

Khối lượng đặc trưng trong phân tích Phổ hấp thụ Nguyên tử Lò than chì

Giới thiệu

Trong quang phổ hấp thụ nguyên tử ngọn lửa (FAAS), độ nhạy được định nghĩa là nồng độ chất phân tích tạo ra tín hiệu hấp thụ 1% (0,0044 Abs). Điều này được chứng minh là một khái niệm chẩn đoán rất có giá trị. Khi các điều kiện của thiết bị được thiết lập chính xác, giá trị độ nhạy này có thể dự đoán được. Vì AAS lò than chì xử lý một lượng tuyệt đối chất phân tích, nên có vẻ như khối lượng được thay thế cho nồng độ là tốt hơn. Tương tự như AAS ngọn lửa, nó được định nghĩa là lượng theo đơn vị khối lượng tạo ra độ hấp thụ tích hợp 0,0044 (độ hấp thụ 1%).

Khối lượng đặc trưng (Characteristic Mass)

Năm 1955, Alan Walsh (1) lưu ý rằng AAS lò than chì (graphite furnace) có thể là một phương pháp tuyệt đối. Năm 1984, Walter Slavin (2) đề xuất khái niệm khối lượng đặc trưng trong lò than chì, được định nghĩa là khối lượng tuyệt đối của chất phân tích để có diện tích đỉnh (peak) là 0,0044 độ hấp thụ (Abs). Năm 1986, Boris L'Vov (3) đã công bố một so sánh giữa khối lượng đặc trưng lý thuyết và tính toán cho 40 nguyên tố sử dụng tín hiệu hấp thụ được tích phân. Nếu kết quả cho thấy một số hạn chế của phương pháp tuyệt đối, khối lượng đặc trưng thực nghiệm đã trở thành một công cụ để kiểm soát/kiểm tra hoạt động hàng ngày của một thiết bị GFAAS nhất định và phương pháp luận được áp dụng.

Khái niệm Lò nền nhiệt độ ổn định (Stabilized Temperature Platform Furnace: STPF) (6), do Slavin phát triển năm 1981, đã chứng minh rằng khối lượng đặc trưng có thể tương đối độc lập với nền mẫu.

Khối lượng đặc trưng lý thuyết đã được tính toán bằng mô hình do L'Vov phát triển năm 1986 (3). Mỗi tương quan này có thể được sử dụng để tối ưu hóa các điều kiện vận hành và các bước của chương trình nhiệt độ nhằm đưa ra khối lượng thực nghiệm gần với khối lượng đặc trưng lý thuyết.

Khối lượng đặc trưng lý thuyết, m_0 (pg) được tính toán từ các thông số mô tả quá trình hấp thụ, thời gian lưu trú trung bình của các nguyên tử trong ống nguyên tử hóa (atomizer) và phụ thuộc trực tiếp vào chiều dài và bán kính ống:

$$m_0(pg) = 0.508 \frac{A_r \Delta v_D D}{H(\alpha, \omega) \gamma \delta_f} x \frac{Z(T)}{g_1 \exp(-E_1/kT)} x \frac{r^2}{l^2}$$

Tính toán khối lượng đặc trưng giả định:

- Sự nguyên tử hóa xảy ra từ một điểm ở tâm ống.
- Độ đẳng nhiệt theo thời gian và không gian.
- Phân bố đám mây nguyên tử theo mặt cắt ngang đồng nhất
- Hiệu suất nguyên tử hóa 100%.
- Không ion hóa các nguyên tử chất phân tích
- Sự khuếch tán của các nguyên tử từ tâm đến các đầu ống.

Biết được hình dạng ống than chì (chiều dài và bán kính) cũng như nguyên tố quan tâm và bước sóng, có thể tính được khối lượng đặc trưng (đáp ứng lý thuyết của các nguyên tử trong ống).

