferența de excitare este dată de modificarea temperaturii fazei de vapori atomici prin introducerea unei alte specii de atomi alături de metalul urmărit. Ea este frecvent întâlnită la spectrometria de emisie, dar mai puțin în cazul SAA..

În flăcările care conțin particule solide sau picături de solvent ce nu se vaporizează acestea pot dispersa radiația de rezonanță, fapt care conduce la înregistrarea unui semnal fals (eroare pozitivă). De menționat faptul că alături de dispersia luminii mai poate interveni absorbția moleculară (uneori definită ca absorbție de fond).

Interferența cauzată de dispersia luminii se poate îndepărta prin mai multe procedee, cele mai frecvent folosite fiind următoarele:

- prepararea unei soluții martor (probe oarbe) de aceeași compoziție cu cea corespunzătoare fondului, măsurarea absorbției acesteia la lungimea de undă corespunzătoare metalului analizat și scăderea acesteia din semnalul înregistrat la proba de analiză,
- corecția de fond prin măsurarea la proba de analiză la o lungime de undă foarte apropiată de cea a metalului și la care acesta nu absoarbe.
- Compensarea absorbției de fond prin utilizarea a două surse de radiație: o sursă de radiație continuă și o sursă pentru radiația de rezonanță. Sursa continuă (deuteriu pentru U.V. sau iodura de wolfram pentru vizibil) este introdusă alternativ în sistemul optic, emițând un spectru larg de radiații. Semnalul lămpii continuu este practic neatenuat de absorbția atomică, dar este diminuat proporțional cu „fondul probei”.

1.8 Aplicații analitice ale spectrometriei de absorbție atomică

Teoretic se poate afirma că nu există limite în aplicațiile SAA. Pentru o acuratețe și precizie suficientă regula generală o constituie adoptarea unui domeniu de măsură care depășește pragul $5 \times L.D$ (limita de detecție).

Aproximativ 67 de elemente pot fi determinate prin SAA, limita de detecție fiind cuprinsă în intervalul 0,1 – 1,0 $\mu\text{g/ml}$ la analiza în flacără; adoptarea atomizării electrotermice conducând la o scădere a limitei de detecție de 10 – 100 ori.

Date fiind performanțele SAA găsește o gamă largă de aplicații: analiza de aliaje, analize medicale, activitatea de monitorizare a mediului înconjurător (aer, apă, sol, sedimente). Alături de aplicațiile cu caracter general SAA joacă un rol important în caracterizarea proceselor de transport, transfer și transformare a metalelor la nivelul unităților hidrogeomorfologice (UNGM). Tabelul 1.9 prezintă sinoptic avantajele și limitările SAA în flacără. /11/

Tabelul 1.9 Avantaje și limitări ale SAA în flacără.

Avantaje	Dezavantaje
<ul style="list-style-type: none"> • Tehnică robustă, • Echipament ușor de manevrat, • Analize foarte operative (câteva sec./probă), • Grad de accesibilitate ridicat, • Costuri de analiză scăzute, • Volum de probă necesar analizei foarte scăzut, • Limite de detecție de 10-100 ori mai scăzute comparativ cu analiza în flacără, • Se poate asigura o operare automată, • Se poate asigura o pretratere a probei „în situ” 	<ul style="list-style-type: none"> • Formarea de gaze toxice, • Limite de detecție în domeniul 0,1-1,0 $\mu\text{g/ml}$, • Costuri de procurare relativ ridicate, • Necesitatea prelucrării prealabile a probei, • Vulnerabilitate la interferențe, • Necesitate corecție fond, • Întreținere prin operații relativ complexe, • Necesită specializare personal.

1.9 Spectrometria de fluorescență atomică

Spectrometria de fluorescență atomică, a fost descoperită și aplicată în chimia analitică de Winefordner în anul 1964.

Metoda constă în determinarea unui element dintr-o probă prin măsurarea radiației de emisie de fluorescență, rezultată la trecerea unei radiații electromagnetice de o anumită lungime de undă printr-un mediu ce conține atomii probei. Fluorescența atomică se aseamănă cu absorbția atomică, având aceeași aparatură și sisteme de producere a vaporilor atomici. Deosebirea constă în modul de plasare a sursei primare de radiații. Sursa primară de radiații este plasată față de axa sistemului de atomizare-monocromator-receptor sub un unghi de 90° (fig.1.23). În acest mod receptorii măsoară numai radiația de fluorescență și elimină radiația provenită de la sursa primară de radiații.

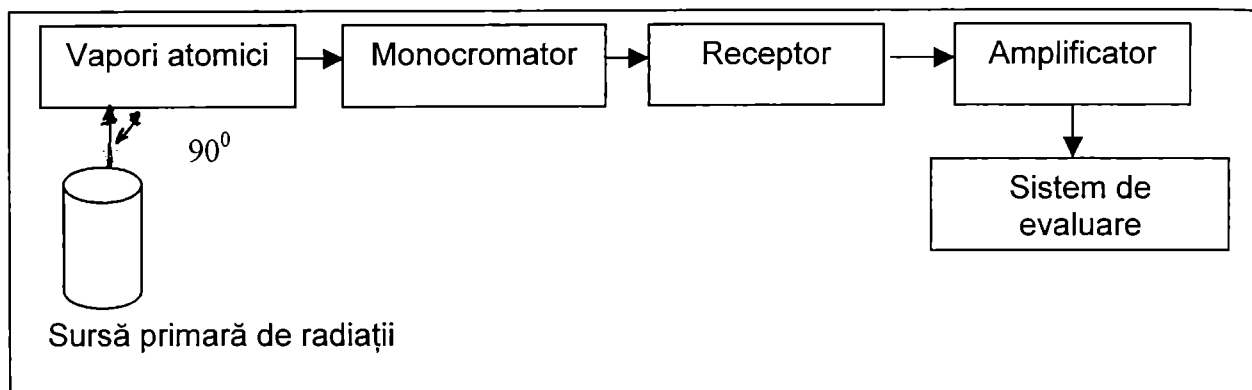


Fig. 1.23 Schema unui aparat de fluorescență atomică

Procesul de emisie de fluorescență atomică este legat de procesul de absorbție al radiației de către atomii probei. În urma absorbției radiației atomii probei trec în stări energetice excitate. Sunt posibile mai multe scheme de tranziții electronice, în urma acestora rezultând o linie de fluorescență care are aceeași lungime de undă cu a radiației incidente, numită linie de rezonanță și linii cu lungimi de undă mai mari sau mai mici numite linii de nerezonanță.

În fig.1.24 sunt prezentate tranzițiile de rezonanță în fluorescență atomică.

În schema a (fig.1.24), atomii trec din stare energetică fundamentală E_0 în urma absorbției radiației, în stare energetică excitată E_2 . La revenire în stare energetică E_0 , prin tranziții radiative se emite linia de rezonanță.

În schema b, (fig.1.24), atomii trec în stare energetică metastabilă E_1 prin tranziții neradiative apoi în stare energetică E_2 prin tranziție radiativă și la revenirea în stare energetică E_1 emit linia de rezonanță.

Dacă revenirea prin fluorescență nu se face la E_0 ci la un nivel E_1 , mai ridicat decât starea fundamentală E_0 (fig.1.25) se emite o linie cu lungime de undă mai mare decât linia absorbită, numită linie de fluorescență directă. Revenirea pe E_0 se face printr-un proces neradiativ.

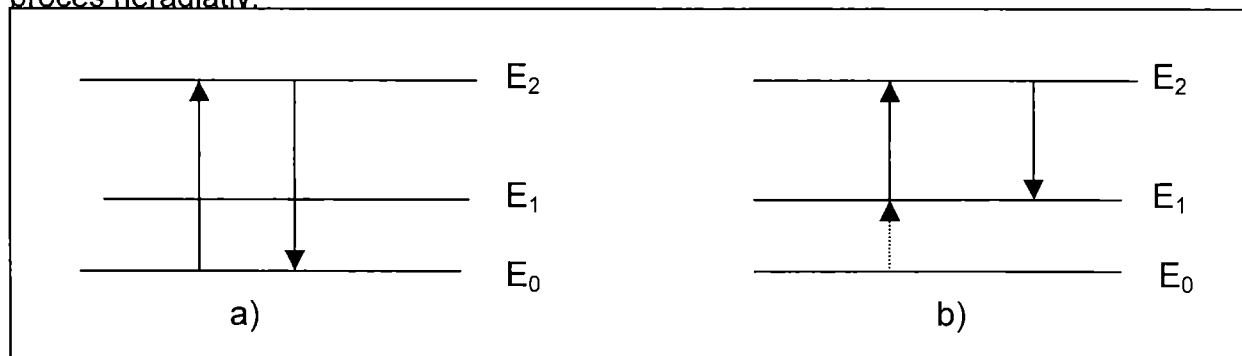


Fig.1.24 Tranziții de rezonanță în fluorescență atomică

Dacă revenirea pe E_1 se face neradiativ, prin pierdere de energie și apoi pe E_0 prin tranziții radiative (fig.1.25), linia emisă are lungimea de undă mai mare și se numește linie de fluorescență în trepte. La liniile de fluorescență directă, tranzițiile de

absorbție și de fluorescență au nivelul energetic superior comun spre deosebire de linia de fluorescență în trepte unde tranzițiile de absorbție și fluorescență au nivele energetice superioare, diferite.

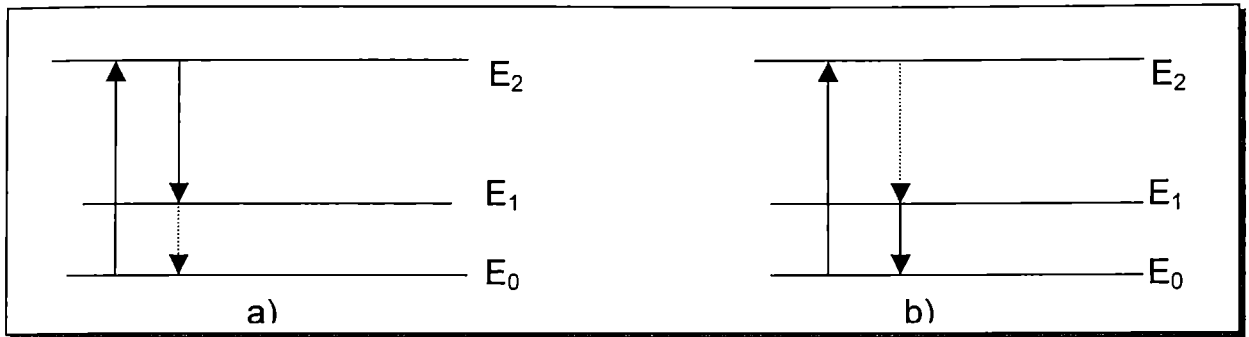


Fig.1.25 Tranziții de nerezonanță în fluorescență atomică

În fluorescență atomică se folosesc liniile de rezonanță, deoarece tranzițiile corespunzătoare au cea mai mare probabilitate.

Intensitatea radiației emise în fluorescență atomică depinde de numărul de atomi N_0 din starea energetică fundamentală și de intensitatea radiației emise de sursa de excitare conform relației:

$$I_F = KI_0N_0 \quad (1.51)$$

Unde: K = constanta

I_0 = intensitatea radiației emise de sursă

N_0 = numărul de atomi în stare fundamentală

Relația de mai sus arată că intensitatea de fluorescență este cu atât mai mare cu cât crește intensitatea sursei care luminează atomii probei (crește sensibilitatea metodei dacă se folosesc surse de radiații intense). Această caracteristică a fluorescenței atomice nu există la emisia sau absorbția atomică. La fluorescență atomică se folosesc ca surse de radiații lămpi de descărcare fără electrozi și lămpile cu catod cavitărilor de mare intensitate.

Fluorescența atomică este o metodă sensibilă pentru elementele care au linii de rezonanță situate în domeniul UV, ca mercur (cu linia de rezonanță la 253,7 nm) cadmiu (cu linia de rezonanță la 228,8 nm), zinc (cu linia de rezonanță de 213,8 nm).

Capitolul 2°

APLICAȚII ALE SPECTROMETRIEI DE ABSORBȚIE ATOMICĂ

În cadrul spectrometriei de absorbție atomică sunt determinate diverse elemente folosind ca sistem de atomizare flacăra sau sistem electrotermic.

În continuare sunt date condițiile de determinare a acestor elemente, date frecvent întâlnite în analiza chimică.

ALUMINIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 5-50 mg/l folosind lungimea de undă de 309.3nm.

Sensibilitatea: 1mg/l

Limita de detecție: 0.1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 1,000g de aluminiu metal (p.a). Se adaugă 15 ml de HCl concentrat peste metal, se acoperă paharul și se încălzește ușor. Când dizolvarea este completă, se transferă cantitativ într-un balon cotat de 1l și se aduce la semn cu apă distilată, deionizată; 1 ml = 1 mg Al (1000 mg/l).
2. **Soluția de KCl:** Se dizolvă 95 g de KCl în apă distilată, deionizată și se aduce la semn într-un balon de 1 l.
3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație, așa cum va rezulta din proba analizată fie direct sau după prelucrare. Pentru fiecare 100 ml de standard sau probă se adaugă 2,0 ml soluție KCl.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Al cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 309,3 nm.
3. Gaz: acetilenă

4. Oxidant: protoxid de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

Interferențe:

Aluminiu este parțial ionizat în flacăra de protoxid de azot- acetilenă. Această problemă poate fi controlată prin adăugarea unui metal alcalin (potasiu, 1000 μg/ml) atât la probă cât și la soluțiile standard.

NOTĂ:

- Următoarele linii pot fi de asemenea folosite:

308.2 nm sensibilitate relativă 1.

396.2 nm sensibilitate relativă 2.

394 nm. sensibilitate relativă 2,5.

ALUMINIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 20 - 200 μ g/l

Limita de detecție: 3 μ g/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1300⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 309,3 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este necesară corecția zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.

ARGINT

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0.1 – 4 mg/l folosind lungimea de undă de 328,1 nm.

Sensibilitatea: 0,06 mg/l

Limita de detecție: 0,01 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 1,575 g de AgNO_3 (p.a) în apă distilată, deionizată, se adaugă 10 ml HNO_3 conc. și se aduce la semn la 1 l. 1ml = 1 mg Ag (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație, așa cum va rezulta din proba de analizat fie direct sau după prelucrare.
3. **Soluția de iod, 1N:** Se dizolvă 20 g de iodura de potasiu, KI (p.a) în 50 ml de apă distilată, deionizată, se adaugă 12,7 g de iod, I_2 (p.a) și se diluează la 100 ml. Se depozitează într-o sticlă maron.
4. **Cianura de iod (CNI) soluție:** La 50 ml de apă distilată, deionizată, se adaugă 4,0 ml NH_4OH conc. 6,5 g KCN și 5.0 ml de I_2 soluție 1,0 N. Se amestecă și se diluează la 100 ml cu apă distilată, deionizată. Trebuie preparată o soluție proaspătă la fiecare două săptămâni.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Ag cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 328,1 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Standardele de azotat de argint sunt la lumină sensibilă. Soluțiile diluate obținute din soluția stoc trebuie aruncate după ce au fost folosite, deoarece soluțiile cu o concentrație mai mică de 10 mg/L nu sunt stabile o perioadă mai lungă de timp.
- Dacă are loc absorbția argintului pe pereții vasului, sau se formează AgCl, se face soluția bazică folosind NH₄OH conc. și se adaugă 1 ml soluție de CNI, pentru 100 ml probă. Se agită soluția și se lasă să stea 1 oră înainte de a începe analiza.
- Se poate folosi și o lungime de undă de 338,2 nm. Aceasta are o sensibilitate relativă de 2.

ARGINT

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 25 µg/l

Limita de detecție: 0,2 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare si temperatura: 30 sec. – 125°C
2. Timpul de calcinare si temperatura: 30 sec. - 400°C
3. Timpul de atomizare si temperatura : 10 sec. - 2700°C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 328,1 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este necesară corecția zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.

ARSEN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 - 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 1,320 g de trioxid de arsen (As_2O_3) (p.a) în 100 ml de apă distilată, deionizată care conține 4 g NaOH. Se acidulează soluția cu 20 ml HNO_3 conc. și se diluează la 1 litru. 1 ml = 1 mg As (1000 mg/l).
2. **Soluția de azotat de Ni 5%:** Se dizolvă 24,780 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (ACS) în apă distilată, deionizată și se aduce la semn la 100 ml.
3. **Soluția de azotat de Ni 1%:** Se diluează 20 ml de azotat de Ni 5% la 100 ml cu apă distilată, deionizată.
4. **Soluția de lucru de As:** Se prepară diluții din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Se transvazează porțiuni din soluția stoc, se adaugă 1 ml HNO_3 conc. 2 ml H_2O_2 30% și 2 ml din soluția de azotat de nichel 5%. Se diluează la 100 ml cu apă distilată, deionizată.

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125°C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1100°C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700°C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 193.7 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Dacă nu se cere solubilizarea sau dezagregarea, se ajustează conc. de HNO_3 din probă la 1% (v/v) și se adaugă 2 ml de H_2O_2 30% și 2 ml de azotat de nichel 5% la fiecare 100 ml de probă. Volumul de standard de calibrare trebuie să fie ajustat cu apă distilată, deionizată pentru a egala modificarea de volum a probei.

ARSEN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, - hidruri gazoase)

1. Scopul și aplicația:

Metoda cu hidruri este folosită la determinarea arsenului anorganic când este prezent la o concentrație de sau peste 2 $\mu\text{g/l}$. Metoda este folosită la apa potabilă, la apa foarte curată și la ape saline în absența concentrațiilor mari de Cr, Co, Cu, Hg, Mb, Ni, Ag.

2. Sumarul metodei:

Arsenul din probă este redus într-o primă fază la As trivalent folosind SnCl_2 și folosind Zn metal, este transformat în AsH_3 . Faza de hidrură este introdusă într-o flacără de argon – hidrogen la A.A.S.

Domeniul de lucru al metodei este 2 – 20 $\mu\text{g/l}$, iar lungimea de undă folosită este 193.7 nm.

3. Comentarii:

În analizarea apei potabile, celor mai multor ape de suprafață și subterane, arareori intervin interferențe.

AUR

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,5 – 20 mg/l folosind lungimea de undă de 242,8 nm.

Sensibilitatea: 0,25 mg/l

Limita de detecție: 0.1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 0,1000 g de aur metal într-un volum minim de apă regală¹. Se aduce aproape de uscare, se răcește și adaugă 5 ml HCl după care se diluează la 100 ml cu apă deionizată. Se păstrează într-un vas de sticlă închis (1 ml = 1 mg Au).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Au cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 242.8 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

AUR

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 600⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 242,8 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.

BARIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 20 mg/l folosind lungimea de undă de 553,6 nm.

Sensibilitatea: 0,4 mg/l

Limita de detecție: 0,1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 1,7787 g clorura de bariu ($\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, p.a.) în apă distilată, deionizată și se diluează la 1 litru. 1 ml = 1 mg Ba (1000 mg/l).
2. **Soluția de clorura de potasiu:** Se dizolvă 95 g clorură de potasiu, KCl, în apă distilată, deionizată și se aduce la semn la 1 litru.
3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc de Ba pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Se adaugă 2,0 ml de soluție de KCl la fiecare 100 ml de standard, cât și la proba de analiză. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată, fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Ba cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 553,6 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxidul de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat

BARIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 10 – 200 µg/l

Limita de detecție: 2 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1200⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 553,6 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de Instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Trebuie evitată utilizarea acidului clorhidric
- Datorită posibilelor interacțiuni chimice, nu trebuie folosit azotul drept gaz purtător.

BERILIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,05 – 2 mg/l folosind lungimea de undă de 234,9 nm.

Sensibilitatea: 0,025 mg/l

Limita de detecție: 0,005 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 11,6586 g sulfat de beriliu, BeSO_4 în apă distilată, deionizată care conține 2 ml acid azotic conc. și diluati la 1 litru. 1 ml = 1 mg Be (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampă de Be cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 234,9 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxidul de azot
6. Tipul flăcării: combustibil bogat

Interferențe

1. Sodiu și siliciu la concentrații de peste 1000 mg/l scad puternic absorbția
2. Ionul bicarbonat interferă și el, dar acest efect este eliminat când probele sunt acidulate la pH de 1,5.

BERILIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 30 $\mu\text{g/l}$

Limita de detecție: 0,2 $\mu\text{g/l}$

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125 $^{\circ}\text{C}$
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1000 $^{\circ}\text{C}$
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800 $^{\circ}\text{C}$
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 234,9 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Datorită posibilelor interacțiuni chimice și a sensibilității scăzute, este recomandat să nu fie folosit azotul drept gaz purtător.

CADMIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,05 – 2 mg/l folosind lungimea de undă de 228,8 nm.

Sensibilitatea: 0,025 mg/l

Limita de detecție: 0,005 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 2,282 g de sulfat de cadmiu ($3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, p.a) și se dizolvă în apă distilată, deionizată. 1 ml = 1 mg Cd (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampă de Cd cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 228,8 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă

CADMIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 0,5 – 10 µg/l

Limita de detecție: 0,1 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. Soluția stoc: Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”

2. Soluția de fosfat de amoniu (40%) : Se dizolvă 40 g de fosfat de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (p.a) în apă distilată, deionizată și se diluează la 100 ml.

3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Pentru fiecare 100 ml de proba se adaugă 2 ml de soluție de fosfat de amoniu.

4. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 500⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 1900⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 228,8 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

CALCIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,2 – 7 mg/l folosind lungimea de undă de 422,7 nm.

Sensibilitatea: 0,08 mg/l

Limita de detecție: 0,01 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se adaugă 1,250 g de CaCO_3 (p.a), uscat la 180°C timp de 1 ora înainte de a fi cântărit, la apă distilată, deionizată și se dizolvă cu o cantitate minimă de HCl; Se diluează la 1000 ml cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 0,5 mg Ca (500 mg/l).
- 2. Soluție de clorură de lantan:** Se dizolvă ușor și în porțiuni mici 29 g de La_2O_3 , în 250 ml HCl conc. (**ATENȚIE:** reacția este violentă) și se diluează la 500 ml cu apă distilată, deionizată.
3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Pentru fiecare volum de 10 ml de standard de calibrare sau proba se adaugă 1 ml de soluție de clorură de lantan. De exemplu la 20 ml de standard sau probă se adaugă 2 ml LaCl_3 . Volumul este de 22 ml.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampă de Ca cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 422,7 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: reducătoare

NOTĂ:

- Fosfatul, sulfatul, aluminiu interferă, dar interferențele sunt mascate prin adaosul de lantan. Erori în determinarea calciului se obțin dacă pH-ul probei este aproximativ 7. Din acest motiv standardele și probele sunt preparate în soluția diluată de HCl. Concentrațiile

de magneziu de peste 1000 mg/l cauzează și ele valori mai mici ale calciului.

Concentrații de până la 500 mg/l de sodiu, potasiu și azotați nu interferă.

- Pot apare interferențe ale anionilor dacă lantan nu este folosit în probe și standarde.
- Se poate folosi și lungimea de undă de 239,9 nm.

COBALT

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,5 – 5 mg/l folosind lungimea de undă de 240,7 nm.

Sensibilitatea: 0,2 mg/l

Limita de detecție: 0,05 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 4,307 g de clorură de cobalt, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a) în apă distilat, deionizată. Se adaugă 10 mL acid azotic concentrat și se completează la 1 litru cu apă distilată. 1 ml = 1 mg Co (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și de aceeași concentrație așa cum rezultă în proba analizată.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Co cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 240,7 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă

COBALT

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 900⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 240,7 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Azotul poate fi folosit ca gaz purtător, dar va conduce la sensibilități mai scăzute.

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0, 5 – 10 mg/l folosind lungimea de undă de 357,9 nm.

Sensibilitatea: 0,25 mg/l

Limita de detecție: 0,05 mg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 1,923 g trioxid de crom (CrO_3 , p.a.) în apă distilată, deionizată. Când solubilizarea este completă, se acidulează cu HNO_3 redistilat și se diluează la un litru cu apă distilată, deionizată. 1ml = 1 mg Cr (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să conțină același fel de acid și aceeași concentrație ca în probele de analizat.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Cr cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 357,9 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: protoxid de azot
6. Tipul flăcării: combustibil bogat

NOTĂ:

- Următoarele lungimi de undă pot fi de asemenea folosite:
359,3 nm, sensibilitatea relativă 4
425,4 nm, sensibilitatea relativă 2
427,5 nm, sensibilitatea relativă 3
428,9 nm, sensibilitatea relativă 4.
- Flacăra aer acetilenă poate fi folosită cu o sensibilitate bună, în absența ionilor fier, nichel și alte metale, care prin efectul de matrice pot produce interferențe.
În domeniul de concentrație de 50-200 $\mu\text{g/l}$ flacăra aer acetilenă nu poate fi folosită.

La concentrații mai mici de 50 $\mu\text{g/l}$ sunt recomandate metodele de absorbție atomică cu cuptor de grafit sau extracția cu solvenți.

CROM

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
- Soluția de azotat de Ca: Se dizolvă 11,8 g de azotat de calciu, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a) în apă distilată, deionizată și se diluează la 100 ml. 1 ml = 20 mg Ca.
- Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v). Pentru fiecare 100 ml soluție standard sau probă, se adaugă 1 ml de H_2O_2 30% și 1 ml de soluție de azotat de calciu.

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1000⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz purtător : argon
5. Lungimea de undă: 357,9 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Apa oxigenată este adăugat la soluția acidulată pentru a transforma cromul în crom trivalent. Calciu este adăugat la un nivel de peste 200 mg/l până la 1000 mg/l.
- Corecția zgomotului de fond este recomandată dacă proba conține săruri dizolvate în concentrații ridicate.

CUPRU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,2 – 5 mg/l folosind lungimea de undă de 324,7 nm.

Sensibilitatea: 0,1 mg/l

Limita de detecție: 0,02 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 1,00 g de cupru electrolitic (p.a). Se dizolvă în 5 ml HNO₃ redistilat și se aduce la semn la 1 l cu apă distilată, deionizată. Concentrația finală este de 1 mg Cu per ml (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Cu cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 324,7 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Pentru determinarea Cu sunt disponibile numeroase linii de absorbție. Prin selectarea lungimii de undă corespunzătoare, probele de cupru pot fi analizate pe un domeniu larg de concentrație. Pot fi folosite următoarele linii:

327,4 nm sensibilitate relativă 2

216,5 nm sensibilitate relativă 7

222,5 nm sensibilitate relativă 20

CUPRU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125°C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 900°C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700°C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 324,7 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

FIER

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,3 – 5 mg/l folosind lungimea de undă de 248,3 nm.

Sensibilitatea: 0,12 mg/l

Limita de detecție: 0,03 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. Soluția stoc: Se cântărește cu atenție 1,00 g de fier pur (p.a), se dizolvă în 5 ml HNO₃ redistilat și se încălzește dacă este necesar. Se completează cu apă distilată, deionizată la volum de 1L. 1ml = 1 mg Fe (1000mg/l).

2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să conțină același fel de acid și aceeași concentrație ca în probele de analizat.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Fe cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 248,3 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Următoarele linii pot fi de asemenea folosite:
248,8 nm sensibilitate relativă 2
271,9 nm sensibilitate relativă 4
302,1 nm sensibilitate relativă 5
252,7 nm sensibilitate relativă 6
372,0 nm sensibilitate relativă 10

Pentru concentrații mai mici de 0,05 mg/l sunt recomandate metodele de extracție sau atomizarea electrotermică cu cuptor de grafit.

FIER

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1000⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 248,3 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Azotul poate fi folosit ca gaz purtător.

IRIDIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 20 – 500 mg/l folosind lungimea de undă de 264,0 nm.

Sensibilitatea: 8 mg/l

Limita de detecție: 3 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 1,147 g de cloriridatul de amoniu $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ într-un volum minim de HCl de conc. 1% (v/v) și se diluează la 100 ml cu HCl 1% (1 ml = 5 mg Ir).
- 2.** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Ir cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 264,0 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: reducătoare.

IRIDIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 0,1 – 1.5 mg/l

Limita de detecție: 0,03 mg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 600⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 264,0 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Azotul poate fi folosit ca gaz de antrenare.

MAGNEZIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,02 – 0,5 mg/l folosind lungimea de undă de 285,2 nm.

Sensibilitatea: 0.007 mg/l

Limita de detecție: 0.001 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 0,829 g de oxid de magneziu MgO (p.a) în 10 ml de HNO₃ redistilat și se diluează la 1 l cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 0,50 mg Mg (500 mg/l)
- 2. Soluția de clorură de lantan:** Se dizolvă 29 g de La₂O₃ în 250 ml HCl conc. (**ATENȚIE:** Reacția este violentă), și se diluează la 500 ml cu apă distilată, deionizată..
- 3.** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. La fiecare volum de 10 ml de standard de calibrare sau probă, se adaugă 1 ml soluție de clorură de lantan.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Mg cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 285,2 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Interferența cauzată de aluminiu la concentrații mai mari de 2 mg/l este mascată prin adăugarea de lantan. Sodiu, potasiu și calciu nu cauzează nici o interferență la concentrații mai mici de 400 mg/l.
- Se poate folosi și lungimea de undă de 202,5 nm, sensibilitatea relativă este de 25.

MANGAN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,1 – 3 mg/l folosind lungimea de undă de 279,5 nm.

Sensibilitatea: 0,05 mg/l

Limita de detecție: 0,01 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 1,000g de metal de Mn (p.a) și se dizolvă în 10 ml de HNO₃ redistilat. Când dizolvarea este completă, se diluează la 1 l cu HCl 1% (v/v). 1 ml = 1 mg Mn (1000 mg/l)
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Mn cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 279,5nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Se poate folosi linia cu lungime de undă de 403,1 nm.
- La o concentrație de mangan mai mică de 25 μg/l se recomandă tehnica cu cuptor de grafit sau tehnici de extracție cu solvenți.

MANGAN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 30 $\mu\text{g/l}$

Limita de detecție: 0,2 $\mu\text{g/l}$

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1000⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 279,5 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Azotul poate fi folosit ca gaz de antrenare.

2.1 ANALIZA MERCURULUI PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ FĂRĂ FLACĂRĂ

Există o literatură de specialitate foarte bogată privitoare la determinarea mercurului prin absorbție atomică fără flacără. Numai în perioada 1975-1990 au fost publicate peste 10.000 de articole legate de dozarea mercurului din ape, sol, sedimente, aer, produse vegetale și animale. După 1985 ponderea principală a revenit analizelor chimice și celor de mediu, în speță dozarea selectivă a mercurului organic în prezența celui anorganic. Cuplarea tehnicilor de analiză HPLC-SAA, GCR-SAA cât și automatizarea determinărilor de mercur reprezintă problematica cea mai frecventă a literaturii de specialitate din anii 1990-2000.

Este demn de remarcat faptul că însăși firmele producătoare de echipamente și-au diversificat producția cel puțin în două direcții; (i) fabricarea de analizoare speciale pentru mercur (COLEMAN, PYEUNICAM, PERKIN ELMER s.a), (ii) prevederea de subansamble destinate măsurătorilor de hidruri metalice, inclusiv pentru mercur la spectrometrele cu absorbție atomică.

Este de evidențiat ponderea mare a articolelor de specialitate legate de analiza mercurului în ape, sedimente și în general la nivelul ecosistemelor acvatice. În ultimii zece ani investigațiile urmăresc o abordare integrată, respectiv caracterizarea celor „3T”-uri – transport, transfer și transformare a mercurului în mediu acvatic.

2.1.1 Principii generale

Reducerea ionilor de mercur la mercur metalic, separarea acestuia din soluție prin intermediul unui gaz purtător și supunerea fazei gazoase analizei prin SAA la lungimea de undă de 253,7 nm, iată pe scurt principiul metodei adoptate de cei mai mulți autori. Metoda este standardizată și înlocuiește metoda spectrofotometrică de dozare a mercurului cu ditizonă. Pe lângă faptul că determinarea prin SAA fără flacără este net superioară ca sensibilitate și selectivitate (limita de detecție fiind sub 1 ng, cu o deviație standard relativă de $\pm 8\%$) ea este deosebit de operativă, o analiză neimplicând mai mult de 5 minute.

2.1.1.1 Echipamente folosite

De cele mai multe ori, determinarea mercurului prin SAA fără flacără implică utilizarea de echipamente cu dublu fascicul /22/. Mai recent au fost comparate patru configurații Zeeman în determinarea Hg (23,24) câmpurile magnetice fiind atât de tip longitudinal cât și transversal. Sistemul care folosește câmpul magnetic longitudinal conduce la o precizie de 0,1% și se aplică în analize geologice.

La analiza de rutină se folosesc și spectrofotometre în U.V.. Sursa de lumină este o lampă cu vapori de Hg. În locul monocomatoarelor se folosesc filtre de interferență. Firma Coleman folosește acest principiu în producția de analizoare de mercur /25/

2.1.1.2 Sisteme de analiză

În principiu se disting trei variante de lucru, diferențiate din punct de vedere al circuitului fazei de vapori de mercur.

2.1.1.2.1 Sisteme în circuit deschis

La soluția de analizat se adaugă SnCl_2 sau NaBH_4 care reduc ionii de mercur la mercur metalic. Vaporii de mercur sunt separați din soluție printr-un curent de azot (100 ml/min) , aer, argon sau heliu, și dirijați apoi spre celula de măsură. Se determină continuu, absorbția liniei de rezonanță a mercurului (253,7 nm).

Pentru preîntâmpinarea condensării vaporilor de apă antrenați, celula de măsurare are un tub deshidratant cu $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ sau CaCl_2 . Alteori se încălzește celula electric. Pe

această cale se evită formarea de condens, inclusiv de depunere a mercurului metalic pe pereții celulei.

Drept celulă de absorbție se poate folosi și o celulă confecționată din plesiglas sau sticlă, cu pereți de cuarț. Unii autori apelează la tuburi deschise în locul cuvelor închise /26/. Diametrul și lungimea cuvei sunt determinante pentru asigurarea unei sensibilități corespunzătoare, cuva are un volum de retenție de cca. 10 ml, diametrul 1 cm și lungimea de 10 cm. La volume mai mari ale cuvei este necesar un debit sporit de gaz pentru deplasarea vaporilor de mercur. Din cauza diluției în fază gazoasă semnalul înregistrat este mai mic. Micșorarea diametrului și respectiv mărirea drumului optic conduc la dificultăți în alinierea optică. Dacă amestecul și difuzia în cuvă sunt optime, concentrația la timpul t este dată de relația exponențială:

$$C_t = C_0 \left(1 - e^{-\frac{Rt}{V}} \right) \quad (2.1)$$

Unde:

- C_t – concentrația la timpul t
- C_0 – concentrația de mercur inițială
- R – debitul de gaz purtător
- t – timpul
- V – volumul cuvei

Relația (2.1) permite evaluarea performanțelor sistemului. Astfel când $C_t = 0,632C_0$, atunci $V = Rt$, unde în V se considera volumul efectiv al cuvei vasului de stripare și al tuburilor de legătură, inclusiv al cartușului cu deshidratant.

De notat că vaporii de mercur nu sunt înlăturați complet din cuvă. La 80 de secunde de antrenare sunt înlăturați 98% din vaporii de mercur. Din acest motiv linia de bază a semnalului înregistrat crește în timp.

În funcție de sistemul adoptat (trecerea fazei de vapori de Hg o singură dată prin cuvă sau recircularea acesteia) semnalul este înregistrat sub forma unui vârf de triunghi scalar sau sub forma unui palier. Linearitatea dintre valorile maxime (înălțimile varfurilor) și concentrația de mercur se păstrează până la 1 μg Hg. La valori mai mari se folosește măsurarea ariei semnalului înregistrat.

2.1.1.2.2 Sisteme în circuit închis

Acestea au la bază recircularea fazei gazoase cu vapori de mercur, semnalul înregistrat fiind sub formă de palier. În general se consideră că sistemele închise sunt superioare ca performanțe celor deschise. /26,27/ asigurând o mai omogenă distribuție a vaporilor de mercur în cuva de măsură. Reținerea mercurului pe traseul de recirculare și diluarea fazei gazoase constituie principalele limitări ale sistemelor de recirculare. La cuva cu pas optic de 15 cm, limita de detecție este sub 0,1 ng mercur, iar deviația standard relativă $\pm 5\%$. Recircularea se face la temperatura camerei, iar reținerea picăturilor de apă se asigură cu vată de sticlă sau filtre de bumbac/lână (Pye Unicam).

2.1.1.2.3 Sisteme în flux discret

Cu toate că teoretic se pot atinge sensibilități foarte ridicate în determinările de Hg prin SAA fără flacără ($t \approx 4,1 \times 10^6$) sistemul dinamic asigură mai puțin de 7% eficiența din punct de vedere al regăsirii mercurului în cuva de măsură. De asemenea la variantele cu recirculare se menține dezavantajul diluării fazei gazoase. În consecință au fost imaginat o serie de alternative în flux discret care au în esență la bază colectarea fazei gazoase cu vapori de mercur prin intermediul unei seringi și introducerea directă a acesteia după deshidratare în cuva de analiză /28-30/. Sensibilitatea este de aproximativ 0,2 $\mu\text{g/l}$ iar deviația standard relativă de 1% la 20 $\mu\text{g/l}$ mercur.

Cuvele optice au un pas de 15 cm și diametru interior de 5 mm, volumul fiind de aproximativ 3 ml. Seringa are un volum de 10 ml, 2 ml pentru soluția reductoare și 6 ml pentru aer. La 4 μg/l mercur în probă cca 18% din acesta este transferat sub formă de vapori în cuva de măsură. Tabelul 2.14 prezintă precizia obținută pe standarde. Pentru formarea vaporilor de mercur în seringă, aceasta este agitată cca. 15 sec. și poate să fie păstrată 15 minute fără a apare o descreștere a absorbantei.

Tabelul 2.14

H _g μg/l	0	4	8	12	16	20
Absorbanța medie (6 determinări)	0,004	0,142	0,273	0,377	0,479	0,557
Dev. standard	0,001	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003

Injecția fazei de vapori de Hg se face prin deplasarea pistonului. Dat fiind diametrul mic al cuvei de măsură se consideră că prin introducerea gazului din seringă are loc o deplasare a aerului din cuva optică fără a mai interveni un amestec de vapori de mercur absorbtia crește rapid la un maxim, rămânând constantă 5 secunde și scade exponențial la jumătate, după 6 minute.

Variante ale soluției descrise mai sus au la bază modificarea volumului seringii, respectiv al probei și reactivilor și introducerea fazei gazoase la capătul de ieșire al cuvei optice /29,30/. Limita de detecție atinsă este de 0,1 ppb, domeniul optim de linearitate 7 ppb, iar coeficientul de variație 0,5%. Regăsirea la metoda adaosului cunoscut este de 96 – 110%.

2.1.2 Optimizări ale sistemului de analiză

Ideea preconcentrării mercurului nu este nouă /25/ cea mai simplă alternativă constând în luarea în lucru a unui volum mai mare de probă și preconcentrarea fazei de vapori mercurici obținuți într-o primă stripare într-o soluție de KMnO₄ (2ml), după care se reia ciclul de analiză. După anii '90 au apărut o serie de noi alternative, dintre care cele mai frecvente au la baza reținerea mercurului din fază gazoasă prin amalgamare, urmată de striparea ulterioară a acestuia. Unele dintre aceste soluții sunt adoptate de firme producătoare de echipamente SAA (Perkin – Elmer, Unicam).

2.1.2.1 Preconcentrarea mercurului prin electroliză

Colectarea pe un electrod, prin electroliza directă a mercurului din soluții apoase, volatilizarea ulterioară a acestuia prin încălzire electrică a electrodului și dozarea mercurului în fază de vapori într-o cuvă închisă a fost aplicată cu succes la analiza apelor uzate /25/. Această metodă are următoarele avantaje intervenind în acest sens:

- Posibilitatea preconcentrării, respectiv separării prealabile a mercurului dintr-o matrice complexă la care se produc interferențe;
- Eliminarea problemelor hidrodinamice specifice variantei în curent deschis sau închis.

Electrodul de colectare este construit dintr-o spirală de cupru cu diametru de 0,1 mm, bobinată astfel încât să se obțină un filament lung de 10 – 15 mm și cu diametrul de 4 mm. Filamentul constituie catodul băii de electroliză.

Condițiile optime de separare a mercurului s-au găsit folosind următoarele caracteristici ale curentului electric: 3V, 10 – 15 mA, mediul electrolitic fiind HCl 2N sau HNO₃ 0,1N. Pentru siguranță, se prelungește electroliza până la 1 oră. Formarea amalgamului are loc după o lege exponențială:

$$A_t = A_0(1 - e^{-ct}) \quad (2.2)$$

Unde:

- A_t cantitatea de amalgam formată după scurgerea timpului t;
c o constantă determinată experimental a fi 0,075

După spălare și uscare, filamentul de cupru, cu amalgamul format la suprafață se introduce în cuva de măsură (pas optic 200 mm și diametrul interior 18 mm). Prin conectare la sursa de curent continuu sau alternativ de 5V, mercurul se volatilizează instantaneu din amalgam, formând vapori atomici. Se măsoară absorbția liniei de rezonanță cu lungimea de undă 253,7 nm. Spre deosebire de sistemul în circuit deschis semnalul în variantă descrisă mai sus prezintă un palier cu un maxim după 5 sec, după care începe să scadă datorită condensării mercurului pe pereții cuvei. Prin această metodă se pot determina concentrații de 1 μg/l Hg, cu o precizie de 10%.

2.1.2.2 Concentrarea mercurului în faza de vapori atomici

Deoarece procedeul de preconcentrare a mercurului prin electroliză este limitat la probe unde specia chimică predominantă este Hg^{2+} (ape uzate) s-au elaborat alte variante bazate pe reținerea vaporilor de mercur pe un colector înaintea introducerii în cuva de măsură sau chiar în cuptorul de analiză, la care pereții sunt acoperiți cu un material adecvat /31-38/.

Lee și Jurg /31/ rețin vaporii de mercur după faza de reducere cu clorura stanoasă într-o trapă cu discuri de cărbune acoperite cu aur, montate în atomizor. Ciclul de lucru cuprinde o primă etapă (10 sec) de uscare la 80°C, preîncălzire la 160°C (10 sec.) și atomizare la 600°C timp de o secundă. Discurile de cărbune acoperite cu Au au o viață corespunzătoare pentru a efectua 250 – 1000 analize. Curbele de etalonare sunt liniare pe domeniul 0,01 – 10 ng Hg, la probe de 50 ml. Limita de detecție este de 0,1 ng.

Un sistem similar a fost adoptat de Yanx /32/ la care faza de vapori de mercur este introdusă prin intermediul argonului într-un cuptor de grafit acoperit cu $PdCl_2$ și menținut la 250°C. $PdCl_2$ s-a dovedit a avea eficiența de colectare a vaporilor de mercur mai bună decât paladiul redus. După preconcentrare, mercurul este volatilizat la 2200°C și determinat la 253,7nm. Limita de detecție obținută pe această cale a fost de 31,4 pg Hg, iar deviația standard relativă la 1 ng Hg de 2%. Domeniul de linearitate este rectiliniu până la 30 ng Hg. Recuperarea mercurului (2,5 – 10 ng) din ape de mare și ape uzate a fost de 96 – 103%.

Variante asemănătoare au la bază preconcentrarea, în interiorul cuptorului fiind cuve cu pereții interiori acoperiți cu aur /33/.

Preconcentrarea mercurului se poate asigura și prin trape de amalgamare introduse înaintea cuvei optice. Se folosesc astfel trape cu pudră de SiO_2 acoperit cu Au/34/ sau site de Pt acoperite cu Au /35/. Limita de detecție atinsă este de 0,14 ng Hg cu un coeficient de variație de 1,4% la 10 ng/ml Hg. Sita de Au-Pt se poate amplasa direct în arzător /36/, pragul de detecție coborând în acest caz la 35 pg Hg.

Un studiu comparativ asupra sistemelor cu și fără amalgamare este făcut de Zachanadiu /38/ care folosește un echipament Perkin Elmer model MAS-50A pentru ambele alternative. Treapta de preconcentrare pe sita de Au-Pt coboară limita de detecție de la 3,3 ng (sistemul clasic) la 0,3 ng.

După cum s-a precizat preconcentrarea mercurului pe site de Pt-Au este deja adoptată de o serie de firme în producția de aparatură SAA.

2.1.2.3 Alte îmbunătățiri

O serie de perfecționări și modificări ale circuitului hidraulic, vasului de reacție s.a, fără a se schimba principiul de analiză au fost aduse pentru îmbunătățirea performanțelor. Ele se referă în esență la: (i) optimizarea volumului de reactivi/41/, (ii) încălzirea vasului de reacție /43/, /42/, (iii) agitarea vasului de reacție /43/, (iv) adoptarea de membrane tubulare de uscare /44/, (v) amplasarea detectorului, /45/ integrarea ariei semnalului/46/.

Tabelul 2.1 prezintă în acest sens sintetic optimizările aduse de diferiți autori și performanțele obținute.

Tabelul.2.1 Optimizări ale tehnicii SAA fără flacără în determinarea mercurului

Principiu	Descriere succinta/performance	Ref. bibliografie
0	1	2
• Modificarea volumului de reactivi	➤ Reducerea volumului de H_2SO_4 și $NaOH$ la probe biologice conduce la diminuarea pierderilor de Hg	41
• Încălzirea vasului de reacție	➤ Încălzirea vasului de reacție de la $20^{\circ}C$ la $75^{\circ}C$ înaintea adaosului de $NaBH_4$ conduce la: (i) creșterea vitezei și eficienței de reducere a Hg^{2+} , (ii) descreșterea vâscozității și (iii) modificarea exponențială a presiunii de vapori cu temperatura.	42
• Optimizări a parametrilor constructivi/instrumentali	➤ (i) sistem de agitare a vasului de reducere, (ii) diminuarea volumului mort, (iii) modificarea geometriei cuvei optice. L.D. 0,25 ng Hg	43
• Prevederea de membrane tubulare de uscare a fazei gazoase	➤ L.D. 0,2 $\mu g/l$, sensibilitate de trei ori superioară sistemelor convenționale	44
• Amplasarea detectorului	➤ Aproximarea detectorului de celula de referință/măsură la un instrument cu dublu fascicul permite o creștere cu 270% a sensibilității în cazul măsurării ariei semnalului înregistrat și cu 330% dacă se determină maximum de semnal. Pe aceeași cale se diminuează erorile din alinierea optică.	45
• Integrarea semnalului măsurat	➤ Extinderea domeniului de linearitate	46

2.1.3 Etape ce intervin în procesul de analiză

Principalele faze care intervin în analiza mercurului din diferite probe (apă, sol, sedimente, țesuturi vegetale și animale, alimente etc) sunt următoarele: (i) mineralizarea, (ii) reducerea la Hg^0 , (iii) separarea vaporilor de mercur și (iv) determinarea prin SAA. Între etapa (iii) și (iv) mai poate interveni și o fază de concentrare a mercurului din faza gazoasă urmată de desorbție și analiză prin SAA.

2.1.3.1 Mineralizarea probelor

Cele mai multe tipuri de probe conțin alături de mercur anorganic și compuși organomercurici care nu se reduc direct cu $SnCl_2$ sau $NaBH_4$. În plus o serie de substanțe organice cum ar fi benzenul în apă poate interfera în analiză. În consecință, de cele mai multe ori probele, după recoltare sunt supuse unei faze de mineralizare când, alături de oxidarea substanțelor organice are loc transformarea tuturor formelor de mercur în Hg^{2+} . Următoarele variante se folosesc cel mai frecvent în acest sens: (i) digestia umedă, (ii) mineralizarea în UV, (iii) mineralizarea prin combustie și (iv) digestia cu

microunde. Deoarece faza de mineralizare afectează ca timp peste 80% din perioada de analiză, în ultimul timp s-au elaborat și sisteme automate de digestie a probelor.

2.1.3.1.1 Digestia umedă

Această este cea mai frecvent folosită îndeosebi la pretratarea probelor de apă, diferite amestecuri de oxidanți fiind adoptate în acest sens.

Metoda standardizată în Anglia are la bază tratarea probei de apă (100 ml) cu 1 ml de apă de brom și păstrarea timp de 4 ore la 45°C. După răcire urmează reducerea cu SnCl₂ și determinarea prin SAA fără flacăra. Limita de detecție atinsă este de 0,05 μg/l /47/.

În cazul sedimentelor, oxidarea se realizează cu un amestec de H₂SO₄-HNO₃ și KMnO₄ la 105°C timp de o oră /48/. Regăsirea prin tehnica adasoului cunoscut este cuprinsă în intervalul 92-106% pentru domeniul 0,025 – 0,25 pg Hg. Metoda poate fi adoptată și la sol.

Un oxidant mai bun decât amestecul convențional de H₂SO₄- KMnO₄ în analiza probelor de apă sau urină s-a dovedit a fi amestecul KBrO₃-KBr cu 30% HCl, la temperatura camerei. Regăsirea este de 95% cu un coeficient de variație de 5,2%. Se înlătură pe această cale interferențele cauzate de alcool, acetonă, fenol, benzen și cianuri /49/.

În vederea scurtării timpului afectat oxidării, îndeosebi la analize clinice, proba de alimente, sol, sedimente digestia s-a făcut la temperaturi ridicate, în condiții de presiune. Firma Perkin-Elmer folosește astfel vase de teflon închise cu volum de cca.100 ml care se introduc în autoclava la 160°C timp de o oră. Presiunea creată în interior este de cca.50 bar. Tabelul 2.2 prezintă amestecurile de acizi și cantitățile de probe luate în lucru /50/.

În cazul analizelor de mercur din plante cele mai bune regăsiri se obțin cu un amestec de HNO₃-H₂SO₄-(NH₄)₂S₂O₈-KMnO₄ la 120°C prin refluxare timp de 15 minute. După adaos de SnCl₂ în KOH mercurul metalic se antrenează cu un curent de azot și este reținut într-un cartuș ce conține nisip acoperit cu Au. Ulterior mercurul este desorbit termic din amalgam și determinat prin SAA. Limita de detecție atinsă la 0,08 ppm a fost de 0,2 ng/ml. Reproducibilitatea este de 2% la praguri de 0,5 ng Hg/ml /51/.

Tabelul 2.2 Condiții de mineralizare umedă la temperatura de 160°C sub presiune timp de o oră

Tipul probei	Cantitate (g)	Acizi utilizati (x)	Diluțiile (ml)
Lapte praf	1,0	3ml HNO ₃ + 3ml H ₂ O	25
Sânge	0,5	4ml HNO ₃ + 4ml H ₂ O	25
Păr	0,2	4ml HNO ₃ + 4ml H ₂ O	25
Cheropadium	0,2	4ml HNO ₃ + 3ml H ₂ O	25
Lagerosiphon	0,2	4ml HNO ₃ + 2ml H ₂ O	25
Platithyphydium	0,2	3ml HNO ₃ + 3ml HBF ₄	50
Gunoii xx compostat	0,2	(1) 4-ml HNO ₃ + 2ml H ₂ O (2) 1 ml HF	50
Sol	0,2	2ml HNO ₃ + 3ml HBF ₄ + 3ml H ₂ SO ₄	80
Nămol stații de epurare sedimente	0,15	2ml HNO ₃ + 2ml HF + 2ml H ₂ SO ₄ + 10ml H ₃ BO ₃ după digestie	50

x HNO₃ 65%; HF 40%; HBF₄50%; H₂SO₄ 96%
xx oxidare în două etape de câte 1 oră

La țesuturi de pești digestia optimă se asigură în 4 ore cu un amestec de 15 ml $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ (1:2) adăugat la 2g țesut, la 80°C . Rezultatele sunt similare cu cele obținute la presiune /52/.

O variantă semiautomatizată de oxidare aplicată în analizele clinice (urină) este prezentată de firma Perkin-Elmer /53/. Proba (5 ml) este tratată în prealabil cu 0,5 ml HCl (32%) 0,2 ml KBr/ KBrO_3 , după care urmează oxidarea cu KMnO_4 .

2.1.3.1.2 MINERALIZAREA ÎN UV

În mediu acvatic practic toate formele de mercur sunt convertite la compuși de metil mercur (peste 60% din conținutul de mercur total) care nu se oxidează la Hg^{2+} prin tratare simplă cu soluție de KMnO_4 în acid sulfuric. Creșterea temperaturii și adaosul de persulfat de potasiu înlătură aceste dezavantaje /54,55/. Se lucrează sub presiune întrucât la sisteme deschise se volatilizează dimetil mercurul. Tabelul 2.3 prezintă comparativ regăsirile la diferiți compuși organo mercurici funcție de oxidantul adoptat.

Tabelul 2.3 Randamentele de oxidare a compușilor organo mercurici cu diferite amestecuri oxidante (%)

	5 $\mu\text{g/l}$ de Hg ca Hg R	a	b	c	d	e
1.	Acetat fenil mercuric	74	80	95	61	108
2.	Azotat fenil mercuric	73	75	95	71	98
3.	Difenil mercur	65	82	84	100	91
4.	Clorura de metil mercur	41	46	89	46	98
5.	Clorura de etil mercur	81	88	88	98	95
6.	Clorura de metoxietil mercur	70	75	94	96	93
	5 $\mu\text{g/l}$ de Hg ca Hg R	a	b	c	d	e
7.	Clorura de etoxietilmercur	85	91	91	85	95

A – H_2SO_4 ; b- $\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\% \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; c - $\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,5\% \text{KMnO}_4 + 0,5\% \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$; d – oxidare în UV; e - $\text{H}_2\text{SO}_4 +$ oxidare în UV

Pentru apele ce conțin cloruri în cantități mai mari, cum ar fi cele de mare, oxidarea chimică umedă este impracticabilă, datorită formării de clor (Cl_2). Clorul antrenat în fază gazoasă, absoarbe la linia de rezonanță a mercurului, cauzând erori pozitive.

Iradieră în UV înlătură aceste dezavantaje, neconducând la oxidarea clorurilor. Metoda mai prezintă și avantajul de a nu mai necesita o preîncălzire a probei, pretându-se astfel și la automatizare /55/. Precizia metodei la nivele de 0,07 $\mu\text{g/l}$; 0,28 $\mu\text{g/l}$ și 0,55 $\mu\text{g/l}$ Hg este respectiv, de $\pm 6\%$, $\pm 3,8\%$ și $\pm 1,3\%$. Limita de detecție este de 0,02 $\mu\text{g/l}$.

2.1.3.1.3 Mineralizare prin combustie

Combustia uscată a fost practică încă din anii '70. Metoda prezintă o serie de avantaje, dintre care în mod deosebit timpul redus necesar oxidării (cca 1 min).

În mod particular această metodă a fost inițial aplicată la analize de sedimente și nămoluri.

Piroliza probei are loc într-un curent de aer la 800°C , vaporii fiind trecuți peste o coloană de CuO la 85°C pentru a se asigura o combustie completă. Gazele interferente, ca oxizii de sulf și azot sunt reținute pe o spirală de argint încălzită la 450°C . Un filtru prevăzut cu NaOH reține halogenii și altul de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ rețin vaporii de apă. Mercurul rămas în faza gazoasă, sub formă de atomi este concentrat pe un electrod de aur sau pe o coloană de CdS (variante statică) sau condus în cuva de măsură (variante dinamică).

O variantă mai perfecționată este prezentată de Luca și colaboratori /56/. Proba este supusă combustiei în aer purificat într-un tub de cuarț în patru trepte de temperatură: (i) o prima fază la 600°C pentru vaporizare, (ii) piroliză la 700°C , (iii) scădere la 350°C și

dirijarea fazei gazoase pe vată de Ag pentru reținerea halogenilor și (iv) transportul fazei gazoase la o temperatură de 60 – 70°C prin coloana de vată de argint pentru reținerea Hg ca amalgam. Dacă cele 4 faze se realizează de-a lungul tubului de cuarț simultan, zona (iv) se încălzește la peste 400°C când Hg este revolatilizat și introdus în cuva optică. Procedul a fost aplicat la efluenții industriali și prezintă o sensibilitate de 5 ppb.

La probe de apă potabilă se poate aplica o metodă mai simplă /57/. Se realizează o singură fază de combustie, la 800°C, similară cu cea folosită la analizoarele de carbon organic total. Vaporii de gaz sunt dirijați spre o sită de Au care colectează Hg ca amalgam. Sita se reîncălzește la 750°C, vaporii de mercur fiind transferați cu un curent de aer în cuva optică. Domeniul de linearitate este cuprins în intervalul 0,08 – 0,2 μg Hg/l. Coeficientul de variație este de 2-3% iar limita de detecție 0,075 ng Hg/l. Metoda poate fi aplicată cu bune rezultate și la analiza mercurului din băuturi alcoolice.

Combustia la temperaturi înalte prezintă o serie de avantaje, ca operativitate ridicată și randament de oxidare de practic 100%. Metoda este aplicată în mod deosebit la analiza apelor. Din cauza cantității mari de vapori de apă ce se formează în sistem, volumul injectat este limitat la 10-50 μl.

2.1.3.1.4 Digestia cu microunde

În principiu această tehnică are la bază oxidarea în circuit închis (vase sub presiune) și cuptoare cu microunde. Alături de evitarea pierderilor de compuși mercurici volatili, apelarea la microunde conduce la randamente superioare, în paralel cu diminuarea perioadei de timp afectată operației de mineralizare.

Navarro /58/ aplică digestia cu microunde la analiza conținutului de mercur din cereale. Eșantioane de 200 mg se tratează cu 2,5 ml HNO₃ și se introduc în fiole de teflon. Mineralizarea în cuptorul cu microunde este completă în 90 sec. După răcire reziduu este tratat cu soluție de KMnO₄ și se transferă în generatoare de hidrură.

Limita de detecție atinsă este de 0,195 ng/l Hg interferențele fiind neglijabile. Metoda a fost aplicată la controlul calității produselor de cereale și plante. Randamentul de regăsire pe probe NBS, de referință, este în domeniul valorilor certificate.

Procedul poate fi extins și la analize de materiale biologice, analize chimice sau de sedimente. Tahan /59/ prezintă în acest sens o privire comparativă a performanțelor digestiei cu microunde față de oxidarea umedă, clasică. Astfel dacă devația standard relativă este în ambele cazuri de 3,7%, digestia cu microunde durează numai 70 sec față de cea de 12 ore necesare procedului clasic (probe de sediment). Limita de detecție este de cca. 53 ng/l la probe lichide (159 μg dacă se ia în lucru un volum de 3 ml proba) și 6,6 ng/g (daca 80 mg material biologic este adus la 10 ml soluție).

Maw R., /60/ analizează comparativ două procedee EPA US (7471, 3051, /1994) de determinare a mercurului din deșeuri. În metoda 7471 proba s-a tratat timp de 2 min la 95°C cu apă regală, după răcire fiind adăugat KMnO₄ 5%. Urmează o fază de încălzire timp de 30 min la 95°C. După răcire excesul de KMnO₄ este înlăturat cu clorhidrat de hidroxilamină (metoda clasică de oxidare umedă). În metoda 3051 probele s-au mineralizat cu microunde, în prezența a 10 ml HNO₃, pe o perioadă de 10 min, la 175°C. Ambele variante au condus la rezultate similare.

Dată fiind operativitatea digestiei cu microunde, aceasta a fost adoptată și la analizele automate în flux. Pentru analize de mediu sau clinice amestecul de bromat și persulfat conduce la rezultatele cele mai bune. Limita de detecție de 0,2 μg Hg/l poate fi coborâtă la 0,01 μg/l dacă se prevede pe circuitul de vapori amalgamarea /61,62/.

Metodele de oxidare sub presiune, în general și în particular în cuptoare cu microunde prezintă în esență următoarele avantaje:

- Timp de oxidare foarte scăzut, respectiv operativitatea oxidării (25 min);
- Se evită pierderile prin volatilizare;
- Volumul de probă este relativ scăzut;

- Adaptabilitate la o gamă mare de tipuri de probe (apă, țesuturi vegetale/animale, probe solide etc);
- Costuri relativ scăzute;
- Adaptabilitatea la analize automate.
- Tabelul 2.4 prezintă o privire comparativă asupra metodelor de mineralizare a probelor la analiza mercurului prin SAA fără flacără.

Tabelul 2.4 Analiza comparativă asupra metodei de mineralizare

Metoda	Avantaje	Limitari	Aplicatii
1 ⁰ Digestie umedă	<ul style="list-style-type: none"> • se poate lua în analiză volume mai mari de probă lichidă și solidă • accesibilitate 	<ul style="list-style-type: none"> • pierderi la sistemele deschise • necesită mult timp 	<ul style="list-style-type: none"> • Probe de apă sedimente • probe biologice
2 ⁰ Mineralizare în UV	<ul style="list-style-type: none"> • înlătura oxidarea clorurilor • se pretează la automatizări în flux continuu 	<ul style="list-style-type: none"> • pierderi fracțiuni volatile • accesibilitate/costuri 	<ul style="list-style-type: none"> • ape de mare
3 ⁰ Mineralizare prin combustii	<ul style="list-style-type: none"> • randamente superioare în oxidare • timp scurt pentru fază de mineralizare 	<ul style="list-style-type: none"> • volume mici de probă • se pretează doar la probă lichidă • pierderi de fracțiuni volatile • accesibilitate/costuri 	<ul style="list-style-type: none"> • efluenți industriali • probe biologice
4 ⁰ Digestie umedă cu microunde	<ul style="list-style-type: none"> • fiind sistem închis se evită pierderile de fracțiuni volatile • operativitate ridicată • pot lua în lucru volume medii de probă 	<ul style="list-style-type: none"> • se pretează la probe lichide 	<ul style="list-style-type: none"> • probe de mediu • probe biologice • analiza clinică

2.1.3.2 Reducerea la mercur metalic

Reducerea la mercur metalic se realizează cu clorură stanoasă sau cu borohidruă. O analiză comparativă asupra performanțelor, respectiv limitărilor specifice celor doi agenți reducători a fost făcută de Weltz și Melcher /50/.

- 1⁰ – Ambele metode sunt practic echivalente din punct de vedere al sensibilității, preciziei și limitei de detecție
- 2⁰ – Viteza de reducere este diferențiată: la 200 ng Hg reducerea cu SnCl₂ necesită cca. 2 min în timp ce alternativa cu NaBH₄ numai 20 sec.
- 3⁰ – Măsurătorile în apropierea limitei de detecție folosindu-se SnCl₂ prezintă o creștere a liniei de bază, lucru care nu se întâmplă în cazul borohidruții
- 4⁰ – Viteza de degajare a vaporilor de Hg este mult mai ridicată la utilizarea borohidruții adaosul de NaBH₄ la soluție conduce practic la degajarea instantanee de hidrogen ce antrenează mercurul. În schimb la SnCl₂ este necesar un gaz de stripare pentru separarea Hg⁰ format în soluție.
- 5⁰ – Cei mai mulți acizi nu prezintă o influență asupra semnalului înregistrat, la praguri sub 5%, în ambele alternative. Singura excepție o constituie influența H₂SO₄ la utilizarea SnCl₂. Semnalul maxim este atins la concentrații de peste

10% spre deosebire de varianta cu borohidru $r\grave{a}$. Acidul azotic nu prezintă o influen $\breve{t}\grave{a}$ la SnCl_2 . În schimb concentra $\breve{t}\text{ii}$ mai mari de 3% descresc sensibilitatea la borohidru $r\grave{a}$. Aceea $\breve{s}\text{i}$ observa $\breve{t}\text{i}\text{e}$ este valabilă și în cazul acidului acetic la care praguri de peste 3% diminuează sensibilitatea determinărilor în cazul în care se folose $\breve{t}\text{e}$ ca reducător borohidru $r\grave{a}$.

6 $^{\circ}$ – Dintre sărurile anorganice investigate NaCl nu prezintă o influen $\breve{t}\grave{a}$ asupra semnalului, până la 2,5% dacă se utilizează NaBH_4 și până la 10% în cazul SnCl_2 . O ușoară interferen $\breve{t}\grave{a}$ intervine, la ambii reducători, la concentra $\breve{t}\text{ii}$ mai ridicate de NaCl . Efectul poate fi compensat prin tehnica adaosului cunoscut. În cazul MgSO_4 concentra $\breve{t}\text{ii}$ de până la 10% nu au influen $\breve{t}\text{e}$ pentru ambii reducători.

O interferen $\breve{t}\grave{a}$ pronun $\breve{t}\grave{a}$ se constată în cazul KI dacă se folose $\breve{t}\text{e}$ ca reducător SnCl_2 . La concentra $\breve{t}\text{ii}$ de 0,001% semnalul este redus la zero. În schimb până la 10% KI nu interferă, dacă se folose $\breve{t}\text{e}$ NaBH_4 .

7 $^{\circ}$ – Dintre metalele grele manganul în concentra $\breve{t}\text{ii}$ de până la 10% nu interferă la ambele variante. La concentra $\breve{t}\text{ii}$ mai mari sensibilitatea scade dacă se folose $\breve{t}\text{e}$ SnCl_2 . O interferen $\breve{t}\grave{a}$ accentuată este provocată de nichel în situa $\breve{t}\text{i}\text{a}$ utilizării borohidru $r\text{i}$ i (praguri de peste 10 $^{-3}\%$), lucru care nu se înămplă la SnCl_2 . Fierul până la 0,1% nu are influen $\breve{t}\grave{a}$ asupra semnalului în ambele variante de lucru. La concentra $\breve{t}\text{ii}$ mai mari de 0,1%, fierul interferă, dacă se folose $\breve{t}\text{e}$ ca reducător SnCl_2 .

În consecin $\breve{t}\grave{a}$ ambii agen $\breve{t}\text{i}$ reducători prezintă avantaje și limitări proprii, fără a exista elemente definitorii pentru alegerea uneia dintre variante. Tabelul 2.5 redă comparativ rezultatele aplicării SnCl_2 , respectiv NaBH_4 la analiza unor alimente și determinări clinice. Se desprinde concluzia unei bune compatibilită $\breve{t}\text{i}$ a datelor.

Tabelul 2.5 Privire comparativă asupra rezultatelor obținute cu SnCl_2

Material de referin $\breve{t}\grave{a}$	Valoare Hg certificată	Valori determinate Hg	
		Red: SnCl_2	Red: NaBH_4
Spanac	0,030 ± 0,005 $\mu\text{g/l}$	0,094	0,033
Măsline	0,15 ± 0,015 $\mu\text{g/l}$	0,15	0,14
Ficat bovine	0,016 ± 0,002 $\mu\text{g/l}$	0,016	0,017
Urina 1	294 ± 24 $\mu\text{g/l}$	296	292
Urina 2	49,8 ± 4,2 $\mu\text{g/l}$	54	47

- prin tehnica adaosului

Tabelul 2.6 prezintă și alte considerente pentru alegerea SnCl_2 sau NaBH_4 .

Tabelul 2.6 Principalele performan $\breve{t}\text{e}$ /limitări la $\text{SnCl}_2/\text{NaBH}_4$

Caracteristici	SnCl_2	NaBH_4
Sensibilitate	+	+
Poten $\breve{t}\text{i}\text{al}$ ul de reducere al compușilor organici Hg	-	+
Formarea de spumă	+	-
Interferen $\breve{t}\text{e}$ minime la metale grele	+	-
Interferen $\breve{t}\text{e}$ minime la formarea de hidru $r\text{i}$	+	-
Costuri	-	+
Siguran $\breve{t}\text{a}$ in manipulare	+	-
NOTĂ: (-) performan $\breve{t}\text{e}$ mai scăzute		

2.1.3.3 Separarea Hg⁰

Cea de a treia etapă o constituie separarea mercurului după o reducere la Hg⁰ din vasul de reacție. Acest lucru se realizează cu un gaz purtător aer, azot, argon, heliu cu un debit dependent de sistemul adoptat. Astfel la sistemele în circuit deschis trebuie să se utilizeze un debit mai scăzut încât să se asigure un timp de retenție suficient pentru obținerea unei distribuții uniforme a vaporilor de mercur în cuva optică. În schimb la sistemele cu circuit închis acest lucru este mai puțin important. La sistemele cu circuit închis se adoptă debite mai mari de stripare.

La sistemele în circuit deschis trebuie menținut constant debitul de stripare pentru a avea o reproductibilitate bună.

Natura gazului purtător influențează limita de detecție. Astfel, heliul este recomandat pentru determinări comparativ cu aerul sau azotul. Gazul purtător trebuie să fie pur. Deranjează în determinări clorul, ozonul, solvenții volatili, care pot absorbi în domeniul U.V. Pentru micro analiză se poate înlocui faza de stripare cu introducerea directă a fazei gazoase prin intermediul unei seringi.

2.1.3.3.1 **Deshidratarea fazei de vapori**

Vaporii de apă, respectiv formarea de condens pe pereții cuvei optice perturbază analiza. Este necesară o îndepărtare a acestora înainte de introducerea fazei gazoase în cuva optică. S-a constatat că aceste sisteme rețin în timp mercurul, conducând la sensibilități mai reduse. Se utilizează în acest scop cartușe cu Mg(ClO₄)₂ sau CaCl₂. S-a constatat că aceste sisteme rețin în timp mercurul, conducând la sensibilități mai reduse. Mai mult la analizele de serie pot interveni contaminări de la o probă la alta. De aceea variantele instrumentale de după anul 1990 nu mai apelează la deshidratare. Formarea de condens este prevenită prin încălzirea electrică a cuvei optice la 60 – 70°C. O altă alternativă o constituie preconcentrarea mercurului sub formă de amalgam.

2.1.3.3.2 **Separarea și concentrarea Hg⁰ din faza de vapori**

Această etapă a fost introdusă relativ recent (1995) la echipamentele comercializate de diferite firme. Tehnica constă, după cum s-a arătat la cap.2.3.2.2 în reținerea mercurului metalic din faza gazoasă, înaintea introducerii în cuva optică, prin formarea de amalgame. Se folosesc în acest sens site de Au-Pt, cartușe cu vată de sticlă sau nisip în amestec cu pudră de Ag. Desorbția Hg din amalgam se realizează de cele mai multe ori electrotermic. Faza de preconcentrare prezintă o serie de avantaje:

- 1 – creșterea sensibilității de cca. 2 ori
- 2 - eliminarea fazei de deshidratare
- 3 – creșterea selectivității. O serie de alte substanțe precum Cl₂, O₃, I₂, solvenți organici nu se rețin sub formă de amalgam și deci nu mai interferă în analiză, în fază gazoasă.

2.1.3.4 Determinarea absorbției

Această ultimă fază implică măsurarea ariei semnalului sau a valorii maxime a acestuia. Măsurarea ariei este mai indicată, deoarece conduce la o extindere a domeniului de linearitate și la reproductibilități mai bune.

Teoretic cuvele ar trebui să aibă o lungime cât mai mare și un diametru cât mai mic. În realitate trebuie asigurat un optim între pasul optic și diminuarea volumului cuvei, raportat la posibilitățile de aliniere optică.

Alături de cuva cu pereții de cuarț se pot utiliza și cuve deschise. Acestea nu creează aceleași condiții de omogenizare a vaporilor de mercur. O variantă modernă o constituie utilizarea drept cuvă optică a cuptoarelor tubulare de grafit acoperite în interior cu PdCl₂. Cuvă servește în acest caz și la preconcentrarea mercurului.

2.1.4 Interferențe în determinarea mercurului prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără

Interferențele în analiza mercurului prin SAA fără flacără pot interveni atât în faza de reducere la Hg^0 cât și în cea de absorbție atomică. În prima categorie trebuie să considerăm în mod particular acizii și metalele grele.

2.1.4.1 Interferențele cauzate de acizi

Acidul clorhidric conduce la formarea unui semnal secundar ca urmare a antrenării acestuia în faza gazoasă. Interpunerea unui cartuș prevăzut cu vată de sticlă înaintea cuvei optice elimină această perturbare /63/.

În general o creștere a concentrațiilor de HNO_3 , HCl și H_2SO_4 din proba de analizat conduce la o mărire a semnalului de fond. De aceea pentru stabilizarea în timp a probelor se propune HCl 2% /64/. Operațiile de mineralizare bazate pe utilizarea HNO_3 pot conduce la formarea de NO_x care interferează în faza de absorbție. Pentru eliminarea acestui efect se recomandă tratarea cu uree sau acid sulfanilic în exces de $SnCl_2$ /64/.

2.1.4.2. Interferențe generate de prezența unor metale grele

Prezența $AgNO_3$ în concentrații ridicate, în prezență de $NaBH_4$ duce la formarea unui precipitat de Ag metalic, care adsorbe mercurul. Pentru eliminarea acestui efect se apelează la diminuarea concentrației de borohidruură, creșterea concentrației de HNO_3 și adăos de tiouree /65/. Pe această cale se pot determina $0,25 \mu g Hg/l$ în prezența a $2 g/l AgNO_3$.

Cu , Ni , Cd , Pb , As și Mg dau de asemenea interferențe la reducerea Hg cu borohidruură. Utilizarea agenților tensioactivi de tipul TTAB (bromură de tetradecil trimetilamoniu) și SDSS (dioctil sulfosuccinat de Na) care generează mediu micelar, previne aceste interferențe.

Pentru metalele tranzitionale îndepărtarea interferențelor se obține cu HCl / TTAB / $NaBH_4$. Pentru metalele ce formează hidruri interferențele sunt eliminate în prezența acidului citric (tampon citrat). În prezența TTAB sensibilitatea nu este afectată de o concentrație de Ni de $100 mg/l$. Cd și Pb în prezența TTAB, nu prezintă interferențe la o concentrație de până la $100 mg/l$.

2.1.4.3. Alte interferențe

Iodurile interferează în analiza Hg prin SAA fără flacără. Iodurile formează cu Hg^{2+} un complex foarte stabil ce nu se reduce la Hg^0 . Pentru diminuarea acestui efect proba ($100 ml$) se încălzește cu $K_2S_2O_8$ în H_2SO_4 diluat, la $95^{\circ}C$, timp de o oră. Se adaugă apoi $10 ml NaOH$ $5M$, $2 ml sol. 1\% Cu^{2+}$, $10 ml$ de $5\% K_2Zn(CN)_4$ (pentru mascarea ionilor de Ag) și $2 ml$ soluție $SnCl_2$ 10% . Procedura s-a aplicat cu succes la determinarea mercurului din ape uzate. Limita de detecție este de $0,5 \mu g/l$, iar coeficientul de variație de 3% .

O serie de alte interferențe pot fi cauzate de substanțele organice volatile ce absorb în UV (acetona, benzen). Efectul acestora poate fi înlăturat prin antrenare cu un curent de gaz purtător înaintea adaosului de agent reducător.

2.1.5 Parametrii analitici și instrumentali

Primul dispozitiv comercial de determinare a mercurului cât și a altor elemente – As , Se , Te , Sb , Bi , Sn , Ge – prin formarea de hidruri a fost elaborat de firma Perkin Elmer, MHSI - /68/. Sistemul este automat exceptând faza de oxidare cu $KMnO_4$. Sistemul este în circuit închis. Pentru mercur s-a adoptat drept reducător $SnCl_2$. Cuvă optică este încălzită la $150^{\circ}C$, pentru a preveni condensarea vaporilor de apă. Tabelul 2.7 prezintă limitele de detecție atinse prin utilizarea acestui sistem, atât pentru mercur cât și la celelalte elemente ce formează hidruri.

Tabelul 2.7 Limite de detecție ale sistemului MSH-1 Perkin-Elmer

Element	Limita de detecție	
	Absoluta (g)	Relativă ($\mu\text{g/l}$)
As	2×10^{-9}	0,2
Bi	2×10^{-9}	0,1
Sb	3×10^{-9}	0,1
Se	2×10^{-9}	0,08
Hg	1×10^{-9}	0,025

La toate elementele s-au utilizat lămpi de tip ED.

Heimburger R. /69/ prezintă un studiu detaliat asupra parametrilor instrumentali și analitici în determinarea Hg prin SAA fără flacără. Condițiile optime sunt următoarele:

- Curent lampă 4-5 mA
- Fanta monocromator 0,86 nm
- Tensiune fotomultiplicator 600V
- Volumul probei 50 ml
- Debitul de gaz 1l/min
- Dimensiunea celulei; pas optic 30 cm, d_0 in 22 mm

Procedeul a fost aplicat la analiza urinei: 20 ml probă se amestecă timp de 5 min cu 5 ml KMnO_4 0,44M. Producția se decolorează cu acid oxalic 1M și se diluează cu apă la 100 ml. Reducerea se efectuează cu SnCl_2 . Limita de detecție atinsă în condițiile optime prezentate mai sus este de 1 ng Hg.

2.1.6 Determinarea selectivă a compușilor organo mercurici

După cum s-a menționat la cap.2.2.2.2 în mediul acvatic peste 60% din conținutul total de mercur revine componentilor organo mercurici. La analizele geologice, spre deosebire de mediul acvatic mai trebuie ținut cont de coexistența mercurului metalic. Tabelul 2.8 prezintă o sinteză legată de formele de mercur și gradul de relevanță pentru diferite arii de investigație

În procesul de analiză al mercurului prin SAA fără flacăra trei faze trebuiesc considerate pentru diferențierea formelor de mercur: (i) separarea prealabilă, (ii) faza de mineralizare care poate fi selectivă, (iii) faza de reducere la care pH-ul, natura reducătorului pot asigura condițiile necesare diferențierii formelor organice de cele anorganice de mercur.

Tabelul.2.8 Forme de mercur și matrice de analiză

Forme de mercur	Matrice de analiză	Relevanță	Mod de diferențiere în analiză
Hg^0	-probe geologice -aer	-mercur în stare nativă -poluare	(i) separare cu sulf (ii) antrenare vapori în SAA
Hg anorganic	-probe de apă (apă, suspensii, sedimente) -probe de aer, sol	Grad de poluare	Se efectuează faza de reducere la vapori de mercur fără mineralizare

	-deșeuri industriale		
Hg organic: -compuși volatili -compuși nevolatili	-probe de mediu -probe biologice -analize medicale	-transformarea și acumularea Hg în biotoxicitate umană	-Determinări globale prin diferență, față de Hg anorganic - determinări selective prin tehnici cuplate de analiză

2.1.6.1 Separări prealabile ale formelor de mercur

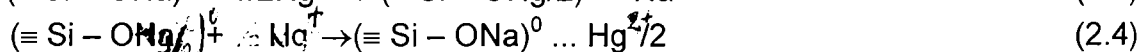
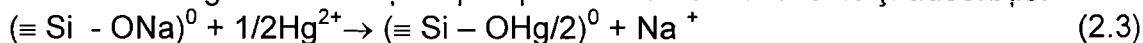
Compușii organo mercurici se pot extrage, în mediu de acid clorhidric cu benzen mercurul anorganic rămânând în faza apoasă sub formă de HgCl_4^{2-} . Procedeu se aplică la analiza gazcromatografică (GC). Metoda nu este de recomandat pentru SAA fără flacără, benzenul fiind volatil și absorbind puternic în UV. Din acest motiv au fost indicați alți solvenți organici nepolari. S-a găsit astfel ca tetraclorura de carbon, deși mai puțin eficace decât benzenul la extracția compușilor organo-mercurici, este mai rezistentă la oxidările puternice, de la disocierea compușilor organomercurici. În plus nu interferă în determinarea mercurului prin SAA fără flacără. Extracția selectivă a mercurului anorganic din proba de analizat se poate realiza cu ditizonă. Complexul mercurului cu ditizonă se extrage în cloroform. Prin această metodă se realizează și o preconcentrare a mercurului anorganic.

Mai există însă și o posibilitate de extracție selectivă a mercurului anorganic din proba de analizat. Astfel la ape s-a aplicat mult timp extracția cu cloroform a complexului cu ditizonă, pe această cale asigurându-se nu numai separarea selectivă dar și o preconcentrare a mercurului anorganic.

Ambele alternative sunt însă limitate ca performanțe dacă se apelează la dozarea prin SAA fără flacără a Hg. În cele ce urmează sunt prezentate trei metode folosite curent în separarea prealabilă a diferitelor forme de mercur.

2.1.6.1.1 Adsorbția pe coloană

Procedeu constă în trecerea probei printr-o coloana de sodă calcinată reținută pe polistiren. Mercurul anorganic este reținut prin procese de schimb ionic și adsorbție:



Eluarea se face cu EDTA la pH 7-8

O alternativă mai perfecționată este dată de Lind și colaboratorii /71/ la care separarea mercurului anorganic se face pe o coloană schimbătoare de ioni. Proba se tratează cu HCl 6M și se trece printr-o coloană Dowex8 de tip anionic. Metil mercurul (clorura de metil mercur) se eluează cu HCl 6M, iar mercurul anorganic cu HNO_3 8M, ca HgCl_4^{2-} .

2.1.6.1.2 Trapa criogenă

Procedeu are la bază tratarea probei cu 10 ml HCl 10mM, barbotarea de He timp de 30 sec pentru îndepărtarea oxigenului din vasul de reacție și adăosul de 0,8 ml NaBH_4 6%. Amestecul este supus stripării cu He timp de 6 min., când se separă în fază gazoasă atât mercurul metalic Hg^0 rezultat din reducerea Hg^{2+} , cât și compușii volatili de tipul metil, dimetil și dietil Hg.

Faza gazoasă este colectată într-o trapă cu Chromosorb GAW-DMCS, acoperită cu SP-2000 10% răcită cu azot lichid. Vasul de colectare este apoi încălzit electric, speciile de mercur desorbindu-se în ordinea creșterii greutatei moleculare. Analiza se efectuează prin SAA la 252,7 nm într-o cuvă încălzită electric la 825°C. Domeniul de linearitate este cuprins în intervalul 0,05 – 5 ng Hg. La 1 ng Hg deviația standard relativă (n=5) este de 3-

7%. Metoda s-a aplicat la analiza de țesuturi vegetale (iarbă). Metoda este aplicabilă și la analizele de fitoplancton marin.

2.1.6.2 Mineralizarea selectivă

Alegerea oxidantului la mineralizarea umedă poate conduce la posibilitatea diferențierii între formele anorganice și cele organice de mercur. Tabelul 2.9 prezintă o comparare între randamentele de oxidare a unor compuși organo mercurici prin utilizarea KMnO_4 sau $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Tabelul 2.9 Oxidarea compușilor organo mercurici

Compuși	H_2SO_4 1M, KMnO_4 2g/l 24 ore			H_2SO_4 0.1M, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 3 g/l 6 ore		
	Abs.	Hg (μg)	%	Abs	Hg (μg)	%
HgCl_2	0,69	0,75		0,69	0,75	
$\text{CH}_3\text{HgCOOCH}_3$	0,30	0,33	43	0,69	0,75	100
$\text{COOHC}_6\text{H}_4\text{HgCl}$	0,36	0,39	52	0,69	0,75	100
$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	0,50	0,54	72	0,69	0,75	100

NOTĂ : volum probă 100 ml la mineralizare

O analiză comparativă a diferiților oxidanți și respectiv a posibilităților de determinare selectivă a formelor de mercur este dată de Antonovich și colaboratorii /73/. Astfel pentru determinarea mercurului anorganic, probele de apă (100 ml) se diluează cu H_2SO_4 și se tratează cu 8 ml SnCl_2 20% în HCl 6M în vase închise timp de 20 sec. Vaporii de mercur se separă apoi prin antrenare cu aer și se determină absorbția la lungimea de undă de 253,7 nm. Pentru determinarea fenil mercurului la 100 ml proba se adaugă ca reducător borohidrua 0,18 mM în H_2SO_4 2,2M. Determinarea mercurului total implică o mineralizare prealabilă a probei cu un amestec de KBrO_3 - KBr urmată de reducerea cu SnCl_2 . Compușii alchil mercurici se determină prin diferență. Coeficientul de variație este de 15% (n=6). Domeniul de linearitate este de 0,06 – 0,6 μg Hg/l. Metoda este indicată pentru analiza apelor de suprafață, curgătoare și a celor potabile. Se observă că la mercurul anorganic nu se mai efectuează o mineralizare, a probei diferențierea bazându-se practic pe modificarea agentului reducător.

2.1.6.3 Reducerea selectivă a formelor de mercur

După cum s-a menționat SnCl_2 permite o reducere a mercurului anorganic la Hg^0 . Compușii organo mercurici nu se reduc. În schimb borohidrua conduce la reducerea atât a speciilor organice cât și anorganice de mercur. Modificarea condițiilor de pH la reducerea cu SnCl_2 permite o schimbare a potențialului redox și prin aceasta se asigură condiții de reducere selectivă. Adaosul de ZnCl_2 , CdCl_2 la SnCl_2 sau adoptarea ca reducător a GeCl_2 , în diferite condiții, extinde gama de facilități în reducerea selectivă a formelor de mercur.

2.1.6.3.1 Mediu acid și alcalin

În mediu slab acid compușii organo mercurici nu sunt reduși la mercur metalic prin tratare cu clorură stanoasă. Este deci posibil a se face o dozare selectivă a mercurului anorganic. Dacă însă compușii organo mercurici sunt oxidați complet înainte de reducerea cu clorură stanoasă, cu NaBH_4 se poate determina concentrația de mercur total. Prin diferență rezultă concentrația compușilor organo mercurici.

O analiză comparativă între reducerea cu SnCl_2 în mediu acid (Hach și Ott 1968) și cea în mediu alcalin (Magos și Cernik 1969) este dată de Daniels R.S. și Wigfield D.C. /74,75/ Prin adaos de cisteină atât la probe cât și la etaloane se extinde gama de măsurători de mercur total și la mercapto complecși ai mercurului.

2.1.6.3.2 Amestecuri de SnCl₂, ZnCl₂ și CdCl₂

S-a observat (1998) că și compușii organo mercurici pot fi reduși la Hg⁰ dacă la sistem se adaugă CdCl₂. Un amestec de 25 g SnCl₂ și 5 g CdCl₂ la un volum de 50 ml apă, permite dozarea mercurului total.

În cazul sărurilor anorganice de mercur au loc reacțiile:



Pentru compușii organo mercurici, prin adaos de CdCl₂/ZnCl₂:



Pentru evaluarea posibilităților de reducere trebuie ținut cont de potențialele redox, respectiv:

$$\text{Zn/Zn}^{2+} = -0,763 \text{ V}$$

$$\text{Cd/Cd}^{2+} = -0,402 \text{ V}$$

$$\text{Sn/Sn}^{2+} = -0,140 \text{ V}$$

$$\text{Hg/Hg}^{2+} = +0,854 \text{ V}$$

Tabelul 2.10 prezintă randamentele de reducere la diferite forme de mercur cu SnCl₂ și amestecuri de SnCl₂ cu ZnCl₂ și CdCl₂, comparativ cu valoarea totală obținută prin tratarea prealabilă a probei cu KMnO₄ și H₂SO₄ (oxidare umedă prealabilă a compușilor organo mercurici) /76/

Tabelul 2.10 Reducerea compușilor organo mercurici cu amestecuri de SnCl₂,

ZnCl₂

Compus	Hg μg/l	Hg total SnCl ₂ +CdCl ₂ Mediu alcalin	Hg total SnCl ₂ +ZnCl ₂ Mediu alcalin	Hg anorganic μg/l SnCl ₂ Mediu acid	Hg total μg/l după oxidare prealabilă
Acetat de Hg Hg(CH ₃ COO) ₂	2	1,95	1,98	1,9	2,0
	5	5,0	5,0	5,02	5,0
	10	9,92	10,0	9,9	10,02
Acetat de metil Hg CH ₃ -HgCOOCH ₃	2	1,9	1,95	0,1	2,0
	5	5,0	4,98	0,4	5,0
	10	9,8	9,9	0,8	10,0
Sulfat de metil Hg SO ₄ (HgCH ₃) ₂	2	1,9	1,95	0,2	2,0
	5	4,8	4,95	0,5	5,0
	10	9,1	9,7	1,0	10,0
Clorura de fenil Hg C ₆ H ₅ HgCl	2	1,9	1,9	0,2	2,0
	5	4,85	4,98	0,5	5,02
	10	9,2	7,65	0,9	9,95
Nitrat fenil de Hg C ₆ H ₅ HgNO ₃	2	1,9	1,95	0,2	2,02
	5	4,7	4,9	0,5	5,05
	10	9,1	9,8	0,9	10,0
Difenil Hg Hg(C ₆ H ₅) ₂	2	2,0	1,98	0,2	2,0
	5	5,0	4,95	0,5	4,98
	10	9,8	9,9	0,9	10,0

2.1.6.3.3 Alți reducători selectivi

Clorura de germaniu la diferite pH-uri poate asigura reducerea selectivă a compușilor de mercur /77/. Proba (3 ml) conținând Hg²⁺ se amestecă cu 0,1 ml GeCl₂ (20,1 mg/l) și se determină mercurul anorganic prin SAA fără flacăra (metoda adaosului cunoscut). Compușii organometalici se reduc cu GeCl₂ în soluție alcalină în prezența acidului citric.

Acidul citric are efect catalitic. Se și Te interferează în analiză. Metoda s-a folosit pentru determinări de mercur din sol și sedimente. Limita de detecție este de 0,14 ng Hg/ml.

2.2 Aplicații analitice ale determinării mercurului prin spectrometrie de absorbție atomică fără flacără

Detectarea și determinarea mercurului din diferite probe în perioada 1980-1998 a constituit obiectul a peste 2000 de lucrări publicate. Aplicațiile SAA fără flacără la determinarea mercurului se regăsesc într-o multitudine de domenii: chimie alimentară, analize medicale, metalurgie, industria chimică organică și anorganică, agricultură, cosmetică, etc.

Un domeniu de aplicabilitate specific îl constituie modificarea calității factorilor de mediu – aer, apă, sol – din punct de vedere al poluării cu mercur.

2.2.1 Analiza de alimente și băuturi

Sevalijevic M. /78/ a elaborat o metodă pentru determinarea selectivă a mercurului anorganic, metilmercurului și fenil mercurului din alimente, prin SAA fără flacără. Probele se solubilizează prin adaos de 0,1% cisteină, 5% NaCl și H₂SO₄. Faza de reducere se face cu SnCl₂ în tub de reacție închis. Vaporii de Hg se antrenează cu Ar în cuva optică, pe această cale determinându-se mercurul anorganic. Soluția se tratează apoi cu NaOH 45%. Fenilmercurul se reduce cu SnCl₂ și metilmercurul cu un amestec SnCl₂ + CdCl₂. Conținutul total de mercur se determină din suma celor trei determinări. Limita de detecție este de 0,004 mgHg/Kg, iar precizia de 10%.

Pentru determinări de Hg din ciuperci /79/ faza de oxidare umedă se realizează de asemenea în vase închise de teflon la 60°C. Amestecul de digestie este format din HNO₃ – H₂SO₄ (4 : 1) sau HNO₃ – H₂SO₄ – HClO₄ (sau H₂O₂) (4 : 1 : 1). Soluția după oxidare se tratează cu KMnO₄. Excesul de permanganat este înlăturat cu hidroxilamina. Reducerea se realizează cu NaBH₄ 3% în NaOH 1%. Limita de detecție absolută este de 3,46 ng. Domeniul de liniaritate se respectă până la 300 ng Hg. Amestecul conținând H₂O₂ conduce la rezultatele cele mai rapide și sigure, coeficientul mediu de variație fiind de 2,35% iar regăsirea medie de 98,5%.

O bibliografie amplă se referă la determinarea mercurului din pești, atât prin analiza alimentului cât și cele legate de monitoringul integrat al calității apelor.

Vieites – Baptista – de – Sousa J. Și colaboratorii /80/ prezintă următorul procedeu pentru analizorul Hg MAS 50 (1992). Proba omogenizată (0,2 – 0,3 g) se mineralizează cu un amestec de acizi concentrați HNO₃ – H₂SO₄ – HCl (4 : 2 : 1 – cu un volum total de 7 ml) într-un balon Kjeldahl la 90°C timp de 30 min. După răcire la 40-50°C se adaugă 5 ml KMnO₄ 6% pentru oxidarea mercurului total la Hg²⁺. Excesul de permanganat se înlătură cu 5 ml clorhidrat de hidroxilamină 20%. Amestecul obținut se transvazează în vasul de reducere la care se adaugă 40 ml NaCl saturată și 3 ml agent reducător – SnCl₂ 12% și H₂SO₄. Se determină Hg prin SAA fără flacără. Eroarea relativă este de 1,8%.

O determinare selectivă a metil mercurului din pești este dată de Rezende M.C.R. și colaboratorii /81/. Proba se amestecă cu H₂O – H₂SO₄ – KBr₄M (2 : 1 : 1). Extracția metil mercurului efectuându-se cu CHCl₃ prin centrifugare. Reducerea urmează în fază organică prin tratare cu 50% HNO₃ – 2% NaBH₄ (2:1) în DMF. Limita de detecție este de 25ng/g.

O metodă simplă și rapidă de determinare a concentrației totale de mercur din pești /82/ are la bază digestia umedă în vase deschise. Proba de pește (2g) se tratează cu HNO₃ – H₂SO₄ (2 : 1) iar apoi cu HCl într-un tub Nessler de 50 ml timp de 45 min, într-o baie de apă la 95°C. După răcire se diluează cu apă distilată la 50 ml. La 10 ml din soluția astfel obținută se tratează cu SnCl₂ în mediu acid. Mercurul redus se determină prin SAA fără flacără. Corecția semnalului de fond se face prin efect Zeeman.

După cum s-a arătat la cap.2.3.1.4 efectuarea digestiei umede în cuptor cu microunde asigură randament de oxidare mai bun, și timp de lucru redus. Acest procedeu a fost adoptat pe scară largă după anul 1995, inclusiv de firmele producătoare de echipamente. Astfel firma UNICAM /83/ prezintă următoarea procedură: probe de (200 – 500mg) se amestecă cu HNO₃ (5ml) într-un vas de reacție închis sau cu un amestec de HNO₃ – HCl dacă vasul de reacție nu este sub presiune. Digestia se asigură într-un sistem cu microunde. După răcire se aduce la 10ml cu apă distilată și se reduce cu o soluție de 1% NaBH₄ în 0,1% NaOH. Dacă nivelele de Hg⁻ sunt sub 0,5mg/kg se apelează la concentrarea mercurului în fază gazoasă prin amalgamare. Tabelul 2.11 prezintă comparativ rezultatele obținute prin cele două alternative de oxidare

Tabelul 2.11 Determinarea Hg din pești : (I) microunde în vas închis,
(II) oxidare cu microunde în sistem nepresurizat

Proba	Greutate (mg)	Semnal A	Conc. $\mu\text{g/l}$	Conc. în pești $\mu\text{g/l}$	Metoda de solubilizare
1 – 1	0,245	0,019	3,7	151	I
1 – 2	0,512	0,098	7,3	143	I
1 – 3	0,286	0,020	3,8	134	II
1 – 4	0,478	0,037	7,1	149	II
2 – 1	0,304	0,047	9,0	296	I
2 – 2	0,506	0,083	15,9	314	I
2 – 3	0,212	0,036	6,9	325	II
2 – 4	0,447	0,069	13,3	298	II

Fig.2.1 și 2.2 prezintă efectul matricei asupra metodei de etalonare și cel al concentrării Hg în fază gazoasă prin amalgamare.

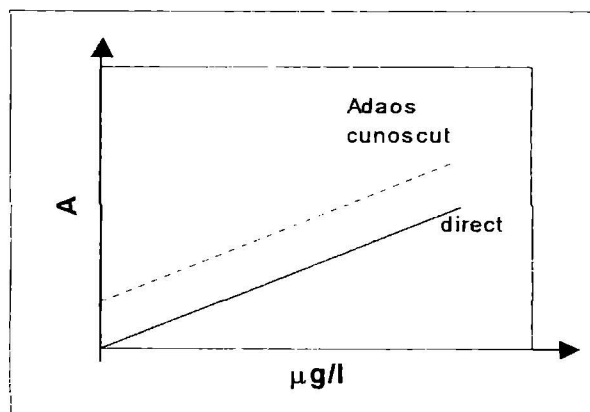


Fig.2.1 Determinarea Hg din pești

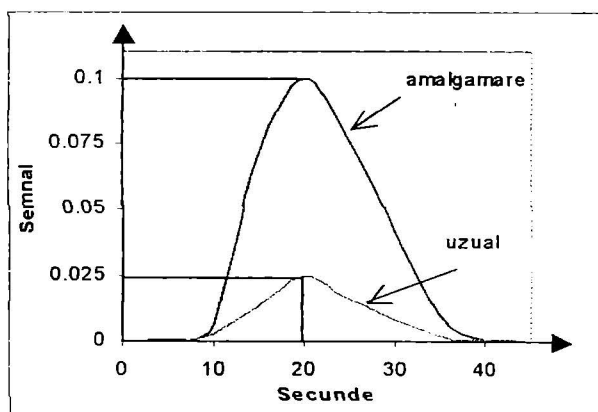


Fig.2.2 Efectul concentrării mercurului asupra sensibilității

Analiza probelor de vin este în principiu similară, cu unele simplificări ale fazei de oxidare /84/. 5ml de probă se tratează cu 2ml HNO₃, după care se adaugă 5ml acid cromic 5% în H₂SO₄. Soluția se amestecă cu clorhidrat de hidroxilamină (0,5g). Se introduce în vasul de reacție, reducătorul fiind SnCl₂ (2ml). Gazul de antrenare este argonul (1l/min). Corecția semnalului de fond s-a realizat cu o lampă de deuteriu. Limita de detecție atinsă este de 6 μg Hg/l, iar limita de determinare de 17 μg /l. Coeficientul de variație este de 4,3% la 50 μg Hg/l (n=10).

În cazul apelor minerale /83/ mercurul s-a preconcentrat prin extracție cu ditizonă în CCl₄. Extractele sunt omogenizate cu ultrasunete la 18 – 24 KHz, la o intensitate de 12,5 – 20W/cm². Limita de detecție este de 4 ng Hg/l.

2.2.2 Analize medicale

Metoda de determinare a Hg prin SAA fără flacără este aplicată frecvent în analizele clinice, la probe de sânge, urină, salivă, ser uman, păr etc.

Procedeul lui Magos și Cernic (1969) a fost perfecționat de Ngim C.H. și colaboratorii în 1988/86/ pentru analiza mercurului din sânge uman. Mercurul se determină în domeniul 20 – 80ng/ml. Metoda a fost ulterior extinsă și la analiza salivei și urinei /87/. Proba de 0,2 – 1ml se agită timp de 2 min cu un amestec de SnCl₂ + CdCl₂ (5ml) în mediu alcalin (5ml NaOH 35%). Vaporii de mercur se antrenează cu azot, absorbția determinându-se la lungimea de undă de 253,7nm. Regăsirea este de 98-100% pentru cantități adăugate de 20-80ngHg/ml, cu un coeficient de variație de 3-4,6%.

Emteborg H. Și colaboratorii /88/ determină compușii organomercurici din sânge. Proba de sânge (1,0-1,5ml) se amestecă cu HCl 0,6M în tampon de borat (pH=9) și dietilditicarbamat de sodiu 0,5M, timp de 5 minute. Complecșii de mercur rezultați, metil etil și fenilmercurul se extrag în toluene și apoi sunt retrecuți în fază apoasă cu HCl 0,6M. Se determină Hg prin SAA folosind un tub de Pd. Semnalul de fond este corectat prin efect Zeeman. Limita de detecție este de 2μgHg/l.

În cazul urinei, mercurul se poate analiza prin SAA cu cuptor de grafit /89/. Proba de 12,5ml se tratează cu 1ml soluție de Pd (1mg/ml), 0,15ml HNO₃ concentrat și apă distilată până la 25ml. 20 μl din soluția astfel obținută se introduce în cuptorul de grafit. Argonul este gazul purtător (200ml/min). Corecția zgomotului de fond se asigură prin efect Zeeman. Limita de detecție este de 0,26 ng, iar regăsirea de peste 90% cu un coeficient de variație de 5,6% (n=10).

Pentru analiza mercurului din păr, părul se spală cu acetonă și apă. Se usucă la temperatura camerei timp de 24 ore. Soluția rezultată se diluează cu apă distilată la 25 de ml. Se tratează o probă (1ml soluție + 10ml apă distilată) cu 2ml SnCl₂ 10% în HCl 30%. Vaporii de mercur sunt antrenați cu aer (10cm³/min) pe o sită de Au/Pt pentru preconcentrare. După o perioadă de 3min se încălzește sita la 700°C timp de 19 sec. Vaporii de Hg sunt dirijați în circuit deschis în cuva optică la care se măsoară absorbția la 253,7nm. Domeniul de linearitate este 0-12,5 ng Hg, limita de detecție de 0,13ngHg, iar cea de determinare de 0,43 ng Hg. Deviația standard relativă este de 6,8-13,9% iar regăsirea de 105% /90/.

Bruhn C.G. și colaboratorii /91/ îmbunătățesc performanțele procedurii descrise mai sus prin introducerea fazei de preconcentrare în fază gazoasă. După spălare cu apă și acetonă, 100 mg de probă se mineralizează cu 2ml HNO₃, într-un tub de Pyrex închis la 40-60°C, timp de 24 ore. Soluția rezultată se diluează la 25 ml cu apă distilată. Porțiuni de 0,5-1,0 ml sunt utilizate în etapa de reducere. Drept reductor se folosește clorura stanoasă în acid clorhidric (2ml SnCl₂ 10% în HCl 30%). Antrenarea vaporilor de Hg⁰ într-un tub de aur-platină, se face cu un curent de aer (10ml/minut). Restul fazelor fiind similare cu procedeele descrise anterior.

Kratzer și colaboratorii /92/ elaborează o metodă selectivă de determinare a compușilor organo-mercurici din păr.

2.2.3 Analize de probe biologice

Pentru determinarea mercurului din diverse probe biologice, este necesară distrugerea matricei organice și aducerea mercurului în formă anorganică. Distrugerea matricei organice ridică probleme majore din cauza volatilității mercurului și a compușilor săi. De aceea nu se recomandă mineralizarea uscată. În cazul mineralizării pe cale umedă trebuie ținut cont de pierderile datorate volatilității mercurului. La mineralizarea pe cale umedă a diverselor probe biologice cu mercur (țesuturi vegetale, țesuturi animale) se recomandă diferite amestecuri oxidante. Pentru compușii organomercurici: H₂SO₄ concentrat cu HNO₃ concentrat. Pentru materiale biologice: H₂SO₄ concentrat cu H₂O₂ și sulfat de vanadiu; H₂SO₄ concentrat cu HNO₃ concentrat și H₂O₂; HNO₃ concentrat cu

HBr; H₂SO₄ concentrat cu KMnO₄ și K₂S₂O₈. Pentru plante și cereale: H₂SO₄ concentrat cu HNO₃ concentrat; HClO₄ concentrat; H₂SO₄ concentrat cu HNO₃ concentrat și V₂O₅;

Soluțiile apoase ale compușilor organomercurici pot fi oxidate cu O₃ sau cu radiații UV. În literatură se întâlnesc și mineralizări pe cale uscată prin combustie în curent de oxigen la 900-1000°C sau prin încălzire la 600-700°C cu Na₂CO₃. Mercurul rezultat este de obicei prins pe un colector de Au, Ag, CdS, CuS și determinat prin absorbția atomică.

Din raportul Comitetului pentru Metode Analitice al Societății de Chimie Analitică din Anglia (1995) reiese avantajul mineralizării umede a probelor cu conținut mic de Hg, cu H₂SO₄ concentrat și HNO₃ concentrat.

Metoda care folosește HClO₄ concentrat are pierderi în mercur datorită HCl rezultat din reducerea HClO₄ de către substanțele organice. O diminuare a acestor pierderi poate fi obținută prin folosirea aparatului Soxhlet modificat.

O prevenire a pierderilor de Hg la operația de mineralizare a probelor biologice se poate asigura prin utilizarea unor vase de digestie închise /93/. Oxidarea substanței organice se realizează la 120°C cu HNO₃ 14M, în vase de teflon închise. După răcire se aduce soluția la 10 ml cu apă distilată. Se reduce cu SnCl₂ în KOH, în prezență de TBF ca antispumant. Antrenarea vaporilor de mercur s-a făcut cu azot. Pe traseul fazei gazoase, este prevăzut înaintea cuvei optice un colector sub formă de tub. Colectorul conține nisip acoperit cu Au. Mercurul se desoarbe la 800°C și este trecut printr-un al doilea colector similar cu primul. Urmează cea de a doua desorbție și determinarea Hg prin SAA fără flacăra la 253,7 nm. Preconcentrarea fazei gazoase în 2 etape permite atingerea unei limite de detecție de 1,2 ppb, cu un coeficient de variație de 10% pentru domeniul 5 – 100 ppb Hg.

O metodă relativ similară este prezentată pentru determinarea mercurului anorganic ionizabil din țesuturi biologice /94/. Probele omogenizate se tratează cu 50 ml H₂SO₄ 0,3M și 50 ml NaCl 5M. Se adaugă 10 ml H₂SO₄ 50% și antispumant siliconic. Reducerea se realizează cu 10 ml SnCl₂ 10% în H₂SO₄ 2M. Separarea vaporilor de mercur se face cu un curent de azot. Sistemul este prevăzut cu un colector de Au. Limita de detecție este de 0,6 ng, iar coeficientul de variație la 50 ng HgCl₂ este de 0,9%.

Metoda, după faza de oxidare poate fi automatizată /95/ cuva de măsură fiind cuptorul de grafit acoperit în interior cu Au.

2.2.4 Alte aplicații

Determinarea mercurului din cinabru /96/ are la bază oxidarea umedă cu HNO₃-H₂SO₄-KMnO₄, urmată de reducere cu SnCl₂ și analiză prin SAA fără flacăra. Domeniul de linearitate este de 15 – 60 ng Hg/l și regăsirea de 103,3%.

O variantă automatizată de analiză a mercurului din probe geologice este prezentată de Kennedy K. și colaboratorii /97/. Proba (0,1g) se încălzește la 110°C timp de 3 ore cu HNO₃ 25% - Na₂Cr₂O₇. După răcire soluția obținută se introduce într-un analizor în flux continuu. Se adaugă NaCl – clorhidrat de hidroxilamină - H₂SO₄ (agent de reducere și complexare), și SnCl₂ 10% pentru reducerea Hg²⁺ la Hg⁰. Limita de detecție este de 20 ppb Hg cu un coeficient de variație sub 1,2% (n=16) la 10 μg Hg/g. Interferențe semnificative sunt generate doar de prezența selenului.

Analizele de mercur în metalurgie au la bază SAA fără flacăra cu unele modificări ale fazei de tratare a probei. La determinarea mercurului din seleniu de exemplu /98/ proba (0,1g) se amestecă cu 2 ml HNO₃ și se încălzește în autoclavă la 125°C timp de o oră. După răcire se adaugă 5 ml KMnO₄ și se încălzește din nou pentru o oră la 125°C. După răcire se adaugă 1 ml clorhidrat de hidroxilamina 10% pentru reducerea KMnO₄ la MnO₂. Soluția astfel obținută este diluată la 100 ml cu apă distilată. În mod similar cu proba se tratează și o probă oarbă (apă distilată). În final porțiuni de 1-2,5 ml din soluție se amestecă cu 10 ml HCl 1,5% și borohidruza (dispozitiv MHS – 1). Limita de detecție este de 5 ppm Hg cu o regăsire de 93 – 103% și deviația standard relativă de 2-4%.

Determinarea mercurului din aur este în principiu similară /99/. 0,2 g proba conținând 0,005 – 0,5% Hg se dizolvă prin fierbere cu 10 ml H₂O și 3 ml HNO₃, după care se evaporă, aproape de sec de două ori cu HCl (5 ml). Reziduul se dizolvă în 50 ml apă distilată, se fierbe 2 minut. Se filtrează și se diluează cu apă la 100 ml. O porțiune din soluție se amestecă cu 1 ml HCl și se diluează cu apă la 50 ml. Din această soluție se prelevează 1 ml ce se transferă într-un vas de reacție de 15 ml, la care se adaugă 1 ml KSCN 10% 0,4 ml acetat de Zn 5%, 1 ml SnCl₂ 10% și 2,2 ml NaOH 10%. Vaporii de mercur generați se absorb într-o soluție de KMnO₄ 10% în H₂SO₄ 1M (faza de preconcentrare). Apoi se urmează analiza uzuală. Regăsirile sunt de 90 – 108% cu un coeficient de variație de 4,5%.

Urmele de Hg și Pd din probe metalurgice se pot determina prin SAA după o extracție prealabilă a acestor metale ca derivați benzotiazolici, în izobutil metil cetonă /100/. Faza organică este supusă analizei prin SAA cu flacără. Coeficientul de variație este de 3,5 – 5,8% cu o regăsire de peste 98%. Metoda este aplicabilă la determinarea mercurului în săruri de Cd, Cu și Pb.

Determinarea mercurului din îngrășăminte industriale impune o tratare prealabilă a probei /101/. Probe solide se încălzesc aproape de fierbere cu HCl (1ml) și HNO₃ (7 ml) în vase de teflon timp de 45 min. Se adaugă 2 ml soluții KCl (9,4 g/l) și se completează cu apă la 50 ml. Dacă îngrășămintele sunt sub forma de suspensii sau lichidă se prelevează o cantitate de 5 – 10 g care se încălzește cu HCl (5 ml) timp de 5 minute. Se diluează la 250 ml cu apă distilată. Mercurul se determină apoi prin SAA fără flacără în circuit deschis. Limita de detecție este de 3 ppm.

Determinarea mercurului în cosmetice /102/ implică o omogenizare prealabilă cu Triton X, NaOH și agent siliconic și diluare cu apă la 25 ml. Porțiuni de 5 ml se introduc în vasul de reducere, care conține câte un mililitru de NaOH 12 M și respectiv agent reducător (Cu-Sn). Faza de vapori este introdusă într-un cuptor catalitic (530⁰C) cu un debit de aer de 0,8 – 1 l/min. Regăsirile se situează în domeniul 81,4 – 103,9% cu un coeficient de variație de 5,5% la 12 ngHg (n=6). Limita de detecție este de 1 ng/g.

Mercurul se determină în lămpi fluorescente prin SAA fără flacără /103/.

2.2.5 Analize specifice de Hg în monitoringul mediului înconjurător

Mercurul este unul dintre principalii poluanți ai mediului din seria metalelor grele /104/. Ôprirea exportului (în martie 1970) a peștilor din lacul St.Clair (Canada) din cauza contaminării cu mercur a fost primul semnal serios al pericolozității mercurului.

Mercurul a devenit o problemă în 1950 când o fabrică de produse clorosodice din Minamata (Japonia) a început să evacueze ape poluate cu mercur în Golful Minamata. În anul 1956 au apărut 56 intoxicații publice. În 1959 se stabilește cauza intoxicațiilor: consumul de pește contaminat cu metil mercur. Din 121 cazuri de intoxicații în Minamata 46 au fost mortale. În 1965 din 41 de cazuri de intoxicare, 6 au fost mortale în Niigate. Situația devenind gravă, în 1966 guvernul japonez a introdus controlul apelor poluate cu mercur.

În Suedia problema mercurului a apărut din cauza folosirii prea intense a derivaților alchil mercurici ca fungicid în agricultură și deci prin conținutul ridicat de mercur în produse agricole. Ca urmare în 1965 s-a interzis utilizarea pe scară largă a derivaților alchil mercurici ca fungicid în agricultură.

Mercurul anorganic se poate transforma în metil mercur pe cale biologică. Se acumulează sub formă de metil mercur în pești sau în alte forme acvatice de unde poate contamina oamenii și animalele.

Deoarece mercurul este un element natural este important să fie cunoscut nivelul "natural" de Hg. Tabelul 2.12. prezintă nivelul natural de Hg în diferite probe de mediu.

Tabelul 2.12 Nivelul natural de Hg în diferite probe de mediu, considerate necontaminate (ppb = 10⁻⁹ g/g probă)

Proba	Concentrația mercurului (p.p.b) ^x
Aer	0,002
Râuri	0,05
Ape de mare	0,1
Ape de ploaie	0,15
Ape de canal	2
Roci	50
Sol	50
Cărbune	200
Pești	100
Om	100

x părți per bilion sau 10⁻⁹g/g probă

Se estimează că prin evacuările de ape uzate mediul este poluat anual cu peste 400 t Hg iar prin arderea bilioanelor de tone de cărbune cu alte 3000 T de Hg. Dacă se consideră că în apa de ploaie conținutul de mercur este de 0,2 ppb atunci anual între atmosferă și pământ se transportă 80.000 t de Hg.

În cele ce urmează se vor prezenta succint aplicațiile SAA în determinarea mercurului din diferite sfere de mediu (aer, sol, ape) cu mențiunea că analiza Hg din pești este similară cu procedurile redată la cap.2.4.3.

2.2.5.1 Analiza mercurului din atmosfera

Într-o abordare integrată, la monitorizarea calității aerului se are în vedere aerul ambiental, aerul în perimetrele industriale, pulberile, praful și precipitațiile sub formă de ploaie și zăpadă.

2.2.5.1.1 Mercurul și aerul ambiental

Determinarea mercurului din atmosferă implică două faze: reținerea într-o soluție de prindere sau pe un colector – de cele mai multe ori sub formă de amalgam și separarea Hg din colector și urmată de analiza lui prin SAA fără flacără.

Colectarea Hg și a compusului organo mercuric volatili în vase de absorbție constituie cea mai frecventă soluție. Se trece un debit de aer (2l/min) într-un vas de absorbție în care se găsește o soluție 1% K₂Cr₂O₇ în 50% HNO₃, sau amestec de KMnO₄/H₂SO₄/105/. Perioada de barbotare depinde de standardul de analiză (24 de ore sau 30 minute la fiecare 3 ore.). După reținerea mercurului, soluția de prindere se fierbe 3 min pentru descompunerea compușilor organo mercurici. Se răcește și se aplică tehnica SAA fără flacără. Se pot determina pe această cale concentrații de 0,1 – 0,3 μg Hg/m³.

Pentru analiza mai rapidă aerul este trecut cu un debit de 1 – 5 l/min timp de 5 – 30 min deasupra unei spirale de Ag acoperită cu un film de Au. Amalgamul format este ulterior descompus în cuva optică prin încălzire la 600°C. Pe această cale se pot doza 0,1 – 20 μg Hg/m³, în limitele unei erori de 10%. Etalonarea s-a efectuat cu soluții de Hg reduse și antrenate pe colectorul de Au.

O metoda de evaluare semicantitativă rapidă are la bază expunerea unei hârtii de filtru impregnată cu Cu la atmosferă. Prin compararea colorației formate cu o scară de culori, rezultă conținutul de Hg din atmosferă. Pentru determinări cantitative amalgamul de Hg se dizolvă în amestec de HNO₃ conc./HCl conc (1:1) timp de 30 min la 50°C. La soluție se adaugă NaOH 20%. Mercurul se reduce la Hg⁰ cu SnCl₂ 10% în HCl. Vaporii de Hg se antrenează cu un curent de azot și se determină absorbția la lungimea de undă de 253,7 nm. Domeniul de linearitate se respectă până la 0,1 μg Hg/ml. Limita de detecție este de 1 ng Hg/ml cu un coeficient de variație de 2,3% /106/.

Colectarea mercurului din proba de aer se mai poate face pe MnO_2 reținut pe bumbac. Coloana se obține cu o soluție de 14% $MnSO_4$ ce se amestecă cu $KMnO_4$ 6%, MnO_2 rezultat este adsorbit pe bumbac într-o coloană de sticlă. Proba de aer (50 – 500 l) se trece cu un debit de 5 l/min prin coloană. Se adaugă la acesta un amestec de H_2SO_4 1M, $SnCl_2$ 5% și clorhidrat de hiroxilamină 5%, când se dizolvă MnO_2 și Hg. Mercurul din eluat se determină prin SAA fără flacără. Domeniul de linearitate este de 0 – 0,08 μg Hg. La probe de aer ce conțin 0,2 pg Hg/ m^3 , coeficientul de variație este de 3% /107/.

Reținerea mercurului din atmosferă pe colectoare de Au sau Ag este rapidă și simplă, prin perfecționări atingându-se o limită de detecție de 0,5 ng cu un coeficient de variație de 6% la 20 ng (n=6) /108,109/.

Colectorul poate fi realizat și dintr-o coloană de sticlă umplută cu nisip acoperit cu Au /110/. Aerul este pompat cu un debit de 1,0 – 1,5 l/min printr-un filtru cu fibră de sticlă, pentru reținerea prafului și după aceea în colector. Se încălzește colectorul la 800°C. Hg^0 este reținut într-un al doilea colector prin antrenare cu argon. Urmează cea de a doua desorbție a mercurului din amalgam la 800°C. Se determină fluorescența la 253,65 nm. Limita de detecție este de 25 pg Hg. Coeficientul de variație este de 10%. Rezultatele sunt similare cu cele obținute prin SAA fără flacără.

O automatizare a determinării Hg din atmosferă este prezentată de Tanaida K. și colaboratori /111/. Într-o primă fază Hg este reținut prin amalgamare pe o coloană de Chemosorb P/Au, încălzită la 120°C. La această temperatură se previne absorbția compușilor organici interferenți.

Colectorul se încălzește ulterior la 700°C. Mercurul se determină prin SAA fără flacără. Pe colector se pot reține cantități de până la 10 μg Hg. Coeficientul de variație la 0,19 ng Hg este de 3%. De menționat că colectorul AA își păstrează proprietățile de reținere a Hg la peste 7500 de cicluri.

O analiză comparativă asupra reținerii mercurului din proba de aer în soluții de prindere, respectiv pe colectoare de Au este dată de Merva M. și colaboratori /112/. În prima alternativă aerul a fost barbotat cu un debit de 50-70 l/oră printr-o soluție conținând 25 ml $KMnO_4$ 20 mM și 25 ml de H_2SO_4 1m. Se adaugă apoi H_2O_2 până la decolorare. Mercurul se determină prin procedeul clasic prin tehnica SAA fără flacără. Limita de detecție este de 1 μg Hg/l. În varianta a doua aerul este trecut cu un debit mai scăzut de 12-14 l/oră. Se folosește un colector de amalgamare. La concentrații mai scăzute de mercur apar diferențe între cele două metode.

2.2.5.1.2 Mercurul în aer contaminat

Determinarea mercurului în aer contaminat are la bază aceleași principii ca la măsurătorile anterioare, cu unele modificări în ceea ce privește sistemul de colectare.

La fabricile clorosodice, aerul din incintă este analizat prin pomparea unui debit de 0,5 l/min, printr-un tub de sticlă ce conține 0,1 g cărbune activ. Mercurul se reține pe cărbune activ. Desorbția mercurului se face cu un amestec de H_2SO_4 conc. (5 ml) și $KMnO_4$ 5% (10 ml) timp de 3h. Se adaugă apoi 0,5 ml clorhidrat de hidroxilamină 20% și se aduce pH-ul la 1,6-5,0 cu NaOH 5M. Soluția se amestecă 2 minute cu 0,5 ml o soluție de pirolidinditiocarbonat de amoniu 1%. Complexul format cu Hg^{2+} se extrage în 3 ml de 4 metilpentan. Stratul organic (0,5 ml) se tratează cu 1,5 ml H_2SO_4 2,5M și cu 2 ml $SnCl_2$ 20%. Vaporii de mercur rezultați sunt antrenați cu un debit de 800 ml/min aer într-un tub de deshidratare cu $Mg(ClO_4)_2$. În cuva optică se măsoară absorbanta la lungimea de undă de 253,7 nm. Domeniul de linearitate este până la 5 ng Hg/ml. Limita de detecție este de 0,14 ng Hg/ml, iar coeficientul de variație 4,5% (n = 10) pentru 2 ng Hg/ml. Nu s-au constatat interferențe ale Na^+ sau Cl^- (până la 500 μg /ml) la nivele de 5 ng Hg/ml /113/.

Alte metode /114,115/ au la bază colectarea mercurului pe senzor piezoelectric cu electrozi de mercur. Vaporii de apă, SO_2 și O_3 nu interferă în determinări. Încălzirea senzorului pentru înlăturarea Hg conduce însă la scăderea sensibilității.

O problemă particulară la analiza Hg din aer, o constituie sistemul de etalonare /116/. Se apelează în acest sens la sisteme de recirculare în circuit închis, saturate cu vapori de mercur.

2.2.5.1.3 Analiza mercurului din pulberi atmosferice

Pentru determinarea mercurului din aerosoli și pulberi se rețin într-o primă fază acestea pe filtre cu fibră de sticlă, după care se analizează fracțiunea reținută /117-119/. În general conținutul de Hg din pulberile atmosferice se situează în intervalul 0,08 – 1,01 ng/m³.

2.2.5.1.4 Analiza mercurului din precipitații

În cazul apei de ploaie, probele trebuiesc colectate în HCl, în recipiente de culoare brună. Convertirea sărurilor anorganice de mercur și a metilmercurului în Hg²⁺ se realizează cu un amestec de HNO₃ 40% -HClO₄10%, sub presiune, la 200°C, în cazul unor concentrații ce depășesc 20 ng/l. La conținuturi mai scăzute se folosește un amestec de 20% HCl-5%HNO₃ urmată de iradiere în UV timp de 6h. Determinările analitice se efectuează apoi prin tehnica SAA fără flacără după o reducere a mercurului cu SnCl₂10%-H₂SO₄20%. Limita de detecție este de 0,1 ng Hg/l, iar domeniul de linearitate se respectă până la 10 ng/l. Metil mercurul se poate determina selectiv după separarea mercurului anorganic pe coloană schimbătoare de ioni (Dowek I-208). Filtrarea probelor prin filtre de 0,45 mp conduce la o reținere a 20-40% din mercurul total fără a afecta foarte mult fracțiunea de metil mercur /120/.

Pentru determinarea mercurului din zăpadă probele se fixează la colectare cu HNO₃ conc. sau KMnO₄ 5% cu H₂SO₄ conc. 5% K₂S₂O₈. La analiza excesul de KMnO₄, respectiv K₂S₂O₈ se înlătura cu clorhidrat de hidroxilamină. Urmează reducerea cu SnCl₂, antrenarea mercurului cu azot și preconcentrarea pe un colector de aur /121/.

2.2.5.2 Analiza mercurului din sol

Probe de sol (10 g) se fierb cu 25 ml HNO₃ timp de 10 min. Se adaugă 5 ml HCl și 5 ml K₂Cr₂O₇ și se fierbe în continuare încă 15 min. Suspensia se diluează la 200 ml apă distilată, se filtrează și se completează la 500 ml. Se determină mercurul prin tehnica SAA fără flacără. Limita de detecție este de 15 μg Hg/kg sol. Eroarea relativă este de 20% /122/.

Într-o altă variantă /123/ probele de 3-4 g sol se încălzesc sub reflux timp de 4 ore cu HNO₃ conc. și H₂SO₄. După răcire soluția se diluează și se amestecă cu acid oxalic 0,01M. Se ajustează pH-ul la 2,4 și se adaugă Aliguat 336 5% în toluen. Se agită 5 minute după care se lasă la decantare 30 min. Mercurul se reextrage din faza organică cu HNO₃ 6M. La ambele porțiuni se adaugă SnCl₂ 10% în H₂SO₄ 5M și se determină mercurul prin tehnica SAA fără flacără. Regăsirea a fost de 96-103%.

Faza de mineralizare a probei de sol se poate face și cu PbO₂ (0,25g) la 1 g probă prin încălzire la roșu într-un tub, timp de 5-6 min. Mercurul este colectat într-un ml HNO₃ conc. Se diluează apoi la 15-20 ml cu HNO₃ 1M. Se adaugă o soluție de KMnO₄ până ce se formează culoarea roz. Excesul de permanganat este înlăturat cu H₂O₂ 3%. Se adaugă apoi acid picric 70 mM și se extrage cu acid naftenic 50 μM în CHCl₃. Faza organică se diluează cu etanol și Hg se determină prin SAA fără flacără. Coeficientul de variație este de 0,01-0,05%, iar limita de detecție de 0,005 μg/l /124/. Alte procedee aplicate la sol și la sedimente sunt asemănătoare /125,126/.

2.2.5.3 Analiza mercurului din mediul acvatic

Accidentul de la Minamata Bay (Japonia) a determinat dezvoltarea tehnicilor de analiză a mercurului din mediul acvatic, ape de suprafață, ape curgătoare, lacuri, mediul marin, ape uzate. În perioada 1990-2000 cercetările au fost dirijate pentru caracterizarea

distribuției și transferului mercurului în mediul acvatic, concentrarea acestuia în țesuturi vegetale și animale.

Pentru probele de sedimente, biotă, apă uzată, este necesară o mineralizare prealabilă. La apele naturale, în vederea îmbunătățirii sensibilității se apelează la operația de preconcentrare. Creșterea selectivității, în paralel cu diminuarea limitei de detecție se asigură prin concentrarea mercurului din faza gazoasă pe diferite tipuri de colectoare. Funcție de alegerea tipului de agent reducător sau prin operații prealabile de extracție se poate asigura o determinare a mercurului organic și a ponderii de compuși organo mercurici.

2.2.5.3.1 Oxidarea prealabilă

Această fază preliminară intervine la matrici complexe, probe de sedimente, țesuturi de pești și plante acvatice, ape uzate. De regulă la apele naturale oxidarea nu este necesară. După cum s-a văzut la cap. 2.3.3.1 metoda clasică de mineralizare este digestia umedă prin refluxare, îmbunătățită recent prin aplicarea microundelor. Vasele de oxidare închise sub presiune. Mineralizarea în UV se aplică cel mai mult la analiza mercurului din mediul marin. Mineralizarea prin combustie are un grad de aplicabilitate mai limitat la ape.

2.2.5.3.2 Preconcentrarea mercurului din proba de apă

Această operație se face la probe cu conținut scăzut de mercur, cu o matrice caracterizată printr-un conținut redus de materii organice. O serie de tehnici se aplică la preconcentrare: colectarea prin electroliză, reținere pe polimeri, coloane schimbătoare de ioni, coprecipitare și flotație, extracția cu solvenți.

Doherty P.E. și Dorsett R.S. /127/ prezintă o metodă de preconcentrare a mercurului atât sub formă ionică cât și organică prin electroliza probei. 50 ml de probă se tratează cu HNO_3 0,1N și se supune electrolizei timp de 90 min. Catodul este o spirală de Cu, iar anodul Pt. După terminarea electrolizei se spală catodul cu apă și acetonă și se usucă. Determinarea se face prin SAA fără flacără, varianta statică. Tabelul 2.13 prezintă rezultatele obținute pe diferite tipuri de materiale de referință. Limita de detecție se poate cobori dacă se ia în lucru un volum mai mare de probă și se prelungește timpul de electroliză. Pentru domeniul 0,1- 10 ppb precizia este de $\pm 10\%$. Avantajul metodei constă în eliminarea fazei de reducere.

Tabelul 2.13 Rezultatele obținute la preconcentrarea Hg prin electroliză

Tip proba	Valoare de referință ppb Hg	Valoare determinată ppb Hg
Anorganică	0,34	0,34
Anorganică	4,2	4,4
Organică	4,2	4,3
Anorganică	6,3	7,0
Organică		

Mondal S. și Das A.K. /128/ propun o metodă bazată pe concentrarea mercurului pe o coloană schimbătoare de ioni de tip Dowex AG1x8 (100 – 200 mesh). Probele de apă se recoltează în recipiente de polietilenă și se fixează cu HCl 0,1N ce conțin $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,01N. Înaintea trecerii prin coloană probele se supun iradierii în U.V. timp de 15 min. La 5l de probă astfel tratată se adaugă clorhidrat de hidroxilamină (10%) până ce culoarea galbenă a bicromatului dispare. Se introduc apoi 50 g NaCl. Soluția se trece prin coloană cu un debit de 5 – 6 ml/minut. Se spală coloana cu apă distilată și se eluează mercurul cu 80 ml HNO_3 4N la un debit de 5 ml/min. Se reduce mercurul cu SnCl_2 și se determină prin tehnica SAA fără flacără.

Domeniul de linearitate este 20 – 400 ng Hg. Limita de detecție este de 2 ng/l. Coeficientul de variație calculat la 400 și respectiv 50 ng Hg (n=10) este de 2,6 și respectiv 6,8%. Regăsirea prin tehnica adaosului cunoscut a fost de 96-99% (tabelul 2.14).

Tabelul 2.14 Determinări de Hg după preconcentrare pe coloana schimbătoare de ioni

Proba	Volu m probă (l)	Hg adăugat (ng)	Hg regăsit (ng ^x)
Apă izvor A	5	-	47
	5	100	143
Apă izvor B	5	-	55
	5	100	152
Apă izvor C	5	-	392
	5	100	488
Apă de râu	5	-	41
	5	100	139
Apă de mare	5	100	98

^x Medie a trei determinări paralele

Preconcentrarea mercurului se mai poate obține pe un polimer tioeteric /129/. Probe de 100 ml apă se acidulează la pH 1-3 cu HCl și se agită 30 minute la temperatura camerei cu sorbentul (0,1g). După filtrare și uscare sorbentul se refluxează la fierbere cu HNO₃ conc. (7 ml) și HClO₄ concentrat (3 ml) până ce se obține o soluție clară. Se reduce cu SnCl₂/CdCl₂ în HCl și se determină mercurul prin tehnica SAA fără flacăra. Metoda este aplicabilă la probe de apă cu un conținut de mercur ionic și organic de 0,03 – 4,7 μg/l.

Doshi G.R. și colaboratorii /130/ preconcentrează mercurul din apă cu Cu tioacetamida. Proba (1l) se acidulează inițial cu HCl după care se adaugă Cu (20 mg) și 10 ml dintr-o soluție de tioacetamidă (50 mg/l). Amestecul se încălzește pe baie de apă timp de 15 minute și se decantează. Proba se trece apoi printr-o coloană de Dowex 1-x8 (100 – 200 mesh) condiționată cu HCl 0,5M.

Mercurul se eluează apoi cu HNO₃ 4M. Cai S.W. /131/ preconcentrează mercurul din apă și probe geologice pe o coloană de bumbac impregnată cu xantat. Aurul, argintul și seleniul interferă în determinări.

Separarea și preconcentrarea selectivă a Hg²⁺ din ape uzate se poate realiza prin coprecipitare și flotație cu săruri de ceriu și oleat de sodiu /132/.

Le-Bihan A. și colaboratorii /133/ extrag în cloroform complexul mercurului cu dietil ditiocarbamat. Domeniul de linearitate este de 0,7 – 20 ng Hg/l. Extractia cu solvenți a complexilor de mercur este cuplată cu tehnica SAA cu cuptor de de Lin Z. și Jhao S. /134/.

2.2.5.3.3 Separarea selectivă a mercurului și concentrarea prin colectare din fază de vapori atomici

Acest procedeu, după cum s-a arătat la capitolul 2.3.5 are la bază concentrarea mercurului atomic din faza gazoasă, după faza de reducere, pe un colector de Au, Ag sub formă de spirală sau pe coloane de nisip acoperite cu aur. Pe această cale se reduc interferențele cauzate de coexistența substanțelor organice volatile ce absorb în UV (benzen), a iodului, clorului și ozonului. Sensibilitatea crește de cca.20 ori. Alte metale cum ar fi Cu, Ag, Ni, Sb, As, Bi și Se nu interferă /135-138/. Coloanele de nisip acoperite cu aur permit atingerea unei limite de detecție de 0,5 ng Hg. Coeficientul de variație este de 6,4% (n= 5) la o concentrație de 49,6 ng/l.

2.2.5.3.4 Diferențierea formelor de mercur

După cum s-a arătat la capitolul 2.3.6 determinarea conținutului de compuși organo mercurici impune fie separarea selectivă a acestora înaintea fazei de reducere, fie adoptarea de agenți reducători selectivi. De regulă se determină mercurul total și cel anorganic. Din diferență rezultă conținutul în mercur organic. Pentru determinarea mercurului anorganic proba de apă (40 ml) se tratează cu 4 ml acid tartric 40% și se urmează faza de reducere cu KBH_4 . La determinarea mercurului total înaintea reducerii, proba de apă se tratează cu un amestec de 2 ml $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,56% - HCl 15% și 4 ml acid tartic 40%. Pe această cale se oxidează compușii organo mercurici. Conținutul de mercur organic se determină din diferență. Limita de detecție este 0,1 ppb. Coeficientul de variație este de 2,6% la o concentrație de 2ppb Hg (n= 6) /139/.

Separarea compușilor organo mercurici conduce la precizii sporite. Liu B. și Bai Z. /140/ tratează proba de apă adusă la pH 9 cu 0,5 ml soluție saturată de 8 - hidroxichinolină, după care se daugă 100 mg cărbune activ. Se filtrează. Faza de cărbune activ este centrifugată de două ori cu porțiuni de 10 ml HNO_3 5M. Se separă fracțiunea anorganică de Hg. Extracția compușilor organici de Hg din cărbunele activ se efectuează cu 10 ml HNO_3 11M. Se urmează faza de reducere cu SnCl_2 la cele doua porțiuni separat și determinările mercurului prin SAA fără flacără. Sensibilitatea este de 1 ng/ml Hg pentru 1% absorbție iar limita de detecție 9,7 ng Hg/l. Pentru adaosuri de Hg organic (0,03 – 0,06 ppb) și Hg organic (0,02 – 0,04 ppb) regăsirile au fost de 85 – 117% /140/.

Tabelul 2.15 prezintă intervalul uzual de concentrații de mercur total determinat la diferite tipuri de apă. Procedura de analiză cea mai frecvent folosită are la bază o oxidare umedă cu microunde în vase de teflon închise. Faza de reducere se realizează cu borohidruă. Sistemul de măsurare adoptat este în circuit deschis sau cu recirculare.

Tabelul 2.15 Concentrații de mercur determinate în diferite ape (Raport OMS 1985)

Nr.crt.	Tipul de apă	Conc Hg total pg/l
1	Ape subterane	0,05 – 5
2	Ape de suprafață nepoluate și ape potabile	0,10
3	Ape de suprafață poluate	5 – 30
4	Efluenți uzați industriali	10,010
5	Apă de mare și ocean	0,01 – 0,30
6	Ape de suprafață din SUA	0 – 0,60
7	Fluviul Rin (RFG)	0,20 – 0,60

Pentru apele de suprafață, curgătoare, alături de conținutul de mercur total este relevant și cel asociat materiilor în suspensie. Deoarece colectarea unei cantități de 2 – 3 g suspensii este dificilă se apelează la următoarea metodologie:

1^o – se recoltează probe de apă și se determină conținutul de materii în suspensie (mg/l)

2^o – se efectuează o analiză de Hg total pe proba de apă omogenizată (apă + suspensii)

3^o – se filtrează proba și se determină conținutul de mercur sub forma dizolvată.

Din diferență (2^o) – (3^o) și coroborat cu (1^o) se evaluează conținutul de mercur asociat materiilor în suspensie. În general aceasta este de 2 ... 100 ori mai mare decât cel ce se regăsește sub forma dizolvată.

2.2.5.4 Analiza mercurului din ape uzate

Determinările de mercur din ape uzate sunt similare cu cele aplicate la apele naturale. Modificări sau adaptări intervin la faza de mineralizare.

Baxter D.C. și Frech W. /141/ fac o comparație între metoda standard suedeză și cea germană de oxidare a probelor de ape uzate. Standardul suedez implică digestia cu HNO_3 20% în autoclave la 200 Kpa și 120°C timp de 30 minute. Standardul german apelează la un tratament cu ultrasunete la 50°C , cu un amestec de KMnO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 și $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, timp de 30 minute. Standardul german conduce la regăsiri cantitative atât ale formelor anorganice cât și organice de mercur, spre deosebire de standardul suedez la care pentru componentii organici de Hg se obțin erori negative. Este de preferat NaBH_4 ca reducător. În cazul mercurului total, la valori de 10 ng/l valori mai bune pentru proba martor, se obțin cu SnCl_2 .

Pentru apele uzate mineralizarea cu H_2SO_4 conduce la regăsiri de 85% /142/. Rezultatele cele mai bune sunt obținute cu HCl 0,1M.

Pretratarea probelor la efluenți industriali se poate face și cu un amestec de bromat/bromura la temperatura camerei timp de 45 minute. Domeniul de linearitate este de 0 – 20 ppb Hg, iar regăsirile de 92 – 106% /143/.

Adasoul de alcool etilic la faza de pretratare conduce la o creștere a sensibilității cu 25% pentru mercurul anorganic. Zang P. /144/ analizează mercurul anorganic din efluenții industriali uzați. Probele se tratează cu 5 picături etanol, HCl 6M și se adaugă NaBH_4 1% în NaOH 0,1%. Vaporii de mercur formați sunt antrenati cu aer (30 l/min) în cuva optică, unde se măsoară absorbanta la lungimea de undă de 253,7 nm. Limita de detecție atinsă este de 0,013 ppb. Interferențele cauzate de NO_2 , iod și CCl_4 s-au eliminat prin adaos de acid ascorbic.

Pentru analiza apelor uzate provenite de la industria clorosodică se efectuează reducerea cu un amestec de SnCl_2 , CuCl_2 , fără o oxidare prealabilă. Limita de detecție este de 0,2 μg Hg/l, iar precizia de 3% /145/.

2.2.5.5 Analiza mercurului din apa de mare

Procedeele este similar cu cel adoptat la analizele de probe de apă de suprafață, cu mențiunea ca oxidarea substanțelor organice se face cu un amestec de HNO_3 – HClO_4 sau prin iradiere cu radiații din domeniul U.V /146,147/.

Îmbunătățirea limitei de detecție se obține prin amalgamare. Limita de detecție este cu un ordin de mărime mai bună decât în metoda clasică /148/.

2.2.5.6 Analiza mercurului din sedimente

Determinarea mercurului din sedimente este foarte apropiată de cea redată la analiza solurilor.

Probe uscate la aer (10 g) se mineralizează cu un amestec de HNO_3 – H_2SO_4 – KMnO_4 – $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ la 110°C timp de 2 ore. Mercurul se determină apoi, după reducere prin SAA fără flacără. Regăsirile de Hg^{2+} , clorura de metil și etil mercur sunt de 100 – 104% /149/.

Determinarea selectivă a formelor de mercur din sedimente este descrisă de Sakamoto H. și colaboratorii /150/. Mercurul organic se extrage din sedimente în CHCl_3 și apoi în $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 0,01M. Domeniul de linearitate se respectă până la 20 ng Hg, iar limita de detecție este de 0,1 ng Hg.

2.2.5.7 Analiza mercurului din probe biologice specifice ecosistemelor acvatice

Determinările de mercur din probe biologice specifice mediului acvatic (pești, crustacee, scoici, etc) au la bază metodele descrise la capitolele 2.1 și 2.3 /151-153/.

Pentru pești, moluște și crustacee probele congelate se mineralizează o săptămână în baie de gheață, cu un amestec de H_2SO_4 , HNO_3 , HClO_4 și H_2O_2 . Reducerea se face cu

NaBH₄. Domeniul de linearitate este 10 – 200 ng Hg. Limita de detecție este de 53 ng Hg /152/.

Deoarece procedeul este greoi se urmează oxidarea umedă cu vase închise în cuptor cu microunde /153/.

2.3 TEHNICI ANALITICE NOI ÎN DETERMINAREA MERCURULUI PRIN SPECTROMETRIA DE ABSORBȚIE ATOMICĂ FĂRĂ FLACĂRĂ

Se desprind în prezent două orientări principale în perfecționarea analizelor de mercur : automatizarea măsurătorilor și extinderea tehnicilor cuplate de analiză.

2.3.1 Automatizarea determinărilor de mercur prin spectrometria de absorbție atomică fără flacără

Automatizarea măsurătorilor de mercur a fost inițiată la nivelul anilor 1970, cerută de analizele de serie cât și din necesitatea diminuării consumului de reactivi. Sub formă comercializată însă echipamentele automate au început să fie produse după anii 1980 odată cu automatizarea fazei de mineralizare a probei.

2.3.1.1 Principii generale

Se disting două tipuri de sisteme automate de analiză a mercurului prin SAA fără flacără: în flux continuu și în flux discret. În flux continuu proba și reactivii sunt introduși în camerele de reacție prin intermediul unei pompe peristaltice. În flux discret proba se injectează în circuitul de analiză. Tabelul 2.16 prezintă o privire comparativă asupra celor două sisteme.

Tabelul 2.16 Privire comparativă asupra sistemelor de analiză automată a Hg

Caracteristici	Injectare în flux discret	Flux continuu
Operativitate	< 30 sec	> 120 sec
Consum de probă	2 ml	> 7 ml
Posibilitate de modificare volum probă	Da	Nu
Adaos automat de reactivi	Da	Parțial
Necesitate de supraveghere	Minimă	Da
Interferențe matrice	Mică	Medie
Mineralizare automată	Da	Parțial
Consum reactivi	Scăzut	Mediu
Consum gaze	Scăzut	Mediu
Cost analize	Mic	Mediu
Flexibilitate analitică	Foarte bună	Scăzută

2.3.1.1.1. Analize în flux continuu

Analizoarele în flux continuu se compun din următoarele unități de bază: prelevator automat de probe, o unitate de distribuție și circulație a probei și reactivilor, camerele de reacție și unitatea de detecție. Volume de 3-10 ml de probă sunt introduse în circuit prin intermediul unei pompe peristaltice. Separarea dintre eșantioane se realizează secvențial cu aer. Circuitul hidraulic este închis încât deplasarea probei cu reactivi este continuă. Amestecul de probă și reactivi este introdus în camere de amestec sub formă de tuburi spirală. Funcție de lungimea și diametrul acestora timpul de contact poate fi reglat. Se prevăd pe circuit, când este cazul și băi de încălzire sau răcire. Din

selecționarea diametrelor tuburilor de la pompa peristaltică (viteză constantă) se pot alege rapoartele corespunzătoare între volumele probei și volumele de reacție. Înaintea introducerii amestecului de reacție în unitatea de măsură se prevede un dispozitiv de separare a bulelor de aer. Figura 2.3 prezintă o schemă generală a unui analizor automat de mercur în flux continuu. /154/

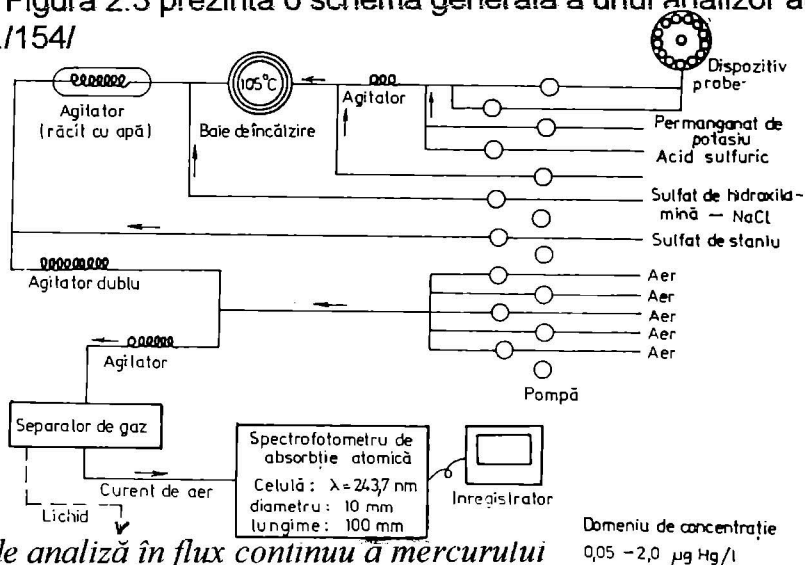


Fig.2.3 Sistem de analiză în flux continuu a mercurului (Technicon).

Proba este amestecată automat cu KMnO_4 , apoi cu H_2SO_4 și introdusă în baia de mineralizare umedă (100°C). La ieșirea din baia de mineralizare se adaugă hidroxilamina, pentru îndepărtarea excesului de permanganat și sulfat de staniu pentru reducere. După amestec urmează o unitate de separare a fazei de vapori de Hg și introducerea acestora în spectrometrul de absorbție atomică fără flacără.

Tabelul 2.17 Coeficientul de variație la diferite concentrații de Hg

Hg adăugat $\mu\text{g/l}$	Rezultate individuale $\mu\text{g/l}$	Media $\mu\text{g/l}$	C.V (%)
0,30	0,32; 0,31; 0,28 0,30; 0,30; 0,28 0,31; 0,32; 0,32 0,33	0,31	5,5
2,0	2,00; 1,95; 2,04 2,17; 1,86; 2,07 2,09; 1,93; 2,12 2,14	2,04	4,9
8,0	8,06; 8,05; 8,14 8,20; 7,68; 7,64 7,80; 7,67; 8,43 8,00	7,97	3,3

Sistemul permite analiza automată a 10 probe/oră pentru un domeniu de concentrații de 0,05 - 2,0 $\mu\text{g Hg/l}$. Tabelul 2.17 prezintă coeficientul de variație (C.V.) calculat pentru diferite concentrații de mercur.

Sistemele în flux continuu se utilizează mai ales la analiza mercurului din apele de mare, la care oxidarea se face cu radiații din domeniul UV. Se evită pe această cale formarea clorului, care interferă în analiză. Tabelul 2.18 prezintă în acest sens regăsirea clorului de metil mercur adăugat în cantitate de 0,3 $\mu\text{g/l}$ la probe cu diferite concentrații de cloruri.

Tabelul 2.18 Regăsirile la oxidarea automată prin iradiere în UV

Nr.crt.	Cloruri mg/l	Conc Hg μg/l	Conc. Găsită la adaos de 0,3 μg/l Hg (HgCH ₃ Cl)	% regăsiri
1	7700	0,14	0,43	97
2	4400	0,11	0,42	103
3	410	0,09	0,39	100
4	150	0,10	0,39	97
5	13000	0,26	0,58	106
6	9700	0,16	0,49	110
7	10000	0,13	0,46	110
8	7800	0,17	0,49	106
9	2000	0,08	0,39	103
10	5600	0,14	0,43	97
11	10000	0,09	0,40	103
12	18000	0,19	0,49	100

2.3.1.1.2 Analize prin injectare în flux

Sistemele de acest tip sunt similare cu cele descrise anterior cu deosebirea că introducerea probei nu se mai realizează cu pompe peristaltice ci prin injectare automată. Precizia de determinare este îmbunătățită pe această cale. De precizat faptul că echipamentele produse după 1990 au prevăzute, pe circuitul de injectare al probei a unor microvalve. Acestea asigură posibilitatea luării în lucru a diferite volume de probă. Pe această cale se îmbunătățește sensibilitatea și limita de detecție /155/ și se elimină efectele de contaminare de la o probă la alta. Valva de intrare este formată dintr-o buclă în formă de „U” cu volum calibrat, prin care se trece o cantitate mai mare de probă pentru spălarea probei anterioare.

Tabelul 2.19 prezintă efectul modificării volumului de probă analizată. Teoretic cu cât volumul luat în analiză este mai mare, cu atât cantitatea de vapori de Hg, respectiv sensibilitatea crește, fără a exista însă o corelație lineară în acest sens.

Tabelul 2.19 Influența volumului de probă asupra performanțelor analitice

Volum buclă (proba) μl	Absorbanta (sensibilitate)	Limite de detecție (μg Hg/l)	Operativitate (nr.probe/oră)
75	0,003	0,0020	175
100	0,005	0,0015	150
200	0,012	0,0010	125
500	0,025	0,0008	110
1000	0,035	0,0006	75

O privire de ansamblu asupra sistemelor de tip FIMS Perkin Elmer este dată de Schneider C.A. și colaboratorii /156/. Durata de analiză a unei probe este de 30 secunde. Limita de detecție la analizele de serie 0,01 μg Hg/l.

Recent firma Perkin Elmer a automatizat și mineralizarea probei în cuptor cu microunde /157/. Regăsirile la determinarea diferitelor forme de mercur, inclusiv compuși organo mercurici sunt date în tabelul 2.20.

Tabelul 2.20 Regăsiri de mercur la oxidarea automată cu microunde

Compus	Formula	Regăsire (%)
Azotat de Hg	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	100 ± 0
Acetat de Hg	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	97 ± 2
Clorură de metil mercur	CH_3HgCl	101 ± 3
Mercuresceina	$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{Br}_2\text{HgNaO}_6$	97 ± 5
Clorură de fenil mercur	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$	105 ± 1
Mercapto salicilat de sodiu metil mercur	$\text{C}_2\text{H}_5\text{HgSC}_6\text{H}_4\text{COONa}$	102 ± 8

Figura 2.4 prezintă o schemă simplificată a sistemelor FIMS. Detalii privitoare la parametrii instrumentali și analitici pot fi găsite în lucrările /158 – 160/.

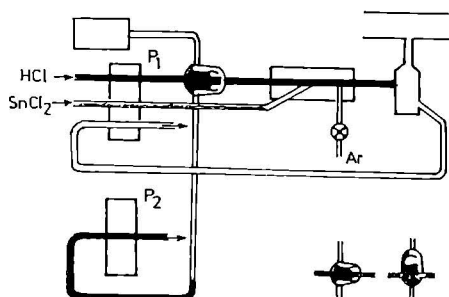


Fig.2.4 Schema simplificată a sistemelor de analiză a mercurului prin injectare în flux și SAA fără flacără.

2.3.1.2 Aplicații ale determinărilor automate

Există o gamă largă de aplicații, îndeosebi ale FIMS în automatizarea determinărilor de laborator ale mercurului din diferite tipuri de apă, probe biologice, probe medicale, etc.

2.3.1.2.1. Sisteme automate aplicate la analiza apelor de suprafață

O îmbunătățire a performanțelor ce se obțin cu FIMS se poate asigura prin preconcentrarea mercurului pe o coloană de sticlă impregnată cu 8-hidroxichinolina și acid sulfonic. Domeniul de linearitate se respectă pe intervalul 20 – 2000 ng/l. Limita de detecție este de 25 ng Hg/l. /161/.

Eliminarea unor interferențe se poate asigura prin interpunerea pe circuitul de introducere a vaporilor de mercur și cuva optică a unei membrane de teflon semipermeabile (grosime 0,23mm). În circuit deschis la o cuvă cu pas optic de 15 cm, limita de detecție este de 1,4 ngHg/l. Sistemul permite analiza a 110 probe/oră /162/.

O scădere a limitei de detecție la autoanalizoarele FIMS se poate asigura prin concentrarea Hg în faza gazoasă pe un colector de aur. Domeniul de linearitate este de până la 1 ng/ml. Limita de detecție este de 2 pg/ml, iar deviația standard relativă (n=10), la apele naturale cu un conținut de 0,06 ng/ml, este de 3% /163/.

2.3.1.2.2. Sisteme automate utilizate la ape uzate

Ținându-se cont ca în ape uzate concentrațiile de mercur sunt mai ridicate, la FIMS volumul injectat de probe este mai redus (100 μl). Limita de detecție este de 0,15 μg Hg/l, iar domeniul de linearitate de extinde până la 5 μg Hg/l. Timpul de analiză/probă este de 3 minute /164/. Folosirea Sn^{2+} în loc de NaBH_4 conduce la o sporire a sensibilității cu 36%. Calibrări pe volume cunoscute de vapori de mercur indică o regăsire de $101 \pm 4\%$

când se măsoară valoarea maximă a semnalului și de $103 \pm 6\%$ dacă se integrează aria acestuia /165/.

2.3.1.2.3. Sisteme automate de analiză a probelor biologice

Pentru analiza mercurului din țesuturi vegetale proba se mineralizează. Un volum de 500 μl /minut se tratează cu un amestec reducător de 1 ml/min, HCl 5M și 1 ml/min KBH_4 3%. După separarea fazei gazoase, vaporii de mercur sunt antrenati cu Ar (50-80 ml/min). Mercurul se concentrează din fază gazoasă pe un colector de Au în cuptor de grafit. Prin metoda adaosului cunoscut regăsirea este de 98 – 101%. Deviația standard relativă este de 5-10%, iar limita de detecție este de 20 pg Hg. Operativitatea este de 50 probe / oră /95/.

O privire comparativă între FIMS și sistemele automate în flux continuu este făcută de Gutierrez J.M. și colaboratorii /166/. Adaosul de agenți tensioactivi dietilsulfosuccinatul de sodiu, conduc la un semnal cu 50% mai ridicat, comparativ cu analizele manuale făcute prin SAA fără flacăra.

2.3.1.2.4. Sisteme automate pentru analize medicale

Analizele automate prin FIMS au găsit o largă utilizare în domeniul medical /167-169/. Îndepărtarea matricei organice este diferită față de procedeele uzuale.

În cazul urinei, la 5 ml de probă se adaugă 0,5 ml HCl 32%, 0,2 ml de amestec oxidant bromat/bromură și 25 μl Triton. Amestecul se injectează prin intermediul buclei de intrare a FIMS în HCl 1M (10 ml/min) și se combină cu KMnO_4 0,25% și NaBH_4 (0,2%). Faza de vaporii de mercur se antrenează cu Ar (110 ml/minut) în cuva optică încălzită la 200°C. Domeniul linear se menține până la 30 μg Hg/l. Limita de detecție este de 0,1 μg Hg/l dacă volumul buclei de prelevare este de 500 μl probă. Deviația standard relativă la 5 pg Hg^{2+} /l este de 1,7% (n=11) /167-168/.

În cazul probelor de sânge oxidarea cea mai indicată este în amestec de KBr și KBrO_3 într-un cuptor cu microunde /169/.

2.3.1.2.5. Alte aplicații

Probe uscate de sol sau sedimente se pot de asemenea analiza automat cu un instrument de tip Perkin Elmer 3000 prevăzut cu un sistem special de prelevare /170/. Limita de detecție este de 5 ng Hg^{2+} . Volumul de probă luat în analiză este 500 mg, iar operativitatea este de 60 probe/oră.

2.3.1.3. Echipe automate-privire comparativă

Tabelul 2.21 prezintă o privire de ansamblu asupra celor mai frecvente echipamente automate de analiză a Hg /155/. Deși performanțele sunt în general similare o gamă relativ restrânsă este prevăzută cu modulul de mineralizare automată sau cel de concentrare prin amalgamare.

2.3.2 Tehnici cuplate de analiză

Dată fiind toxicitatea diferențiată a diferiților compuși organo mercurici atât asupra omului dar și față de ecosistemele acvatice și terestre, alături de evaluarea selectivă a mercurului anorganic și mercurului organic total, s-a evidențiat tot mai pregnant necesitatea determinării cantitative a componentilor organo mercurici specifici.

Tehnici cromatografice în strat subțire, de lichide și gaze sunt folosite ca metode de separare ale acestor compuși. Detectoarele uzuale nu prezintă însă sensibilități ridicate pentru determinarea urmelor de compuși organo mercurici.

De aceea, una dintre orientările recente o constituie și dezvoltarea de tehnici cuplate de analiză, în speță cromatografie / absorbție atomică (CR / AA).

În principiu aceste tehnici cuplate au la bază o fază preliminară de extracție selectivă a compușilor organo mercurici din probe de apă, sedimente, pești, alimente etc, îndepărtarea interferențelor și purificarea extractului. Urmează separarea cromatografică.

După separarea prin cromatografie în strat subțire, cromatografie de lichide sau gaz cromatografie fiecare fracțiune este supusă detectării, respectiv determinării cantitative prin SAA.

Tabelul 2.21 Echipamente automate de analiza a mercurului, privire comparativa

Firma	Perkin Elmer	Leeman	PSA	LDC	Termo inst.	Spex	Columbo Anal. Instr.	Spectro
Echipam.	EIMS	PS 200	Merin	Hg Monitor 3200	OS-1	AMA 254	AMAS 10	spectrometri e
Tehnica	AA	AA	Fluoresc.	AA	AA	AA	AA	AA
Corecție de fond	-	-	-	-	-	-	-	-
Introducere probă	Injectare în flux	F.C	F.C	FC	F.C	Probe valide	F.C	FC
Limită de detecție	< 0,01 µg/l Amalgamare	0,02 µg/l	0,002 – 0,02 µg/l	0,001 – 0,01 µg/l	-	0,01 ng	0,03 pg/l	0,002 µg/l cu amalgamare
Amalgamare	+	-	-	-	-	+	-	+
Prelevare automată probă	+	+	+	+	-	-	+	+
Capacitate prelevator	216 probe 1 proba martor	55 probe 8 standarde 7 teste	60 probe	114 probe	-	-	-	50/150
Control prin calculator	+	+	+	-	-	+	+	+
Mineralizare automată	+	+	-	-	-	-	+	-
Pret (1998)	19000 USD	19000 USD	19000 USD	36000 DM	-	87800 DM	30000 USD	-
Metodologie aprobată EPA-SVA	+	+	-	+	+	-	+	+
Atestare EPA SAA	+	-	-	-	-	-	-	-
Deficiența	-	- pornire 2h - dificultăți la schimbare de lampă - F.I nu există	Interferențe spectrale -stabilitate slabă -consum gaz -F.I nu exista	-foarte lent -nu există F.I	-lent -nu există F.I	-foarte lent -interferențe de matrice -nu există faza de amalgamare	-nu există F.I	-nu există F.I -limita de detecție

AA – absorbție atomică;

FC – flux continuu

F.I. – injecție în flux

2.3.2.1 Prelucrarea prealabilă a probelor

Se disting două grupe de compuși organo mercurici: de tipul RHgR și de tipul monosubstituit RHgX. Pentru mediul înconjurător speciile de alchil mercur cu 1-3 atomi de carbon sunt cele mai des întâlnite (CH₃HgX, C₂H₅HgX).

2.3.2.1.1. Extracția și concentrarea compușilor organo mercurici

Compușii organo mercurici se extrag cu un solvent (benzen, toluen, etc). Se reextrag apoi în fază apoasă în prezența cisteinei sau glutatationului și HCl. Urmează nouă extracție într-un volum mic de benzen. Aceasta este metodologia cea mai cunoscută aplicată la extracția și concentrarea selectivă a compușilor organo mercurici din ape /171/.

Deoarece metoda este greoaie, s-au realizat coloane de adsorbție cu polimeri ce conțin grupari funcționale SH. O coloană de acest gen se poate prepara în felul urmator: 4g de celuloză și bumbac se amestecă 30 de minute cu 28g de acid tioglicolic, 15 g anhidridă acetică, 7 g acid acetic și 0,1 g acid sulfuric. Se lasă la macerat 4 zile la 40⁰C. Se spală apoi cu apă și se usucă sub vid. Fibrele astfel obținute conțin 3,4% grupări SH. Se pun 0,1 g din produsul astfel obținut într-un tub de sticlă cu diametrul interior de 10 mm. Proba de apă (1l) se trece prin coloană timp de 30 de minute. Compușii organo mercurici (metil mercurul) se eluează cu 10 ml HCl 2N. La eluat se adaugă 1 ml de benzen și se agită. Extractul obținut se analizează prin tehnica GC. Regăsirile la 0,1 μg clorura de metil mercur adăugat la 1l apă se situează în intervalul 0,09 – 0,13 μg/l (10 probe).

2.3.2.1.2 Îndepărtarea interferențelor

Apele uzate, sedimentele, nămolurile conțin frecvent compuși ca sulf, care în mediul de HCl reacționează cu compușii organo mercurici:



- unde R și R^x sunt radicali organici.

Deoarece compușii tiomercurici extrași în fază organică perturbază analiză este necesară o îndepărtare a acestora înaintea extracției cu solvent. Clorura de mercur este cea mai eficientă pentru îndepărtarea tiocompușilor. În locul clorurii mercurice se mai poate folosi CuCl₂ sau Cu₂Cl₂, dar randamentele de îndepărtare a interferențelor sunt mai scăzute.

În fig. 2.5 este prezentată o schemă de analiză a compușilor organo-metalici în prezență de sulfuri.

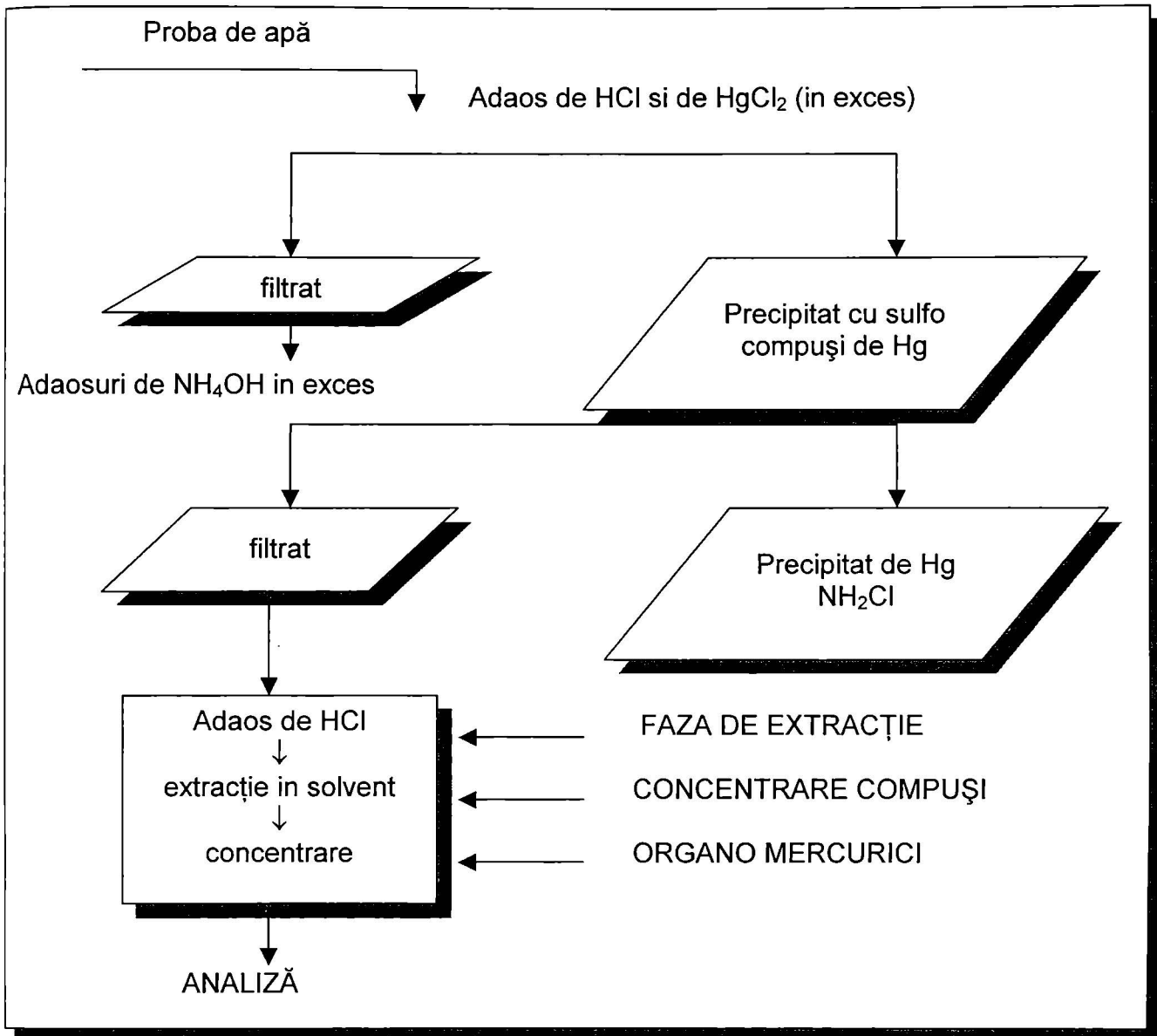


Fig.2.5 Schema de analiză a compușilor organo mercurici în prezență de sulfuri

2.3.2.1.3. Purificarea extractului

Deoarece probele de apă, sol, sedimente etc conțin și alți compuși ce se pot extrage alături de derivații organo mercurici este necesară o purificare a extractului [171].

2.3.2.2. Cromatografia de gaze cuplată cu SAA

Compușii organo mercurici pot fi separați și determinați cu ajutorul tehnicilor cuplate cromatografia în strat subțire - spectrometria de absorbție atomică fără flacără (CSS-SAA). Separarea prin CSS se poate face pentru compuși $RHgX$ și ditizonați ai compușilor organo mercurici [171, 172]. În primul caz limita de detecție pe spot este de $0,5 \mu\text{g Hg}$ iar pentru ditizonat de $0,1 \mu\text{g Hg}$.

Faza staționară la CSS se prepară din silicagel $250 \mu\text{l}$. Ditizonații se obțin din adaosul de $0,1 \text{ ml}$ soluție de ditizonă în cloroform ($0,05\%$) la 1 ml extract benzenic, respectiv etalon.

2.3.2.3. Cromatografia de lichide cuplată cu SAA

Cromatografia de lichide cuplată cu SAA este aplicată la analiza componentelor organo mercurici din ape și sedimente./173-176/. Limitele de detecție au fost de 2 ng pentru mercur, 10 ng pentru metil mercur și 4 ng pentru etil mercur /173/.

Wilken R. D. /176/ aplică cuplarea HPLC – SAA la analiza compușilor organo mercurici din sedimente sau sol. Probele se agită 10h cu HCl 6M și se centrifughează. Supernatantul este extras cu toluen. Extractul se evaporă la 5 ml iar concentratul astfel obținut se extrage cu un amestec de Na₂SO₃ 0,1mM – acetat de amoniu 0,05M. Faza apoasă se analizează prin HPLC pe o coloană de Chromsphar C. Limita de detecție pentru metil mercur este de 0,5 ng.

2.3.2.4 Gazcromatografia cuplată cu SAA

Detectorul cu captură de electroni (ECD) folosit în cromatografia de gaze nu oferă sensibilități acceptabile la determinările de compuși organo mercurici. Din acest motiv se folosește cuplajul GC – SAA.

Dimetil, metil, etil mercurul se extrage din probele de apă cu un amestec benzen – toluen (3:1) în prezență de KBr și NaCl. Stratul organic se evaporă la 70⁰C la un volum de 0,1 ml. Volume de 0,1 μl se analizează prin tehnica GC. Prin cuplare cu SAA fără flacără se ating următoarele limite de detecție: 4 ng (Hg) pentru dimetil și metil mercur și 5 ng pentru etilmercur.

Metil și etilmercurul s-au decelat în Ontario – Canada în ape naturale în cantități de 12 – 45 ng Hg/l.

Se pot cupla două coloane în paralel /178/ sau apela la derivatizarea compușilor organo mercurici /179,180/.

2.3.3 Alte tendințe și orientări actuale în determinarea mercurului prin SAA fără flacără

Literatura de specialitate din ultimii 5 ani (1996 – 2001) nu prezintă modificări de esență ale procedurilor de analiză a mercurului prin SAA fără flacără. Sunt abordate următoarele aspecte: preconcentrarea mercurului, atât în faza lichidă cât și sub cea de vapori metalici, determinarea diferențiată a formelor organo mercurice față de mercurul anorganic, creșterea preciziei de analiză la diferite tipuri de probe (sol, sedimente, ape geotermale, ape de mare, probe biologice, etc).

Tabelul 2.22 prezintă orientările cele mai recente în analiza mercurului cu unele detalieri în ceea ce privește analiza mercurului din probe de mediu.

Tabelul 2.22 Orientări recente (1995 – 2001) în analiza mercurului prin SAA fără flacără

Domeniu de aplicatii	Elemente de referinta	Descriere sintetica	Bibliografie
	Concentrare Hg	<ul style="list-style-type: none"> • Coloana conținând granule de SiO₂ sau Al₂O₃ (0,1 – 0,15 g) acoperite cu Au spongios (4-8%). Mercurul este reținut din faza de vapori după reducere la Hg. Desorbția se asigură electrotermic prin încălzirea coloanei la 41°C timp de 24 sec. Determinarea se face prin SAA în cuptor de grafit încălzit la 42°C la 253,6 nm. Linearitatea se păstrează până la 5 ng Hg, cu LD 0,04 ng. Pentru 0,1-0,75 și 3,5ng DSR sunt 16,5,6 și respectiv 4,3%. • Tuburi de grafit acoperite cu Ir se folosesc la concentrarea Hg⁰ din faza de vapori. Metoda se aplică la analiza apei de mare printr-un analizor cu injecție în flux. La probe cu volum de 1,5 ml LD la mercurul total și cel anorganic este de 90 și respectiv 60ng/l. Mercurul total se determină prin reducere cu NaBH₄ iar cel anorganic cu SnCl₂. 	181
GENERAL	Determinări selective formă de Hg	<ul style="list-style-type: none"> • Formele anorganice se extrag în prezență de clorură cuproasă, NaCl, HCl cu cloroform. La extract se adaugă ditionazona, se evaporă și mineralizează cu HNO₃/HClO₄/H₂SO₄ după care urmează tehnica SAA fără flacără. Metoda s-a aplicat la analiza de sedimente și țesuturi de pești. • Proba lichidă este trecută printr-o coloana de cărbune activ cu un debit de 4 ml/min care reține mercurul anorganic. Adsorbantul este apoi trecut în vasul de reducere cu SnCl₂ și se determină Hg prin SAA fără flacără. Pentru determinarea Hg anorganic, cărbunile se amestecă cu cisteina 1 ml 5%, 5 ml H₂SO₄ 2N și 1 ml SnCl₂ în mediu de NaOH 45% urmându-se tehnica SAA fără flacără. Metoda s-a aplicat la analiza apei. 	183
PROBE DE SOL/ SEDIMENTE	Oxidarea umedă prealabilă Digestia prin piroliză Colector de Hg ⁰ în tuburi cu film de	<ul style="list-style-type: none"> • Probe de 0,25g se extrag la 130°C timp de 3 ore cu 5 ml HNO₃ : HClO₄ (4 : 1); o altă alternativă o constituie extracția mercurului total cu HCl / HNO₃ la 100°C timp de o oră; cea de a treia alternativă are la bază amestecul HCl / HClO₄ • Tehnica de piroliză s-a realizat prin încălzirea a 40-200 mg probă cu o rată de 0,5°C/sec în curent de azot (300 ml/min). Compușii de mercur rezultați sunt reduși la Hg⁰ prin trecerea printr-un tub de cuarț încălzit la 800°C și determinați prin SAA fără flacără. Deviația standard și regăsirea sunt însă inferioare în comparație cu mineralizarea umedă cu apă regală la 160°C (3 ore). Piroliza este însă mai avantajoasă pentru diferențierea dintre Hg⁰, HgS și mercurul legat. Metoda este utilă la identificarea și caracterizarea contaminării sedimentelor și solurilor. 	185 186

Domeniu de aplicatii	Elemente de referinta	Descriere sintetica	Bibliografie
	<p>Au</p> <p>Digestia la presiune ridicată cu microunde</p> <p>Piroliza și concentrarea din fază gazoasă</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Acoperirea se face cu 0,1% HAuCl₄ soluție pulverizată 30 de secunde și încălzită 3 secunde. Operația se repetă de 5 ori. Ca, Mg, Fe și Zn interferă. Se folosește metoda adaosurilor cunoscute. Metoda a fost aplicată la determinarea Hg din sedimente de râu. • S-au cercetat comparativ patru amestecuri de acizi HNO₃/H₂SO₄; HNO₃/HClO₄; HNO₃/HCl și HNO₃/HCl/HF. Presiunea din vase a fost de 150 psi la 200°C timp de 30 minute. Cele mai bune rezultate se obțin cu amestecul HCl/HNO₃/HF. Regăsirea la analiza sedimentelor de mare a fost de 92 – 108%. • Probe de 2-60 mg se introduc într-un tub de cuarț ce servește pentru piroliză (1100°C timp de 30 secunde. Încălzirea se asigură prin intermediul a 3 lămpi de IR într-un curent de aer (0,31 l/min). Producții pirolizei sunt colectați într-un tub de sticlă încălzit la 800°C și umplut cu Al₂O₃. Cu și silicagel. Mercurul este reținut din faza gazoasă într-un tub de cuarț în care se află SiO₂ acoperit cu Au. absorbția se determină prin SAA fără flacără. Linearitatea se păstrează până la 12 ng Hg, LD = 0,26 ng, DSR (n=12) la probe de 4 mg = 7% 	<p>187</p> <p>188</p> <p>189</p>
APE DE MARE	<p>Injectie în flux. Utilizare de reductori diferiți cu și fără concentrare în fază gazoasă</p>	<ul style="list-style-type: none"> • SnCl₂ conduce la rezultate satisfăcătoare la determinarea mercurului în prezența a până la 20% NaCl, cu o concentrare a Hg⁰ din faza de vapori. Limita de detecție este de 30 – 230 μg/ml Hg. Borohidruza conduce la rezultate bune (LD 40 – 120 μg Hg/ml) fără a mai fi necesară concentrarea Hg⁰. 	190
APE GEOTERMALE	<p>Utilizarea ozonului ca agent de pretratare</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Probe de 200 ml conținând sub 5 ng Hg se tratează cu 2 ml H₂SO₄ (1 : 1) și ozon (1,6 ml/min). Excesul de O₃ se îndepărtează cu 20% NH₂OH și barbotare de N₂. Se adaugă apoi 5 ml SnCl₂ (19%) și se antrenează cu N₂. Vaporii de Hg⁰ sunt reținuți pe un colector de Au poros. Desorbția se realizează electrotermic la 700°C timp de 40 sec. Sulfurile (< 25 mg/l) și tiosulfatii (< 100 mg/l) nu mai interferă. 	191
PROBE BIOLOGICE	<p>Digestia cu hidroxid de tetrametil amoniu</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Proba (0,25 g) se amestecă cu 4 ml soluție metanolică de hidroxid de tetrametil amoniu, iar după 5 minute se diluează la 25 ml cu apă distilată. După 3 minute, porțiuni de 500 μl se injectează într-un echipament de tip FIMS. Faza de reducere se realizează cu NaBH₄ 0,2% în NaOH 0,05%. Linearitatea se păstrează până la 30 μg Hg/l, LD = 0,1 μg Hg/l iar DSR (n=11) la 20 μg/l a fost de 1,3%. 	192

3.1 Obiective urmărite

Proiectul legat de analiza mercurului din ape urmărește în esență stabilirea unor proceduri standard de operare (SOP), conform practicii și cerințelor U.E., în general și al Convenției privind Protecția fluviului Dunarea, ratificată de către Parlamentul României, unde este prevăzută o rețea transnațională de monitoring a calității apelor din bazinul hidrografic al Dunării. Pentru metalele grele în general, și privitor la mercur în particular, procedurile de analiză au în vedere nu numai compararea valorilor măsurătorilor cu standardele de calitate al apelor dar și o caracterizare a transportului, transferului și transformărilor ce intervin la nivel de ecosistem acvatic. Astfel, în cazul mercurului, transportul este evaluat prin debite masice asociate la care o pondere majoră (cca.80%) revine conținutului de Hg în suspensii. Legat de transfer se urmărește distribuția între faza apoasă și sedimente iar privitor la transformare, trecerea mercurului anorganic în compuși organo mercurici. Data fiind complexitatea problematicii procedurilor de analiză testele sunt diferențiate, funcție de natura matricei (apă/sedimente).

Se menționează totodată faptul că, în paralel se urmărește și implementarea sistemului de management al calității datelor analitice conform normelor internaționale (ISO 17025/2000).

3.1.1 Obiective cu caracter general

În cazul mercurului obiectivul general pe un orizont de timp mediu îl constituie caracterizarea proceselor de distribuție, transformare și transport al acestuia la hidrosisteme. Pentru procesele de distribuție se are în vedere partiția mercurului la nivelul fazei de apă / suspensii – sedimente/ biotă (acumulare în țesuturi vegetale și animale ale diferitelor verigi specifice ecosistemelor acvatice). În cazul proceselor de transformare se urmărește modificarea speciației chimice, de la mercur anorganic la mercur organic respectiv a proceselor biochimice ce generează acest lucru. În ceea ce privește transportul mercurului, se urmărește evaluarea debitului masic asociat transferat pe râuri. Coloana de apă și materii în suspensie, sunt considerate ca deosebit de important (Convenția privind Protecția fluviului Dunarea).

3.1.2 Obiective cu caracter specific

Obiectivele cu caracter specific se referă la dezvoltarea tehnicilor de determinare a mercurului total, mercurului anorganic și a celui organic total din apă, sedimente și biotă. Implementarea acestora la nivelul rețelei transnaționale de monitoring (T.N.M.N - Convenția privind Protecția fluviului Dunărea), elaborarea de tehnici cuplate de analiză CSS – SAA, HPLC-SAA și GC-SAA pentru determinarea selectivă a derivaților organici ai mercurului.

3.1.3 Obiective cu caracter prospectiv

Obiectivele cu caracter prospectiv urmăresc asigurarea condițiilor de analiză pentru evaluarea riscului la poluare, în concordanță cu procedurile aplicate pe plan internațional (Uniunea Europeană).

3.2. Condiții privitoare la recoltarea și fixarea probelor

De modul de recoltare a probelor depinde rezultatul analizei. Astfel, dacă se urmărește poluarea asociată cu mercur a sedimentelor, pe o perioadă de un an, sistemul de recoltare trebuie să fie de tip carotă.

Fixarea probei se realizează chimic prin adaos de acizi și agent oxidant. Dacă se urmărește determinarea fracțiunii dizolvate de mercur, înaintea adaosului de acid, proba trebuie filtrată sau centrifugată.

În cazul sedimentelor, dar mai ales la probe biologice unde se urmărește conținutul de mercur din țesuturi vegetale sau animale, proba se conservă prin răcire la temperaturi de cca. -5°C .

3.2.1. Condiții generale

Pentru determinarea mercurului, vasele de probă trebuie să fie din polietilenă sau teflon, spălate în prealabil cu HNO_3 (10%) și soluție acidă de KBr (0,05N).

În vederea asigurării calității datelor analitice (QA/QC/AQC), respectiv al determinării eventualelor contaminări și al stabilității probei pe parcursul transportului, se pregătesc în laborator două probe. O probă de apă bidistilată cu adaos de acizi și un etalon. Concentrația etalonului este de ordinul valorilor anticipate la probele de analiză. Cele două probe (i), și (ii) sunt transportate în aceleași condiții cu cele ale probelor recoltate pe teren și analizate ulterior în laborator în paralel cu acestea.

3.2.2 Probe de apă

Probele de apă, la determinările de mercur atât sub formă dizolvată, cât și adsorbit pe suspensii, se acidulează imediat după recoltare la $\text{pH} < 1,0$ cu HNO_3 ($\rho = 1,4 \text{ g/ml}$). Dacă analiza se efectuează după 7 ore se mai adaugă și 4 ml dintr-o soluție de KMnO_4 (50 g/l).

3.2.3. Probe de suspensii

La suspensii, proba după recoltare se fixează imediat prin filtre cu fibre de sticlă, tratate în prealabil în cuptor la 450°C , timp de 24 de ore. Filtrele sunt apoi spălate cu HNO_3 diluat. Mercurul din filtrat se fixează cu HCl la $\text{pH} \approx 1,0$.

3.2.4. Probe de sedimente

Întrucât conținutul de mercur din sedimente este dependent de granulometria acestuia și de concentrația specifică de fier, probele după recoltare sunt trecute prin site astfel încât să se rețină selectiv fracțiunea de $63 \mu\text{m}$. Această fracțiune este conservată la temperaturi de -5°C până ce este luată în lucru. Procedura prezintă avantajul că elimină faza de analiză granulometrică a fierului din sedimente.

3.2.5 Probe de biotă

Pentru determinările de mercur din țesuturi vegetale și animale, probele de biotă sunt păstrate la temperatura de -5°C până la luarea în analiză.

3.3 Mineralizarea prealabilă a probelor

După cum s-a precizat la cap.2.3.3.1 determinarea conținutului de mercur total (anorganic și derivați organo mercurici) impune o fază preliminară de oxidare în care toți componenții sunt transformați în Hg^{2+} , ulterior urmându-se reducerea la Hg^0 și determinarea prin SAA fără flacără. Etapa de oxidare urmărește nu numai o transformare a compușilor organo mercurici dar și a celor anorganici, greu solubili la Hg^{2+} (HgS , Hg_2Cl_2

etc.). Acest aspect este deosebit de important în analiza sedimentelor, solurilor și nămolurilor (industriale și menajere de la stațiile de epurare).

Din punct de vedere metodologic, procedeele standard (ISO 5666/81, EPA etc) au la bază digestia umedă a probei cu HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ sau $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{KMnO}_4$. Pentru diminuarea timpului aferent operației de oxidare, în ultimul timp se apelează la cuptoare cu microunde.

În cele ce urmează se vor descrie metodele de digestie a probelor utilizate în cadrul Institutului Național de Cercetare Dezvoltare pentru Protecția Mediului I.C.I.M. București.

3.3.1 Digestia umedă a probelor

Digestia umedă a probelor se face prin oxidarea cu un amestec de $\text{HCl} / \text{HNO}_3$ sau cu un amestec de acizi și KMnO_4 . Prima metodă este folosită la analiza conținutului total mercur din sedimente, iar a doua la determinarea mercurului din sedimente și soluri. La prima metodă oxidarea are loc la temperatura camerei în timp ce la a doua se face pe baie de apă la $50^\circ - 60^\circ\text{C}$.

3.3.1.1. Procedura rapidă aplicată la ape de suprafață și sedimente

Se cântăresc 2g de sediment, în prealabil deshidratat în exicator și omogenizat și se introduc într-un balon Erlenmayer de 250 ml. Se adaugă 15 ml HCl 8M, 10 ml de HNO_3 concentrat și se omogenizează cu un agitator magnetic acoperit cu strat de teflon. Se agită magnetic amestecul timp de o oră după care se adaugă 50 ml apă bidistilată (sau demineralizată) și se filtrează prin hârtie de filtru spălată în prealabil cu HNO_3 10 %. Se spală precipitatul de pe hârtia de filtru și se aduce filtratul la 100 ml de asemenea cu HNO_3 10%.

Se împarte soluția astfel obținută în patru porțiuni de câte 25 ml, la acestea adaugându-se în ordine 0; 0,1; 0,3 și 0,5 μg Hg (HgCl_2) respectiv. Prin tehnica adaosului multiplu cunoscut se determină (SAA fără flacără) concentrația din proba de sediment supusă analizei.

De menționat ca apă regală permite o dizolvare rapidă a Hg_2Cl_2 , seleniurii și sulfurii de Hg cât și o oxidare cantitativă a Hg_2^{2+} la Hg^{2+} . De asemenea se asigură și oxidarea mercurului metalic și compușilor organo mercurici la Hg^{2+} . Pe această cale, prezența concentrațiilor foarte ridicate de H^+ și Cl^- din amestecul oxidant permite desorbția ionilor de Hg^{2+} reținuți pe particulele de sediment.

Sensibilitatea este de 0,02 ppm (mg/kg) Hg pentru o absorbție de 2%.

Pentru AQC (asigurarea calității datelor analitice) se lucrează pe două probe paralele. Totodată în scopul calibrării abscisei (graficul de la adaosul multiplu cunoscut), la începutul fiecărei serii de 20 de probe se urmează procedura mai sus descrisă pe un material (sediment) de referință certificat (la care conținutul de Hg este cunoscut) sau pe un etalon de mercur în domeniul de concentrații, anticipat la proba de analiză și pe o probă de apă bidistilată (probă oarbă).

3.3.1.2 Procedura aplicată la analiza concentrației totale de mercur din sol și sedimente contaminate

Metoda are la bază digestia umedă. Domeniul analitic de aplicare la soluția obținută este de 0,0002 – 0,01 mg/l. Dacă cantitatea de sol sau sediment luată în lucru este cuprinsă în intervalul 0,1 – 2,0 g domeniul de aplicație al metodei este 0,01 – 10 mg Hg/kg, cu mențiunea că limita superioară poate fi extinsă prin diluarea soluției obținute în urma digestiei.

3.3.1.2.1. Principii generale

Metoda are la baza extracția din sol/sediment a formelor anorganice de mercur și o oxidare a compușilor organo mercurici prin digestie cu acid sulfuric, acid azotic, acid clorhidric, permanganat de potasiu și persulfat de potasiu. Utilizarea acestei metode prezintă o recuperare totală a mercurului din sedimente caracterizate printr-un conținut organic ridicat:

- H_2SO_4 și HNO_3 asigură un mediu puternic oxidant pentru descompunerea materialului organic și pentru extracția mercurului anorganic
- HCl permite descompunerea rapidă a HgS care este rezistentă la H_2SO_4 și HNO_3 . De menționat ca concentrația în HCl trebuie menținută la valori scăzute pentru a nu interveni procese de efervescentă puternică
- Permanganatul și persulfatul de potasiu oxidează ultimele urme de material organic rezistent din proba de sol/sediment.
- În mediu acid, substanțele organice reduc $KMnO_4$ la MnO_2 solid care coprecipită Hg^{2+} . Pentru a se preveni acest proces se adaugă o soluție conținând sulfat de hidroxilamină și clorura de sodiu, care are un efect slab reducător, reducând MnO_2 și excesul de $KMnO_4$ fără a cauza o reducere a ionilor Hg^{2+} și permițând astfel obținerea unei soluții omogene și clare
- După faza prealabilă de oxidare la Hg^{2+} urmează etapa de reducere la Hg^0 cu $SnSO_4$ și analiza prin SAA fără flacăra.

3.3.1.2.2. Interferențe

Au, Pd, Pt și Te interferă în determinarea mercurului din soluția obținută după digestie dacă concentrațiile acestora depășesc 0,03 mg/l; 0,15 mg/l; 0,01 mg/l și respective 0,04 mg/l.

- Unii solvenți organici absorb în domeniul 250 nm conducând la interferențe spectrale. Cei mai mulți sunt însă îndepărtați prin procesul de digestie.

3.3.1.2.3. Recoltarea, păstrarea și prepararea probelor pentru analiză

Probele pot fi prelevate fie prin dragare (Marinov, Ekman) sau cu dispozitive de tip carotă. Ultima alternativă prezentând avantajul de a putea fi dotat[cu Cs^{137} . Pe această cale se obțin și informații privitoare la perioada când sedimentul sau solul au fost contaminate cu mercur. Un sistem simplu de recoltare, de probe de tip carotă este redat în fig.3.1.

- Imediat după colectare probele trebuiesc scurse și păstrate în pungi de polipropilenă sau în vase de sticlă la temperaturi reduse (sub $4^{\circ}C$).
- Înaintea luării în lucru proba trebuie să fie omogenizată pentru a se obține o porțiune reprezentativă, lucru ce se realizează într-un mojar de sticlă
- Probele umede sunt în general recomandabile deoarece prin procesul de uscare se pot înregistra pierderi prin volatilizare.

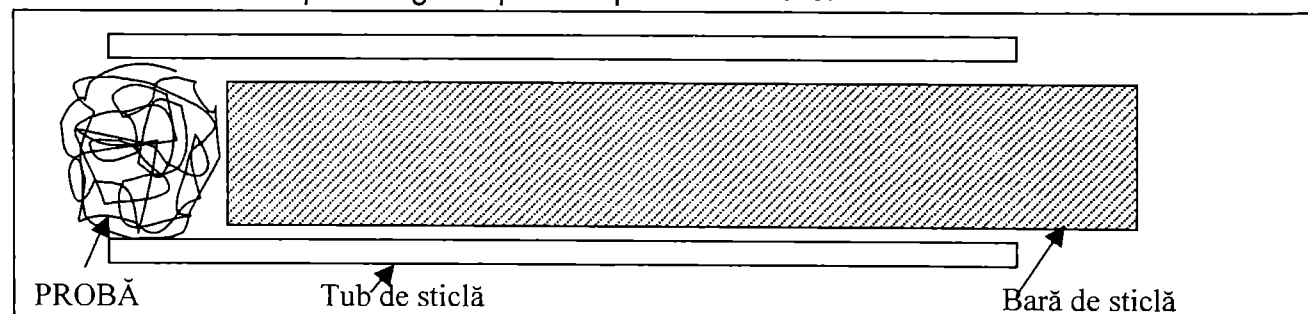


Fig.3.1 Dispozitiv pentru recoltarea și transferul probelor de sedimente

3.3.1.2.4. Reactivi

- Soluție de sulfat de hidroxil amină – NaCl: se dizolvă 30 g $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \text{H}_2\text{SO}_4$ și 30 g NaCl în 500 ml apă distilată. Se prepară zilnic.
- Soluție de KMnO_4 (6%): se dizolvă 30 g KMnO_4 în 500 ml apă distilată. Se prepară zilnic.
- Soluție de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ în 500 ml apă distilată. Se prepară zilnic.
- Soluție de SnSO_4 : se dizolvă 25 g SnSO_4 în 250 ml de H_2SO_4 (zilnic). Amestec H_2SO_4 – HNO_3 (2:1 V/V): se amestecă 200 ml acid sulfuric concentrat cu 100 ml HNO_3 . Se prepară imediat înainte de utilizare (atenție la generarea căldurii)
- HCl: 12N
- Soluție stoc de mercur: 100 mg/l. Se dizolvă 0,0168 g acetat de fenil mercur $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ în 100 ml de H_2SO_4 1N. Se prepară când este necesară.

3.3.1.2.5. Mod de lucru

- Determinarea umidității probei

- Se cântărește o porțiune reprezentativă din probă pe o sticlă de ceas curată și uscată. Greutatea probei după uscare trebuie să fie de cca.5g.
- Se usucă proba la etuva la 105°C timp de 24 h.
- , Proba după faza de uscare la etuvă se răcește în exicator, la temperatura camerei.
- Se cântărește sedimentul uscat.

- Determinarea mercurului

- Se cântărește o probă reprezentativă de sediment umed, echivalent cu 1-2 g material (în baza determinării umidității probei) într-un vas volumetric de 100 ml
- Se adaugă nu mai mult de 10 ml apă bidistilată (deionizată) și 15 ml din soluția de 2:1 H_2SO_4 / HNO_3 , în porțiuni mici pe o baie cu gheață. După răcire se adaugă 2 ml soluție de HCl
- După încetarea degajării de vapori de acid, vasul se montează într-o baie de apă încălzită la $50 - 60^\circ\text{C}$ și se agită mecanic pentru digestie timp de 2 ore.
- Se lasă apoi vasul să se răcească timp de 30 min. Se adaugă în porțiuni 15 ml soluție KMnO_4 , vasul răcindu-se într-o baie de apă cu gheață. Operația se derulează în nișă, la fiecare adaos de oxidant agitându-se ușor vasul.
- După 30 min se adaugă 5 ml soluție de persulfat de potasiu cu agitare lentă și se lasă amestecul peste noapte. Dacă întreaga cantitate de KMnO_4 , a fost redusă (lipsa culorii violet) se mai adaugă din soluția de KMnO_4 până când culoarea persistă pentru 15 min.
- Se adaugă 10 ml soluție de hidroxil amină – clorura de sodiu. Se amestecă până când soluția este clară și se aduce la volum de 100 ml.
- Se centrifughează o porțiune omogenă din soluție la 2500 rpm timp de 5 min. Dacă supernatantul este transparent această operație nu mai este necesară.
- Se transvazează o porțiune limpede astfel obținut în cupa autosampler-ului pentru analiza și se realizează determinarea.

3.3.1.2.6. Calcule și prelucrarea datelor

- Calculul umidității sedimentului

$$\%H_2O = \frac{A - B}{A} \cdot 100 \quad (3.1)$$

Unde: A = greutatea sedimentului umed cântărit

B = greutatea sedimentului deshidratat

- Calculul conținutului de Hg din sediment

- Se tratează curba de etalonare (măsurarea varfurilor maxime) prin utilizarea de soluții standard

- Se determină concentrația de Hg din proba de analiză prin interpolare pe curba de etalonare
- Concentrația de Hg din sediment este dată de relația:

$$Hg(mg/kg) = \frac{CV}{W} \left(\frac{100}{100 - \%H_2O} \right) \quad (3.2)$$

Unde: C = concentrația de Hg în soluție (mg/l)
 V = volumul de soluție
 W = greutatea probei

3.3.1.2.7. Precizie și acuratețe

- Coeficienții de variație de 10%, 4%, 2% s-au obținut pentru concentrații de mercur de 0,1 mg/Kg; 0,6 mg/Kg; 1 mg/Kg și respective 1,6 mg/Kg.
- Regăsirea este de 102% ± 5% pentru probe cu conținut de 0,1 μg și 0,2 μg Hg (ca HgCl₂) și 100% ± 5% la probe cu 0,1 μg și 0,3 μg Hg ca acetat de fenil mercur. Metoda permite o regăsire de 110% ± 5% pentru 10 – 30 mg Hg ca HgS prin analiza SAA în flacăra.

3.3.2 Digestia cu microunde

Digestia umedă cu microunde, introdusă în practica analitică de laborator după anul 1995 prezintă avantajul unei mineralizări mai rapide. Timpul afectat operației nu depășește 15 minute și se evită pierderile fracțiunilor volatile. Se lucrează în vase închise sub presiune.

3.3.2.1. Procedeu aplicat pentru analiza mercurului total din sedimente, nămoluri, soluri și produse petroliere

Această metodă /193/ se practică ca o alternativă la extracția convențională prin încălzire cu HNO₃ sau amestec de HNO₃ / HCl. În cazul mercurului digestia cu microunde se poate efectua prin încălzire cu HNO₃ cu următoarele mențiuni: la unele tipuri de uleiuri procedura poate să nu conducă la o dizolvare totală a probei și în cazul altor matrici (sol, sedimente) metoda poate fi echivalentă cu un procedeu rapid de extracție.

3.3.2.1.1. Principiul metodei

Probe de până la 0,5 g se extrag și/sau dizolvă în 10 ml HNO₃ concentrat. Se încălzesc timp de 10 min cu microunde în cuve închise rezistente la presiune (Teflon sau cuarț). După răcire conținutul vasului se filtrează (centrifughează sau sedimentează) și apoi se diluează la un volum constant. Probele se analizează prin tehnica SAA fără flacăra. Volumul intern al vasului de digestie cu microunde trebuie să fie de cel puțin 45 ml iar vasul trebuie să reziste la presiuni de cel puțin 30 atm (435 psi).

3.3.2.1.2. Mod de lucru

Se cântărește proba de sol, sediment sau nămol (nu mai mult de 0,5 g ± 0,001 g) în vasul de digestie.

Se adaugă 10 ± 0,1 ml HNO₃ conc. la vasul de digestie.

Dacă la adăosul de acid apare o reacție puternică (generare de CO₂ din carbonați etc.) se lasă ca acesta să se termine după care se închide vasul și se urmează etapa de încălzire cu microunde timp de 5-10 minute, conform programului.

După răcire vasul de digestie se deschide și se transferă cantitativ conținutul într-un vas de colectare spălat în prealabil cu acid azotic. În cazul în care soluția transvazată conține particule de suspensii se apelează la una din următoarele alternative:

- Centrifugare timp de 10 minute la 2000 – 3000 r.p.

- Decantare peste noapte
- Filtrare cantitativă

Soluția limpede este apoi supusă analizei prin SAA fără flacără.

3.3.2.1.3. Calculul rezultatelor

Transformarea concentrației determinate în extract (mg/l) în mg/Kg proba uscată se face prin formula:

$$\text{conc.inproba} = \frac{(C)(V)(D)}{(W)(S)} \quad (3.3)$$

Unde : C = concentrația din extract (mg/l)

D = factorul de diluție (dacă s-a efectuat)

S = materialul solid uscat introdus în vasul de digestie (g/g)

V = volumul de extract, (ml x 0,001)

W = greutatea de probă neuscată extrasă (g x 0,001)

3.3.2.1.4. Asigurarea calității datelor etalon analitice

La analizele de rutină o probă de conținut cunoscut în Hg (material de referință) se supune în paralel la toate operațiile de măsură începând cu faza de digestie. Dacă nu se dispune de un material de referință se apelează la o probă cu adaos cunoscut sau un etalon.

3.3.2.2. Procedeu aplicat pentru determinarea mercurului total din ape uzate

Pentru analizele de apă potabilă, apele uzate conținând suspensii se apelează la aceeași procedură cu următoarele diferențieri:

- 45 ml de probă (soluție apoasă) se tratează cu 5 ml HNO₃ concentrat și se introduc în vasul de digestie. După închiderea acestuia se supune încălzirii cu microunde timp de 20 min
- după răcire se filtrează, centrifughează sau sedimentează (dacă este cazul). Soluția obținută se analizează prin tehnica SAA fără flacără.

Pentru controlul calității datelor se aplică aceeași procedură (etalon cunoscut sau proba cu adaos cunoscut la fiecare serie de 20 probe analiză) ca cea descrisă anterior.

MOLIBDEN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 40 mg/l folosind lungimea de undă de 313,3 nm.

Sensibilitatea: 0,4 mg/l

Limita de detecție: 0,1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 1,840 g de molibdat de amoniu $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a) în apă distilată, deionizată și se diluează la 1 l.
1 ml = 1 mg Mo (1000 mg/l)
- 2. Soluția de azotat de aluminiu:** Se dizolvă 139 g de azotat de aluminiu, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, în 150 ml de apă distilată, deionizată; se încălzește pentru a se produce dizolvarea. Se lasă să se răcească și se aduce la semn la 200 ml.
3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare. La fiecare 100 ml de standard și probă, se adaugă 2 ml soluție de azotat de aluminiu.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Mo cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 313,3nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: protoxid de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

MOLIBDEN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 3 – 60 $\mu\text{g/l}$

Limita de detecție: 1 $\mu\text{g/l}$

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125 $^{\circ}\text{C}$
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 1400 $^{\circ}\text{C}$
3. Timpul de atomizare și temperatura : 15 sec. - 2800 $^{\circ}\text{C}$
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 313,3 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Nu este recomandată folosirea azotului ca gaz de antrenare.

NICHEL

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,3 – 5 mg/l folosind o lungime de undă de 232,0 nm.

Sensibilitatea: 0,15 mg/l

Limita de detecție: 0,04 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 4,953 g de azotat de nichel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a) în apă distilată, deionizată. Se adaugă 10 ml de acid azotic conc. și se diluează la 1 l cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 1 mg Ni (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Ni cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 232,0nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

Interferențe :

Lungimea de undă de 352,4 nm este mai puțin susceptibilă la interferențele spectrale și poate fi folosită.

Curba de calibrare este mai liniară la această lungime de undă și sensibilitatea mai mică.

NICHEL

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec. - 900⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 232,0 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Azotul poate fi folosit ca gaz de antrenare.

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 2 – 100 mg/l folosind lungimea de undă de 290,9 nm.

Sensibilitatea: 1 mg/l

Limita de detecție: 0,3 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară o soluție stoc din oxid de osmiu OsO_4 de 1000 mg/l.
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie preparate cu HNO_3 1% (v/v) și H_2SO_4 1% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Os cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 290,9 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxid de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

NOTĂ:

- Tetraoxidul de osmiu este foarte volatil și cu toxicitate ridicată. Trebuie avută grijă când se lucrează cu el.

OSMIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 50 – 500 µg/l

Limita de detecție: 20 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard". Soluția stoc se prepară așa cum este descrisă la metoda cu aspirare directă.
2. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 1% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 105⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 105⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 290,9 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Forma comercială de osmiu este foarte volatilă și cu toxicitate ridicată. Trebuie avută grijă când se lucrează cu acest compus.
- Pentru că OsO₄ se volatilizează aproape de 150⁰C, temperatura permisă de calcinare trebuie verificată în matricea probei în timpul analizei.

PALADIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,5 – 15 mg/l folosind lungimea de undă de 247,6 nm.

Sensibilitatea: 0,25 mg/l

Limita de detecție: 0,1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 0,1000 g de sârma de paladiu într-un volum minim de apă regală și se evaporă la sec. Se adaugă 5 ml HCl conc. și 25 ml apă deionizată și se încălzește până dizolvarea este completă. Se diluează la 100 ml cu apă deionizată. (1 ml = 1 mg Pd).
- 2.** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Pd cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 247,6 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Apa regală se prepară în momentul în care este folosită prin adăugarea cu grijă a 3 volume de HCl conc. la 1 volum de HNO₃ conc.

PALADIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 20 – 400 µg/l

Limita de detecție: 5 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 1000⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 247,6 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Azotul poate fi folosit ca gaz de antrenare.

PLATINĂ

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 75 mg/l folosind lungimea de undă de 265,9 nm.

Sensibilitatea: 2 mg/l

Limita de detecție: 0,2 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 0,1000 g de platină sub formă metalică într-un volum minim de apă regală și se evaporă până la uscare. Se adaugă 5 ml HCl și 0,1 g NaCl și din nou se evaporă până la uscare. Se dizolvă rezidul în 20 ml HCl (1:1) și se diluează la 100 ml cu apă deionizată . (1 ml = 1 mg Pt).
- 2.** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Pt cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 265,9 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Apa regală se prepară în momentul în care este folosită prin adăugarea cu grijă a 3 volume de HCl conc. la 1 volum de HNO₃ conc.

PLATINĂ

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 0,1 – 2 mg/l

Limita de detecție: 0,02 mg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0.5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 1300⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 265,9 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Azotul poate fi folosit ca gaz de antrenare.

PLUMB

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 20 mg/l folosind lungimea de undă de 283,3 nm.

Sensibilitatea: 0,5 mg/l

Limita de detecție: 0,1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 1,599 g de azotat de plumb, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (p.a) și se dizolvă în apă distilată, deionizată. Când dizolvarea este completă, se acidulează cu 10 ml HNO_3 redistilat și se diluează la 1 litru cu apă distilată, deionizată. (1 ml = 1 mg Pb) (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Pb cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 283,3 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

PLUMB

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 $\mu\text{g/l}$

Limita de detecție: 1 $\mu\text{g/l}$

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă".
- 2. Soluția de azotat de lantan:** Se dizolvă 58,64 g de La_2O_3 (p.a) în 100 ml HNO_3 conc. și se diluează la 1000 ml cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 50 mg La.
- 3. Soluția de lucru:** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v). La fiecare 100 ml din standardul diluat se adaugă 10 ml de soluție de azotat de lantan.

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125 $^{\circ}\text{C}$
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 500 $^{\circ}\text{C}$
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700 $^{\circ}\text{C}$
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 283,3 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- O sensibilitate bună poate fi obținută folosind o linie de 217,0 nm, dar se reduce domeniul optim de concentrație. S-a descoperit că este avantajos să se folosească lampa cu descărcare fără electrozi la lungimea de undă de 217,0 nm. De asemenea este preferată o temperatura joasă de atomizare (2400 $^{\circ}\text{C}$).

POTASIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,1 – 2 mg/l folosind lungimea de undă de 766,5 nm.

Sensibilitatea: 0,04 mg/l

Limita de detecție: 0,01 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 0,1907 g de KCl (p.a), uscată la 110°C în apă distilată, deionizată și se aduce la semn la 1 l. (1 ml = 0,10 mg K) (100 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de K cu catod cavităar
2. Lungimea de undă: 766,5 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: ușor oxidantă.

NOTĂ:

- Într-o flacăra de aer – acetilenă sau altă flacăra cu temperatura mai ridicată (>2800°C), potasiu poate trece parțial în ioni ceea ce afectează indirect sensibilitatea absorbției. Prezența de alte săruri asemănătoare în proba poate reduce această ionizare. Efectul sodiului de suprimare a ionizării este mic dacă raportul Na la K este sub 10. Rezultate bune se obțin când sodiul este adăugat în exces (1000 μg/l).
- Dacă se cere un control mai atent al ionizării se poate folosi adaosul de cesiu.
- Poate fi folosită și linia de 404.4 nm. Această linie are o sensibilitate relativă de 500.

RENIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 50 – 1000 mg/l folosind lungimea de undă de 346,0 nm.

Sensibilitatea: 15 mg/l

Limita de detecție: 5 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 1,554 g de perrenat de potasiu $KReO_4$ în 200 ml apă deionizată. Se diluează la 1 l cu H_2SO_4 1% (v/v). (1 ml = 1 mg Re).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 1% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Re cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 346,0 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxidul de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

RENIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 0,5 – 5 mg/l

Limita de detecție: 0,2 mg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”.
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 1% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125°C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 300°C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800°C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 346,0 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Deoarece mulți compuși cu Re se volatilizează aproape de 300°C , temperatura permisă de calcinare trebuie verificată în matricea probei în timpul analizei.

RODIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 30 mg/l folosind lungimea de undă de 343,5 nm.

Sensibilitatea: 0,3 mg/l

Limita de detecție: 0,05 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 0,3768 g de clororodiat de amoniu ($(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$), într-un volum minim de HCl 10% (v/v), și se diluează la 100 ml cu HCl 10%. (1 ml = 1 mg Rh).
- 2.** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Rh cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 343,5 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

RODIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 20 – 400 µg/l

Limita de detecție: 5 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă".
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 1200⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 343,5 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Nu este recomandată utilizarea azotului ca gaz de antrenare.

RUTENIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 50 mg/l folosind lungimea de undă de 349,9 nm.

Sensibilitatea: 0,5 mg/l

Limita de detecție: 0,2 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 0.2052 g de clorură de ruteniu, RuCl_3 într-un volum minim de HCl 20% și se diluează la 100 ml cu HCl 20%. (1 ml = 1 mg Ru).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie preparate folosind HCl 1% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Ru cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 349,9 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

RUTENIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 0,1 – 2 mg/l

Limita de detecție: 0,02 mg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă".
- Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
- Folosind HCl (1:1) distilat, standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HCl 1% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 400⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2800⁰C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 349.9 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Este recomandată utilizarea azotului ca gaz de antrenare.

SELENIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 2 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 0,3453 g de acid selenos (94.6% H_2SeO_3) în apă distilată, deionizată și se aduce la semn la 200 ml. 1 ml = 1 mg Se (1000 mg/l).
- 2. Soluția de azotat de nichel 5%:** Se dizolvă 24,780 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ p.a în apă distilată, deionizată și se aduce la semn la 100 ml.
- 3. Soluția de azotat de nichel 1%:** Se diluează 20 ml de soluție de azotat de nichel 5% la 100 ml cu apă distilată, deionizată.
- 4. Soluția de lucru:** Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Se preiau volume corespunzătoare din soluția stoc, se adaugă 1 ml HNO_3 conc., 2 ml H_2O_2 30% și 2 ml de soluție azotat de nichel 5%. Se diluează la 100 ml cu apă distilată, deionizată.

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125°C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 1200°C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700°C
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 196,0 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Analizele de seleniu sunt afectate de interferențele clorurilor (>800 mg/l) și sulfatilor (>200 mg/l). Pentru analiza efluenților industriali și a probelor cu concentrație de sulfati de la 200 la 2000 mg/l, ambele – probele și standardele trebuie preparate cu un conținut de nichel 1%.

SELENIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, - hidruri gazoase)

1. Scopul și aplicații:

Metoda hidrurilor gazoase determină seleniu anorganic când este prezent în concentrații de sau mai mari de $2\mu\text{g/l}$. Metoda este aplicată în absența concentrațiilor ridicate de Cr, Co, Cu, Hg, Mo, Ni, Ag, la apă potabilă și la apa cea mai curată și sărată.

2. Sumarul metodei:

Prin adaugarea de SnCl_2 , seleniu din probă este redus de la starea de oxidare +6 la starea de oxidare +4. Zincul este adăugat la proba acidulată, pentru a produce hidrogen și a transforma seleniu în hidrură, SeH_2 . Hidrura gazoasă de seleniu este trecută printr-o flacără de argon – hidrogen a unui spectrometru de absorbție atomică. Dacă se folosește o lungime de undă de 196.0 nm , domeniul de lucru al metodei este de $2 - 20\ \mu\text{g/l}$.

3. Comentarii:

În analizarea apei potabile, apei de suprafață și a apei subterane, se întâlnesc arareori interferențe. La probele de ape uzate, trebuie aplicată metoda adaosurilor standard.

SODIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,03 – 1 mg/l.

Sensibilitatea: 0,015 mg/l

Limita de detecție: 0,002 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 2,542 g de NaCl (p.a) uscată, la 140°C, în apă distilată, deionizată și se aduce la 1 litru. 1 ml = 1 mg Na (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Na cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 589,6 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- Linia de rezonanță a sodiului 330,2 nm, care are o sensibilitate relativă de 185, se poate folosi pentru soluții mai concentrate de sodiu.
- Flacăra cu temperatură joasă crește sensibilitatea prin reducerea ionizării. Ionizarea poate fi controlată prin adăugarea unui exces de potasiu (1000mg/l).

STANIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 10 – 300 mg/l folosind lungimea de undă de 286,3 nm.

Sensibilitatea: 4 mg/l

Limita de detecție: 0.8 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 1,000 g de staniu metal (p.a) în 100 ml de HCl conc. și se diluează la 1 litru cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 1 mg Sn (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Sn cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 286,3 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxidul de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

STANIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 20 – 300 $\mu\text{g/l}$

Limita de detecție: 5 $\mu\text{g/l}$

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 2% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125 $^{\circ}\text{C}$
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 600 $^{\circ}\text{C}$
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700 $^{\circ}\text{C}$
4. Gaz de antrenare : argon
5. Lungimea de undă: 224,6 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Este recomandată utilizarea azotului ca gaz de antrenare.

STIBIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 40 mg/l folosind lungimea de undă de 217,6 nm.

Sensibilitatea: 0,5 mg/l

Limita de detecție: 0,2 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 2,7426 g de tartrat de sibiou și potasiu (p.a) și se dizolvă în apă distilată, deionizată. Se diluează la 1 litru cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 1 mg Sb (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Sb cu catod cavitator
2. Lungimea de undă: 217,6 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flacării: combustibil slab.

Interferențe :

În prezența plumbului (1000 mg/l), poate apare o interferență spectrală la linia de rezonanță de 217,6 nm. În acest caz trebuie folosită linia de la 231,1 nm.

Crescând concentrația acidului, scade absorbanta Sb. Pentru a evita acest efect, concentrația acidului din probe și din standarde trebuie să fie testată.

STIBIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 20 – 300 µg/l

Limita de detecție: 3 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,2% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125°C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 800°C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2700°C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 217,6 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Este recomandată utilizarea azotului ca gaz purtător.
- Dacă clorurile sunt prezente în conc. mari în matrice și cauzează pierderi la atomizare, se adaugă în exces 5 mg de azotat de amoniu în cuptor și se calcinează folosind o instalație de creștere în trepte a temperaturii de combustie până la atingerea temperaturii de atomizare.

TALIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 1 – 20 mg/l folosind lungimea de undă de 276,8 nm.

Sensibilitatea: 0,5 mg/l

Limita de detecție: 0,1 mg/l.

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se dizolvă 1,303 g de azotat de talium TlNO_3 (p.a) în apă distilată, deionizată. Se adaugă 10 ml acid azotic conc. și se diluează la 1 litru cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 1 mg Tl (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Tl cu catod cavitărilor
2. Lungimea de undă: 276,8 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

TALIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 µg/l

Limita de detecție: 1 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO_3 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 400⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2400⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 276,8 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului.
- Este recomandată utilizarea azotului ca gaz purtător.

TITAN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 5 – 100 mg/l folosind lungimea de undă de 365,3 nm.

Sensibilitatea: 2 mg/l

Limita de detecție: 0,4 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 4,008 g de sulfat de titan $Ti_2(SO_4)_3$ în HCl diluat și se aduce la 1 litru cu apă distilată, deionizată. 1 ml = 1 mg Ti (1000 mg/l).
- 2. Soluția de clorura de potasiu:** Se dizolvă 95 g de clorura de potasiu, KCl, în apă distilată, deionizată și se aduce la semn la 1 litru.
3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare. La fiecare 100 ml de standard sau proba, se adaugă 2 ml de soluție de clorură de potasiu.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Ti cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 365.3 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxidul de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

TITAN

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 50 – 500 µg/l

Limita de detecție: 10 µg/l

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 1400⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 15 sec. - 2800⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 365,4 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.

VANADIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 2 – 100 mg/l folosind lungimea de undă de 318,4 nm.

Sensibilitatea: 0,8 mg/l

Limita de detecție: 0,2 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se dizolvă 1,7854 g de pentaoxid de vanadiu, V_2O_5 (p.a) în 10 ml de acid azotic conc. și se diluează la 1 litru cu apă distilată, deionizată. 1ml = 1 mg V (1000 mg/l).
- 2. Soluția de azotat de aluminiu:** Se dizolvă 139 g de azotat de aluminiu, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, în 150 ml de apă distilată, deionizată. Se încălzește. Se lasă să se răcească și se aduce la semn la 200 ml.
3. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare. La fiecare 100 ml de standard sau proba, se adaugă 2 ml de soluție de azotat de aluminiu.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de V cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 318,4 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: oxidul de azot
5. Tipul flăcării: combustibil bogat.

VANADIU

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 10 – 200 µg/l

Limita de detecție: 4 µg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în “metoda cu aspirare directă”
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru “adaosuri standard”.
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 1400⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 15 sec. - 2800⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 318,4 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond dacă proba conține o cantitate mare de săruri dizolvate.
- Datorită posibilelor interacțiuni chimice, azotul nu este folosit ca gaz purtător.

ZINC

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, aspirare directă)

Domeniul optim de concentrație: 0,05 – 1 mg/l folosind lungimea de undă de 213,9 nm.

Sensibilitatea: 0,02 mg/l

Limita de detecție: 0,005 mg/l.

Prepararea soluției standard:

- 1. Soluția stoc:** Se cântărește cu atenție 1,00 g de zinc metalic (p.a) și se dizolvă cu atenție în 10 ml de HNO₃. Când dizolvarea este completă, se aduce la semn la 1 litru cu apă distilată, deionizată. 1ml = 1 mg Zn (1000 mg/l).
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Standardele de calibrare trebuie să fie preparate folosind același tip de acid și la aceeași concentrație așa cum va rezulta din proba analizată fie direct fie după prelucrare.

Parametrii instrumentali (general)

1. Lampa de Zn cu catod cavitat
2. Lungimea de undă: 213,9 nm.
3. Gaz: acetilenă
4. Oxidant: aer
5. Tipul flăcării: oxidantă.

NOTĂ:

- O cantitate mare de siliciu poate interfera.
- Flacăra de aer-acetilenă la linia de 213,9 nm absoarbe aproape 25% din energie.
- Prin utilizarea unor flăcări cu temperatură joasă se poate crește sensibilitatea.
- Unele vase de recoltare care au capacul de închidere metalic, pot crea o sursă de contaminare cu zinc. Pentru a se preveni acest lucru se recomandă utilizarea de vase cu capac de închidere din polietilenă.

ZINC

Metoda (Spectrometria de absorbție atomică, tehnica cu cuptorul de grafit)

Domeniul optim de concentrație: 0,2 – 4 μg/l

Limita de detecție: 0,05 μg/l

Prepararea soluției standard:

1. **Soluția stoc:** Se prepară așa cum este descrisă în "metoda cu aspirare directă"
2. Se prepară soluții diluate din soluția stoc pentru a fi folosite drept standarde de calibrare (etalonare) la momentul analizei. Aceste soluții vor fi folosite și pentru "adaosuri standard".
3. Standardele de calibrare trebuie să fie astfel diluate încât să conțină HNO₃ 0,5% (v/v).

Parametrii instrumentali (general)

1. Timpul de uscare și temperatura: 30 sec. – 125⁰C
2. Timpul de calcinare și temperatura: 30 sec - 400⁰C
3. Timpul de atomizare și temperatura : 10 sec. - 2500⁰C
4. Gaz purtător: argon
5. Lungimea de undă: 213,9 nm.
6. Alți parametri de operare trebuie stabiliți în conformitate cu specificațiile din Manualul de instrucțiuni al firmei producătoare.

NOTĂ:

- Este recomandată folosirea corecției zgomotului de fond.
- Se poate folosi azotul ca gaz purtător.
- Analiza zincului cu cuptorul de grafit este extrem de sensibilă și foarte expusă la contaminarea de la zona de lucru, reactivi și vârfuri de pipete. Deoarece toți acești factori afectează precizia și acuratețea, zincul trebuie analizat prin aspirare directă, de câte ori este posibil.

BIBLIOGRAFIE

1. *Christian G.D., Feldman F.J.*: Atomic absorption spectroscopy. Wiley Interscience 1987
2. *Dumitrescu V.*: – Analiză instrumentală – metode spectrometrice. Ed. Universității București, 1994
3. *Tanase T.G., David I., Ioneci I, Mătăchescu C.*: – Metode Instrumentale de Analiză. III Culegere de probleme. Ed. Universității București 1995
4. *Kahn, L.H.* - Principles and practices of atomic absorption Advances in Chemistry Series Nr. 73 (183 – 229), 1968
5. *Perkin Elmer.* - Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectroscopy, 1978
6. *Peterson G.E., Manning D.C.*: - Atomic absorption analyses of metal pollutants in water using a heated graphite atomizer. Anal. Chem. 42 (380 – 385) 1989
7. *Welz B, Grebenski Z., Melcher M.* - Determination of hydride forming elements in metallurgical samples by selective volatilization. Perkin Elmer 1902 / 9/ 79 No.17t
8. *Yarian* – 800 Series AA Zeeman, 1995
9. *Yarian* – Spectra AA 10120 Plus – Atomic absorption spectrometers, 1998
10. *Variques B.* : - Methodes et techniques instrumentales modernes : Pergman Press 1986
11. *Sneddon Y.* : - Atomic Absorption Spectrometry Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Pergman Press 1998
12. *Spacu P, Gheorghiu C, Stan M, Brezeanu M.* : - Tratat de chimie anorganică. Ed. Tehnică 1978, vol.3 (498 – 520)
13. *Jonasson I.R., Boyle R.W.*: - Geochemistry of mercury. Proceedings of the Symposium febr. 1971, Ottawa – Canada
14. *Royal Society of Canada.* - Mercury in man's environment. Proceedings of Symposium feb.1991 – Ottawa – Canada
15. *Ionescu C, Cimparu D, Dumitrascu G.* : - Poluare și protecția mediului în petrol și petrochimie. Ed. Briliant 1999
16. *Varduca A.*: – Monitorul Integrat al calității Apelor Ed. H.G.A. 1999
17. *Rojanski V, Bran F, Diaconu G.* : - Protecția și ingineria mediului Ed. Economică 1997
18. *Varduca A.* : - Protecția calității apelor. Ed.H.G.A. 2000
19. *UNEP.* : - Chemical pollution – A general overview, 1992
20. *Varduca A.* : - Hidrochimie și poluarea chimică a apelor Ed.H.G.A. 1997
21. *Stumm W.* : - Aquatic chemistry – Pergamon Press 1988
22. *Richardson N.L.* : Risk management of chemicals Royal Society of Chemistry 1997
23. *EEC* – Problems of the contamination of man and environment by mercury and cadmium. European Colloquium, Luxemburg 1993
24. *Pesch H J, Bloss S, Schubert J.* : - Mercury, cadmium and lead content of cigarette tobacco. Comparative analytical – statistical studies in 1987 and 1991 employing Zeeman – AAS. Fresenius J – Anal.Chem, May 1992, 343 (1), 152 – 153
25. *Varduca A.* : - Dozarea urmelor de microelemente prin proceduri noi ale spectrometriei de absorbție atomică. Protecția Calității Apelor, D.C 12, B/17 – B/25 (1975)
26. *Pye Unicrom* – Mercury cold vapour analyzer Kit (1990)
27. *Streufert D.* : - Analytical methods for determination of mercury. Z. Chem., Jun 1987, 27 (6), 209 - 211
28. *Stainton P.M.* : - Syringe procedure for transfer of nanogram quantities of mercury vapour for flameless AAS. Anal. Chem. Vol 43, (625 – 627) 1971

29. *Kogan R.D., Pestova R.A, Shokareva S.* : - Atomic absorption determination of mercury. *Tsvetn. – Metall*, 1984 (10), 50-52
30. *Zhang M.*: - Cold vapour AAS determination of mercury in water using suction – sampling device. *Lihua – Jianyan, Huaxue Fence*, Jan 1990, 26 (1), 27-28
31. *Baxter D.C., Frech W.* : - Determination of mercury by atomic absorption spectrometry using a platinum-lined graphite furnace for in situ pre-concentration. *Anal.-Chim.-Acta*.2 Oct. 1989, 225 (1), 175-183
32. *Yan X.P., Ni Z.M., Guo Q.L.* : - In situ concentration of mercury vapour in a palladium-coated graphite tube: determination of mercury by atomic-absorption spectrometry. *Anal.-Chim.-Acta*, 1 Feb 1993, 272 (1), 105-114
33. *Hladky Z, Risova J* : - Determination of mercury in concentrated mineral acids by electrothermal atomic-absorption spectrometry using gold amalgamation
34. *Horvat M, Lupsina V, Pihlar B* : - Determination of total mercury in coal fly ash by gold amalgamation cold vapour atomic – absorption spectrometry. *Anal.-Chim.-Acta*. 15 Feb 1991, 243 (1), 71-79
35. *Hanna C.P., Tyson J.F., McIntosh S* : - Determination of total mercury in waters and urine by flow-injection atomic-absorption spectrometry procedures involving on and offline oxidation of organomercury species. *Anal.-Chem.*, 1 Mar 1993, 65 (5), 653-656
36. *Sinemus H.W., Stabel H.H., Radziuk B* : - Automated determination of mercury by continuous-flow vapour generation and collection in a graphite tube. *Spectrochim.-Acta, -Part-B*, Apr.1993, 48 (5), 643-648
37. *Okumura M., Fukushi K, Willie S* : - Evaluation of atomic fluorescence, absorption and emission techniques for the determination of mercury. *Fresenius J.-Anal.-Chem.*, Mar 1993, 345 (8-9), 570-574
38. *Zachariadis G., Stratis J.*: - Optimization of cold-vapour atomic-absorbtion spectrometric determination of mercury with and without amalgamation by subsequent use of complete and fractional factorial designs with univariate and modified simplex methods. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Apr. 1991, 6 (3), 239-245
39. *Perkin Elmer.*: Computer controlled automatic amalgation system FIAS-200; 2989/1.90
40. *Unicam News* – vol.1, No 1, 1991
41. *Daniels R., Wigfield D.* : - Cold vapour atomic-absorption spectrometry. I. Reagent volume optimization
42. *Carrillo-Camarero F., Polo-Diez, Camara-Rica C.* : - Sensitive atomic-absorption spectrophotometric determination of mercury using a heated reaction flask for mercury vapour generation. *Analyst (London)*, Sep. 1984, 109 (9), 1171-1173
43. *Donard O., Pedemay P.* : - Improvement in determination of mercury by cold-vapour atomic-absorption. *Anal.-Chim.-Acta*, 1 Oct. 1993, 153 301-305
44. *Aizpun-Fernandez B., Fernandez-de-la-Campa M., Sanz-Model.* - Improvement in mercury cold-vapour atomic techniques by restoring to organized assemblies and online membrane drying of vapour. *J.-Anal.-at.-Spectrom.*, Dec. 1993, 8(8), 1097-1102
45. *Daniels R., Wigfield D.* : - Cold-vapour mercury atomic-absorption spectrometry. IV. Increased. *Sci.-Total-Environ.*, Dec 1989, 89 (3), 337-339
46. *Daniels R.S., Wigfield D.C* : - Cold-vapour mercury atomic-absorption spectrometry. III. Signal. *Sci.-Total-Environ.*, Dec 1989, 89 (3), 331-335
47. *British-Standards-Institution* : - Water quality. Part.2. Physical, chemical and biochemical methods. Section 2.6. Determination of total mercury by flameless atomic-absorption spectrometry: method after digestion with bromine. *British Standard, BS 6068: Section 2.6: 1984 (ISO 5666/3-1984)*, 31 Dec 1984, Pp.9

48. Sun R., She Z. : - Modification of the method for sample digestion in cold (vapour) AAS determination of total mercury in soil sediments, waste residue and water. *Lihua-Jianyan-Huaxue-Fence*, Jan 1991, 27 (1), 52-53
49. Sun R., Luo J., Shen Z. : - Determination of total mercury by cold-vapour atomic-absorption spectrometry – quick breakdown of organomercury in water and urine with bromine monochloride de solution. *Fenxi-Huaxue*, Oct 1990, 18 (10), 982
50. Welz B, Melcher M : - Atomic spectroscopy in environmental analyses. *Applied atomic spectroscopy* No 25E/1980
51. Dumarey R., Van-Ryckeghem M, Dams R : - Comparison of wet-digestion methods for the determination of total mercury in plant samples by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *J.-Trace-Microprobe-Tech.*, Jun-Sep 1987, 5 (2-3), 229-242
52. Sadiq M., Zaidi T.H : - Study of various factors affecting digestion of fish tissue prior to mercury determination. *Int.-J.-Environ.-Anal.-Chem.*, Sep. 1983, 16 (1), 57-66
53. Guo T, Baasner J : - Determination of mercury in urine with flow injection AA. *Atomic Absorption Technical Summary*. Perkin Elmer No TSAA 26/1998
54. Goulden P.D, Afghan B.K : - An automated method of determining mercury in water – Technical International Congres New York, Nov 1990
55. Agemian H., Chau S.A : - Automated method for the determination of total dissolved mercury in fresh and solire waters by U.V digestion and cold vapor atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, Vol 50, No.1, (13-16) 1978
56. Luca C, Tarabic M., Sarachie V., Danet A. : - Method and apparatus for determination of mercury. *Rev.-Chim. (Bucharest)*, Jun 1984, 35(6), 526-530
57. Maslowska J., Leszczynska J.: - Atomic-absorption spectrophotometric determination of trace amounts of mercury in beverages. *Rocz.-Panstw.-Zakl.-Hig.*, 1983, 34 (4), 377-380
58. Navarro-Alarcon M., Lopez-Martinez M. : - Determination of mercury in crops by cold-vapour atomic-absorption spectrometry after microwave dissolution. *J.-Agric.-Food-Chem.*, Dec 1991, 39 (12), 2223-2225
59. Tahan J.E., Granadillo V.A., Sanchez J.M. : - Mineralization of biological materials prior to determination of total mercury by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Oct 1993, 8(7), 1005-1010
60. Maw R., Witry L., Emond T. : - Mercury analysis by microwave-digestion preparation. *Spectroscopy (Eugene,-Oreg.)*, Jul-Aug 1994, 9(6), 39-41
61. Tsalev D.J., Sperling M., Welz B : - Online microwave sample pre-treatment for hydride-generation and cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *II Chemistry and applications. Analyst (London)*, Nov 1992, 117 (11), 1735-1741
62. Guo T., Baasner J.: - Online microwave pre-treatment for the determination of mercury in blood by flow injection cold vapour atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, Dec 1993, 40 (12), 1927-1936
63. Daniels R.S., Wigfield D.C. : - Cold-vapour mercury atomic-absorbtion spectrometry: hydrogen chloride as the cause of the double peak phenomenon. *J.-Anal._Toxicol.*, Jul-Aug 1993, 17 (4), 196-198
64. Adeloju S.B., Mann T.F. : - Acid effects on the measurements of mercury by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Anal.-Lett*, Jul 1987, 20 (7), 985-1000
65. Alexandrov S., Gafur I., Mandzhukov P. : - Study on the hydride-generation atomic-absorption spectrometry of arsenic, antimony, bismuth, selenium, tin, tellurium and mercury in the presence of cadmium and zinc salts. *Fresenius`-J.-Anal.-Chem.*, Oct.-Nov 1993, 347 (6-7), 303-304

66. *Madrid Y., Gutierrez J.M., Camara C* : - Reduction of interferences by hydride-forming and transition metals in continuous-flow mercury cold-vapour generation using micellar media. *Spectrochim.-Acta,-Part-B*, 25 Feb 1994, 49B (2), 163-170
67. *Korenaga T., Yamada E., Hara Y* : - Elimination of interference by iodide in determination of mercury by cold-vapour AAS. *Bunseki_Kagaku*, Mar 1987, 36 (3), 194-198
68. *Melcher M, Scv hulze H.D.* : - MHS-1 automated mercury hydride system; precision, accuracy and limits of detection demonstrated on the analyses of water samples. *Applied Atomic Absorption Spectroscopy* No 6E 1997
69. *Heimburger R., Livardjani F., Leroy M* : - Analysis for mercury by cold-vapour atomic absorption. *Analisis* Apr. 1986, 14 (4), 173-180
70. *Haerdi W., Gorgie E., Lakhoue* : - Etude de la separation de traces de mercure ionique par absorption en milieu aqueuse, sur verre sodocalcique. Application a la separation Hg^{2+} - organomercuriels. *Helvetica Chimica Acta*, vol 54, tasc. 5 (1981) no.157-158
71. *Lind B., Holmgren E., Friberg L., Vahter M.* : - Demethylation of methylmercury during inorganic mercury determination by the Magos cold-vapour atomic-absorption technique. *Fresenius`-J.-Anal.-Chem.*, Apr. 1994, 348 (12), 815-819
72. *Puk R., Weber J.H.* : - Determination of mercury (II), monomethylmercury cation, dimethylmercury and diethylmercury by hydride generation, cryogenic trapping and atomic-absorption-spectrometric detection. *Anal.-Chim.-Acta*, 30 Jun 1994, 292 (1), 175-183
73. *Antonovich V.C, Zelyukova Yu.V., Bezluskaya I.V.* : - Atomic-absorption determination of different mercury forms. *Zh.-Anal.-Khim.*, jan 1991, 46 (1), 89-94
74. *Daniels R.S., Wigfield D.C.* : - Cold-vapour mercury atomic-absorption spectrometry. II. Acidic versus alkaline reduction. *Sci-Total-Environ.*, Dec 1989, 89 (3), 325-329
75. *Daniels R.S., Wigfield D.C* : - Effect of experimental parameters on the cold-vapour mercury atomic-absorption determination. Speciation analysis of sulphhydryl. *J.- Anal.-Toxicol.*, Jul-Aug 1989, 13 (4), 214-217
76. *Bianchi A., Pietro P.* : - Metoda rapida per determinazione selective della varie forme di mercurio della acque di scarico. *Inquinamento* Nr.3/1978 (85-89)
77. *Zelyukova Yu. V., Didorenko T.O., Poluektov N.S.* : - Use of germanium (II) as a reductant in flameless atomic-absorption determination of mercury. *Zh.- Anal.-Khim.*, Dec 1987, 42 (12), 2184-2189
78. *Sevalijevic M., Marjanovic N.* : - Development of a successive method for selective determination of inorganic, phenyl and methyl mercury in food by flameless atomic-absorption. *J.-Serb.-Chem.-Soc.*, 1991, 56 (1), 45-53
79. *Rincon-Leon,-F, Zurera-Cosano G.* : - Flameless atomic-absorption spectrophotometric determination of mercury in mushroom samples using a mercury/hydride system. *At.-Spectrosc.*, May-Jun 1986, 7 (3), 82-84
80. *Vieites-Baptista-de-Sousa J., Lopez-Goyanes A.* : - Mercury content in fish and fish products by cold vapour atomic-absorption spectrometry. *An.-Bromatol.*, 1992, 44 (I), 45-57
81. *Rezende M.C.R., Campos R.C., Curtius A.J.* : - Speciation of mercury in fish samples by solvent extraction, methylmercury reduction directly in the organic medium and cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Mar 1993, 8 (2), 247-251
82. *Oshima H, Saito I., Kawamura N., Yamada M.* : - Simple and rapid method for analysis of total mercury in fish. *Aichi-ken-Eisei-Kenkyusho-Ho*, 1988, 38, 11-16
83. *Unicam NEWS*, vol.1, Nr.1, 1991. Determination of mercury.

84. *Cacho J., Castells J.E.* : - Determination of mercury in wine by flameless atomic-absorption spectrophotometry. *At.-Spectrosc.*, May-Jun 1989, 10 (3), 85-88
85. *Chmilenko F.A., Baklanov A.N., Chuiko V.T.* *Khim.-Tekhnol.-Vody*, 1991, 13 (1), 62-64
86. *Ngim C.H., Foo S.C., Phoon W.O.* : - Atomic-absorption spectrophotometric determination of mercury in undigested biological samples. *Ind.-Health*, 1988, 26 (3), 173-178
87. *Ngim C.H., Foo S.C., Phoon W.O.* : - Atomic-absorption spectrophotometric micro-determination of total mercury in undigested biological samples. *J.-Anal.-Toxicol.*, May-Jun 1988, 12 (3), 132-135
88. *Erteborg H., Bulska E., Frech W., Baxter D.C.* : - Determination of total mercury in human whole blood by electrothermal atomic-absorption spectrometry following extraction. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Mar 1992, 7 (2), 405-408
89. *Zhou J., She Y.M.* : - Graphite furnace – AAS determination of micro amounts of mercury in urine. *Lihua-Jianyan,-Huaxue-Fence*, Nov 1992, 28 (6), 360-361
90. *Bruhn C.G., Rodriguez A.A., Barrios C., Jaramillo V.H.* : - Determination of total mercury in scalp hair of humans by gold amalgamation cold vapour atomic-absorption spectrometry. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Apr 1994, 9 (4), 535-541
91. *Bruhn C.G., Rodriguez A.A., Barrios C., Jaramillo V.H.* : - Determination of total mercury in scalp hair of humans by gold amalgamation cold vapour atomic-absorption spectrometry. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Apr 1994, 9 (4), 535-541
92. *Kratzer K., Benes P., Spevackova V.* : - Determination of chemical forms of mercury in human hair by acid-leaching and atomic-absorption spectrometry. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Mar 1994, 9 (3), 303-306
93. *Vermeir G., Vandecasteele C., Temmerman E., Dams R.*:-Determination of mercury in biological materials by CV (cold-vapour) AAS. *Mikrochim.-Acta*, 1988,III (1-6), 305-313
94. *Suetomi K., Takahashi H., Konishi T.* : - Fractional determination of ionizable and stable forms of inorganic mercury in animal tissue using atomic-absorption spectrometry. *Analyst (London)*, Mar 1991, 116 (3), 261-264
95. *Ma Y., Gulikezy P., Fang L.* : - Determination of trace mercury in environmental and biological samples by flow-injection hydride-generation graphite-furnace AAS. *Guangpuxue Yu – Guargpu – Fenxi*, Oct 1993, 13 (5), 107-110
96. *Ma Y.P., Gulikezi, Fang X.H.* : - Determination of trace mercury in environmental and biological samples by flow-injection hydride-generation graphite-furnace AAS. *Guanpuxue-Yu-Guangpu-Fenxi*, Oct 1993, 13 (5), 107-110, 10
97. *Kennedy K.R., Crock J.G.* : - Determination of mercury in geological materials by continuous-flow cold-vapour atomic-absorption spectrophotometry. *Anal.-Lett.*, Jun 1987, 20 (6), 899-908
98. *Szmyd E., Baranowska I.* : - Determination of mercury in selenium metal using cold vapour atomic-absorption spectrometry. *Chem.-Anal.(Warsaw)*, 1994, 39 (1), 61-66
99. *Sun L.G.* : - Determination of mercury in crude gold by cold-vapour atomic-absorption spectrophotometry. *Fenxi-Shiyanshi*, May 1993, 12 (3), 58-59
100. *Mateeva N., Arpadzhan S., Deligeorgiev T., Miteva M.*, : - Extraction system for the flame atomic-absorption spectrometric determination of trace amounts of mercury and palladium. *Analyst (London)*, Oct 1992, 117 (10), 1599-1601
101. *Marecek J., Synek V., Tomokova G.* : - Determination of cadmium, lead, chromium and mercury in industrial fertilizers and in raw materials for their production
102. *Ma X., Jiang R., Yang H., Luo Y.* : - Determination of trace mercury in cosmetics by cold-vapour AAS. *Fenxi-Huaxue*, Aug 1990, 18 (8), 721-725

103. *Dobrowolski R., Mierzwa J.* : - Determination of mercury in (phosphorus from) fluorescent lamp cullet by atomic-absorption spectrometry. *Analyst (London)*, Jul 1992, 117 (7), 1165-1167
104. *Haiduc I., Veress E.* : - Mercurul si mediul ambient determinarea cantitativa a mercurului din mediu
105. *Ovrutskii M.I., Kozachuk N.S.* : - Atomic-absorption determination of mercury in air by means of the Mercury 101 analyser. *Gig.-Sanit.*, Aug 1987 (8), 46-47
106. *Health-and-Safety-Executive (UK)* : - Mercury vapour in air. Method using diffusive samplers, qualitative on-site colorimetric analysis and quantitative cold-vapour atomic-absorption spectrometry in the laboratory. *Method Determin.Hazard.Subst.*, MDHS 58, Jul 1987, Pp.8
107. *Nakamura E., Namiki H.* : - Determination of mercury in air by atomic-absorption spectrometry after collection on manganese dioxide. *Bunseki-Kagaku*, Jan 1986, 35 (1), 27-31
108. *Hoffmann E., Luedke C., Tilch J.* : - Noble metal trap for sampling mercury air. *Fresenius`Z.-Anal.-Chem.*, Oct 1983, 316 (3), 302-305
109. *Pang S, Qiu G., Xu L.* : - Selective absorption tube and cold-atomic-absorption technique for rapid determination of mercury species in air. *Fenxi-Huaxue*, Jul 1984, 12 (7), 564-568
110. *Temmerman E., Vandecasteele C., Vermeir G.* : - Sensitive determination of gaseous mercury in air by cold-vapour atomifluorescence spectrometry after amalgamation. *Anal.-Chim.-Acta*, 17 Sep 1990, 236 (2), 371-376
111. *Tanida K., Fukuda H., Hoshino M.* : - Continuous determination of mercury in air by gold amalgamation and flameless atomic absorption. *Bunseki-Kagaku*, Jun 1983, 32 (6), 352-356
112. *Merva M., Hanculak J., Bobro M.* : - Contribution to the determination of mercury in the atmosphere. *Chem.-Listy*, Dec 1993, 87 (12), 858-862
113. *Garcia-Sanchez F., Hernandez-Lopez M., Arbaizar-Ruiz-de-Dulanto A.* : - Determination of mercury in industrial workplaces by collection on activated carbon, solvent extraction and cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Mikrochim.-Acta*, 1993, 110 (4-6), 167-172
114. *Sneddon J.* : - Direct determination of mercury in the laboratory atmosphere by impact – electrothermal –atomization atomic-absorption spectrometry. *Spectrosc.-Lett.*, Jun-Jul 1987, 20 (6-7), 527-535
115. *McNerney R.T.* : - Analysis of mercury using a gold film detector. *Int.-Clin.-Products-rev.*, Sep 1983, 2 (3), 36, 38-40
116. *Friese K.H., Roschig M., Wuenscher G., Matschiner H.* : - New calibration method for the determination of trace amounts of mercury in air and biological materials. *Fresenius`J.-Anal.-Chem.*, Aug 1990, 337 (8), 860-866
117. *Fukuzaki N., Ichikawa Y.* : - Determination of particulate mercury in air. *Bunseki-Kagaku*, Apr 1984, 33 (4), 178-182
118. *Riley K.W.* : - Simple method for determining mercury in fly ash using the cold-vapour-amalgam technique. *At.-Spectrosc.*, May-Jun 1985, 6 (3), 76-77
119. *Sager M.* : - Determination of arsenic, cadmium, mercury, antimony, thallium and zinc in coal and coal fly ash. *Fuel*, Sep 1993, 72 (9), 1327-1330
120. *Ahmed R., May K., Stoeppler M.* : - Ultra-trace analysis of mercury and methylmercury (MM) in rain-water using cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Fresenius`Z.-Anal.-Chem.*, Mar 1987, 326 (6), 510-516

121. *Uchino E., Kosuga T., Konishi S.* : - Determination of mercury in river water, rain and snow. *Environ.-Sci.-Technol.*, Sep 1987, 21 (9), 920-922
122. *Ovrutskii M.I., Kozachuk N.S.* : - Atomic-absorption determination of mercury in soil by use of the Rtut-101 analyser. *Gig.-Sanit.*, Sep 1989 (9), 71
123. *Bandyopadhyay S. Das A.K.* : - Determination of mercury in soil cold vapour AAS after its separation with Aliquat-336. *J.-Indian-Chem.-Soc.*, June 1989, 66 (6), 427-428
124. *Poluyanov V.P., Zeilanov B.K.* : - Determination of mercury in soils by using naphthenic acids. *Khim.-Sel'sk.-Khoz.*, 1990 (5), 51-52
125. *Malm O., Pfeiffer W.C., Bastos W.R.* : - Use of cold vapour generation accessory for mercury analysis in environmental investigations by atomic-absorption spectrophotometry. *Cienc.-Cult.(Sao-Paulo)*, 1989, 41 (1), 88-92
126. *Sun Q.* : - Water-injection-cold (vapour) AAS determination of mercury. *Lihua-Jianyan,-Huaxue-Fence*, Jan 1990, 26 (91), 33-35
127. *Doherty P.E., Dorsett R.S.* : - Determination of the trace concentration of mercury in environmental water samples. *Anal.Chem.* vol. 43, No 13 (1887-1889) 1971
128. *Mondal S., Das A.K.* : - Application of anion exchange resin to the determination of trace mercury in natural waters by cold vapour atomic absorption spectrometry. *Atomic Spectroscopy* vol. 3, No.2. (56-57)
129. *Nazarenko I.I., Kislova I.V., Kashina L.I.* : - Atomic-absorption determination of mercury in water after sorption pre-concentration on a polymer thioether
130. *Doshi G.R., Joshi S.N.* : - Determination of mercury in natural waters. *Indian-J.-Technol.*, Aug 1987, 25 (8), 371-372
131. *Cai S.W.* : - Determination of trace mercury in water and geological samples by cold SSA after enrichment with xanthate cotton. *Yankuang-Ceshi*, dec 1992, 11 (4), 348-349, 353
132. *Lee K.S., Choi H.S., Kim S.T., Kim Y.S.* : - Separation and concentration of trace mercury (Hg(II)) in water by co-precipitation flotation technique. *J.-Korean-Chem.-Soc.*, 20 Jul 1991, 35 (4), 355-361
133. *Le-Bihan A., Cabon J.Y.* : - Determination of the nanogram per litre levels of mercury in water by electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry after solvent extraction. *Talanta* Dec 1990, 37 (12), 1119-1122
134. *Liu Y., Zhao S.* : - Graphite-furnace AAS determination of trace mercury in water. *Lihua-Jianyan,-Huaxue-Fence*, Nov 1991, 27 (6), 359-360
135. *Wang Y.W.* : - Pre-concentration and determination of trace amounts of mercury in water. *Lihua-Jianyan,-Huaxue-Fence*, Sep 1993, 29 (5), 273-274
136. *Kolesnik N.N., Bobrakova N.E.* : - Determination of mercury in natural waters by atomic-absorption. *Zavod.-Lab.*, Nov 1986, 52 (11), 35
137. *Welz B., Schubert-Jacobs M.* : - Cold-vapour atomic-absorption spectrometric determination of mercury using sodium tetrahydroborate reduction and collection on gold. *Fresenius-Z.-Anal.-Chem.*, Jul 1988, 331 (3-4), 324-329
138. *Robinson K.G., Shuman M.S.* : - Determination of mercury in surface waters using an optimized cold-vapour spectrophotometric technique. *Int.-J.-Environ.-Anal.-Chem.*, Jun 1989, 36 (2), 111-123
139. *Li H., Gao H., Liu Y.* : - Determination of total mercury, inorganic and organic mercury compounds in water by atomic-absorption spectrometry with potassium borohydride as reducing agent. *Fenxi-Shiyanshi*, May 1990, 9 (3), 72
140. *Liu B., Bai Y.* : - Cold atomic-absorption spectrophotometric determination of inorganic and organic mercury in natural water with a quinolin-8-ol complex and adsorption by active carbon. *Fenxi-Huaxue*, Oct 1986, 14 (10), 766-769

141. *Baxter D.C., Frech W.* : - Critical comparison of two standard digestion procedures for the determination of total mercury in natural water samples by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Anal.-Chim.-Acta*, 17 Sep 1990, 236 (2), 377-384
142. *Munaf E., Takeuchi T., Goto M., Haraguchi H.* : - Digestion method for the determination of mercury in continuous micro-flow analysis. *Anal.-Sci.*, Apr 1990, 5 (2), 313-314
143. *Sun R., Shen Z., Luo J.* : - Determination of total mercury in (waste water and) water by cold atomic-absorption spectroscopy. *Guangpuxue-Yu-Guangpu-Fenxi*, Jun 1991, 11 (3), 51-55
144. *Zang P.* ; - Direct determination of mercury in waste water by vapour atomic-absorption spectrometry. *Fenxi-Shiyanski*, May 1991, 10 (3), 66
145. *Izawa M., Korenaga T., Ikatsu H.* : - Simple determination of mercury by cold-vapour atomic-absorption spectrophotometry in alkali for samples with co-existing organic substances. *Eisei-Kagaku*, Oct 1988, 34 (5), 470-474
146. *Ahmed R., Stoeppler M.* : - Storage and stability of mercury and methylmercury in sea-water. *Anal.-Chim.-Acta*, 15 Jan 1987, 192 (1), 109-113
147. *May K., Stoeppler M., Reisinger K.* : - Studies in the ratio total mercury - methylmercury in the aquatic food chain. *Toxicol.-Environ.-Cjem.*, Jan 1987, 13 (3-4), 153-159
148. *Lu X., Feng X.* : - Determination of pM-level mercury in sea-water by the cold-vapour atomic-absorption method combined with online gold amalgamation traps. *Haiyang Yu-Huzhao*, 1989, 20 (1), 44-51
149. *Ogura M.* : - Simplification of digestion procedure for the determination of mercury in sediments. *Suishitu-Odaku_Kenkyu*, 1989, 12 (3), 169-176
150. *Sakamoto H., Tomiyasu T., Yonehara N.* : - Differential determination of organic mercury, mercury (II) oxide and mercury (II) sulphide in sediments by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Anal.-Sci.*, Feb 1992, 8 (1), 35-39
151. *Huang S.* : - Determination of mercury by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Guangpu-Shiyansi*, Mar 1993, 10 (2), 11-13
152. *Colina-de-Vargas M., Romero R.A.* : - Mercury determination by cold-vapour atomic-absorption spectrometry several biological indicators from Lake Maracaibo, Venezuela. *Analyst (London)*, Mar 1992, 117 (3), 645-647
153. *Liu B.* : - Determination of trace by cold-vapour atomic-absorption spectrometry. *Huaxue-Shijie*, Apr 1993, 34 (4), 191-193
154. *Goulden P.D., Afghan BR.* : - An automated method of determining mercury in water. *Technical International Congres* Nov 2-4, 1970, New York
155. *Perkin Elmer FIMS – Flow Injection Mercury System AA 93-4120/1994*
156. *Schneider C.A., Schulze H., Baasner J., McIntosh S., Hanna C.* : - Optimizing mercury determinations. *Am-Lab. (Fairfield,-Conn)*, Feb 1994, 26 (3), 18, 20 – 22.
157. *Perkin Elmer* : - Automated on line sample preparation for FIMS Atomic Absorption. L1661/1995
158. *Perkin Elmer*: FIMS – fully automated mercury trace analysis fast and cost – effective. PR 1 – 007E/1993
159. *Perkin Elmer* : - Determination of mercury in an excess of silver nitrate by means of FIMS. *Technical Summary TSAA-27/1998*
160. *Perkin-Elmer* : - Preparing your laboratory for Perkin Elmer. FIMS Technical Summary TSAA-18 A/1997
161. *Devi S., Habib K.A.J., Townshend* : - Online trace metal enrichment in flow-injection atomic-absorption spectrometry. *Quim.-Anal.(Barcelona)*, 1989, 8 (2), 159-170

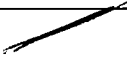
162. *De-Andrade J.C., Pasquini C., Baccan N., Van-Loon J.C.* : - Cold-vapour atomic-absorption determination of mercury by flow-injection analysis using a Teflon-membrane phase separator coupled to the absorption cell. *Spectrochim.-Acta,-Part-B*, Oct 1983, 38 (10), 1329-1338
163. *Chan C.C.Y., Sadana R.S.* : - Automated determination of mercury at ultra-trace level in waters by gold-amalgam pre-concentration and cold-vapour atomic-fluorescence spectrometry. *Anal.-Chim.-Acta.* 5 Oct 1993, 282 (1), 109-115
164. *Munaf E., Takeuchi T., Ishii D., Haraguchi H.* : - Continuous monitoring system for total mercury in waste water by cold vapour atomic-absorption spectrometry and continuous-microflow analysis. *Anal.-Sci.*, Aug 1991, 7 (4), 605-609
165. *Hanna C.P. Haigh P.E., Tyson J.F., McIntosh S.* : - Examination of separation efficiencies of mercury vapour for different gas-liquid separators in flow-injection cold-vapour atomic-absorption spectrometry with amalgam pre-concentration. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Jun 1993, 8 (4), 585-590
166. *Gutierrez J.M., Madrid Y., Camara C.* : - Sensitized determination of mercury by cold-vapour generation from micellar media and atomic-absorption spectrometry. *Spectrochim.-Acta, -Part-B*, 18 Oct 1993, 48 B (12), 1551-1558
167. *Guo T., Baasner J* : - Determination of mercury in urine by flow-injection cold vapour atomic-absorption spectrometry. *Anal.-Chim.-Acta*, 6 Jun 1993, 278 (1), 189-196
168. *Perkin Elmer* : - Technical Summary – Atomic Absorption. Determination of mercury in urine with flow injection AA. TSAA-20/1991
169. *Perkin Elmer* : - Technical Summary – Atomic Absorption. Determination of mercury in blood by online digestion with flow injection AA. TSAA-35/1992
170. *Kruse R.* : - Automatic sample introduction in cold-vapour and hydride-generation AAS. *Lebensmittelchem.-Gerichtl.-Chem.*, Sep 1986, 40 (5), 103-104
171. *Hosimito Y., Kobayaschi R.*- Identification and determination of trace amounts of organic mercury. *Anal. Chem.* 49, 292-296.
172. *Ispravnikova V.V.* : - Determination of organic and inorganic mercury in water by a combination of TLC and flameless. *Tr.-Inst.-Prikl.-Geofiz.-Im.-Akad.-E.-k.-Fedorova*, 1990 (76), 131-138
173. *Sarzanini C., Sacchero G., Aceto M.* : -Ion-chromatographic separation and online cold vapour atomic-absorption-spectrometric determination of methylmercury, ethylmercury and inorganic mercury. *Anal.-Chim.-Acta*, 10 Jan 1994, 284 (3), 661-667
174. *Sarzanini C., Sacchero G., Aceto M.* : - Simultaneous determination of methyl-, ethyl, phenyl- and inorganic-mercury by cold vapour atomic-absorption spectrometry with online chromatographic separation. *J.-Chromatogr.*, 16 Dec 1992, 626 (1), 151-157
175. *Wu J.C.G.* : - Interfacing HPLC and cold-vapour AAS with online pre-concentration for mercury speciation. *Spectrosc.-Lett.*, Jun 1991, 24 (5), 681-697
176. *Wilken R.D.* : - Mercury analysis a special example of species analysis. *Fresenius`J.-Anal.-Chem.*, Apr 1992, 342 (10), 795-801
177. *Paudyn A., Van-Loon J.C.* : - Determination of organic forms of mercury and arsenic in water and atmospheric samples by gas chromatography – atomic absorption. *Fresenius`Z.-Anal.-Chem.*, Oct 1986, 325 (4), 369-376
178. *Jiang G., Ni Z., Wang S., Han²H.* : - Determination of organicmercurials in air by gas chromatography-atomic-absorption spectrometry. *J.-Anal.-At.-Spectrom.*, Jun 1989, 4 (4), 315-318
179. *Fischer R., Rapsomanikis S., Andreae M.* : - Determination of methylmercury in fish samples using GC-AAS and sodium tetraethylborate derivatization. *Anal.-Chem.*, 15 Mar 1993, 65 (6), 763-766

180. Harms U. : - Determination of methylmercury in organic matrices with gas chromatography-atomic-absorption spectrometry. *Mikrochim.-Acta*, 1992, 109 (1-4), 131-132
181. Burlyn M., Temerdashev Z.A. : - Collection column for cold-vapour atomic absorption determination of mercury. *J.Anal.Chem.* 1998, 53 (11), 1011-1013
182. Berneja B., Moreda P. : - Use of flow-injection cold-vapour generation and pre-concentration on coated graphite tubes for the determination of Hg in polluted sea waters by electrothermal AAS. *J.Anal. At. Spectrom.* Mar.1997, 12 (3), 317-321
183. Tomiyasu T., Negano A. : - Differential determination of organic mercury and inorganic mercury in sediment, soil and aquatic organisms by cold-vapour AAS. *Anal.Sci.Yun* 1996 12 (3), 477-481
184. Seshais K, Mohan K : - Selective determination of inorganic and organic mercuria in water by cold vapour atomic absorption spectrophotometry. *J.Indian Chem.* Jun. 1998, 75 (6), 387-388
185. Wieteska E., Drzewinsko A. : - The modification of pretreatment of environmental samples for the determination of total mercury by cold vapour AAS. *Chem. Anal (Warsaw)* 1999, 44 (33), 547-557
186. Biester H., Nehrke G. : - Quantification of mercury in soils and sediments. *Fresenius J.Anal.Chem.* 1997, 358 (3), 446-452
187. Ellis L., Roberts D.J. : - Novel method to determinate Hg in sediments using a gold dual "bent" tube atom trap. *J.Anal.At.Spectrom.* Nov 1996, 11 (11) 1063-1066
188. Zhan C., Wong M. : Comparison of acid mixtures in high-pressure microwave digestion methods for the determination of total mercury in sediments by cold AAS. *Anal.Sci.* Jun.1996 12 (3), 471-476
189. Magalhaes c.E., Krug F.J. : - Direct determination of mercury in sediments by AA. *J.Anal.At.Spectrom.* 1997, 12 (19), 1231-1234
190. Brokard J.A. : - Evaluation of mercury determination in trace and ultratrace levels in the presence of high concentrations of NaCl by flow injection and cold AAS using SnCl₂ and NaBH₄ as reductants. *Analyst* 1998, 123 (6), 1219-1222
191. Sakamoto H., Taniyama Y. : - Determination of ultratrace amounts of total mercury by gold amalgamation-cold vapour AAS in geothermal waters by using ozone as pretreatment agent. *Anal. Sci.* Oct 1997, 13 (5), 771-775
192. Tao G.H., Welle S.N. : - Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour AAS following tetramethyl-amonium hydroxide digestion. *Analyst*, june, 1998, 123 (6), 1215-1218.
193. Mileston Ethos – User manual Rev 0/98
194. *Methods for chemical analysis of water and wastes. Environmental Monitoring and Support Laboratory of Environmental Research and Development Laboratory. U.S. Environmental Protection Agency Cincinnati Ohio. 1979.*

VERIFICAT
2007

VERIFICAT
2017

BIBLIOTECA
CENTRALA
ECONOMICA

DATA RESTITUIRII		
21 OCT. 2016		
21 OCT. 2016		
		

BIBLIOTECA CENTRALA
UNIVERSITARA „CAROL I”



DE SPIRITIBUS ET ANIMIS