Có thể tính khối lượng đặc trưng thực nghiệm bằng cách sử dụng phương trình bên dưới. Độ hấp thụ trong phương trình là độ hấp thụ tích phân đo được cho một thể tích có nồng độ chất phân tích đã biết được đưa vào atomizer. Bảng 1 đưa ra khối lượng đặc trưng thực nghiệm cho các nguyên tố chính được phân tích trong lò than chì. Dữ liệu được tạo ra bằng cách sử dụng lò than chì AAS Agilent 240 Zeeman.

$$m_0(pg) = \frac{Vol(\mu l) \times [Conc. (pg.\mu l^{-1})] \times 0.0044}{Abs.}$$

Bảng 1, Các giá trị thực nghiệm điển hình của Khối lượng đặc trưng của các nguyên tố và đối với thiết bị hiệu chỉnh nền Zeeman,

Nguyên tố	Bước sóng	Nguyên tử hóa*	Khối lượng đặc trưng của 240Z m_0 (pg)
Ag	328,1	Platform	3,0
Al	309,3	Platform	7,5
Al	396,2	Platform	11
As	193,7	Platform	13
Au	242,8	Tube or Platform	9,0
B	249,8	Tube	700
Ba	553,6	Tube	10

Nguyên tố	Bước sóng	Nguyên tử hóa*	Khối lượng đặc trưng của 240Z m_0 (pg)
Be	234,9	Tube or Platform	0,8
Bi	306,8	Platform	18
Ca	422,7	Tube	1,2
Cd	228,8	Platform	0,4
Co	242,5	Tube or Platform	9,0
Co	240,7	Tube or Platform	6,0
Cr	357,9	Tube	2,5
Cs	852,1	Tube	6,0
Cu	324,8	Tube or Platform	5,0
Cu	327,4	Tube or Platform	10
Fe	248,3	Tube or Platform	4,0
Ga	287,4	Platform	12
Ge	265,1	Platform	17
Hg	253,7	Platform	75
In	303,9	Platform	20
K	766,5	Tube	1,0
Li	670,8	Tube	0,8
Mg	285,2	Tube or Platform	0,35
Mn	279,5	Tube or Platform	1,6
Mo	313,3	Tube	5,5
Na	589,9	Tube	0,7
Ni	232,0	Tube or Platform	9,0
P	213,6	Tube	5600
Pb	283,3	Platform	13
Pb	217,0	Platform	6,5
Pd	244,8	Tube	12
Pd	247,6	Tube	17
Pt	265,9	Tube	120
Rb	780,0	Tube	3,5
Rh	343,5	Tube	13
Sb	217,6	Platform	15
Sc	391,2	Tube	30
Se	196,0	Platform	20
Si	251,6	Platform	38
Sr	460,7	Tube	1,3
Sn	286,3	Platform	21
Te	214,3	Platform	16
Ti	364,3	Tube	45
Tl	276,8	Platform	16

* Chế độ nguyên tử hóa được đề xuất sẽ hỗ trợ đạt được hiệu suất tốt nhất.

Nguyên tố	Bước sóng	Nguyên tử hóa*	Khối lượng đặc trưng của 240Z m_0 (pg)
Tm	371,8	Platform	3,5
V	318,5	Tube	20
Yb	398,8	Tube	1,5
Zn	213,9	Platform	0,3

Để có được khối lượng đặc trưng tốt nhất, điều quan trọng là phải có các giá trị tối ưu cho nhiệt độ tro và nguyên tử hóa (4) nhưng cũng phải có lượng tối ưu của một chất điều chỉnh cụ thể. Như đã báo cáo trong tài liệu, nếu một lượng chất điều chỉnh nhất định có thể tăng độ nhạy, thì lượng chất điều chỉnh cao hơn có thể làm tăng nền và làm giảm độ nhạy (5).

Khối lượng đặc trưng cũng là một công cụ rất mạnh để dự đoán độ hấp thụ của dung dịch được tiêm vào ống than chì, L'Vov (3) đã chứng minh rằng khái niệm Lò nền nhiệt độ ổn định (STPF) cung cấp độ nhạy cao nhất có thể đạt được trong AAS lò than chì. Sử dụng khái niệm STPF và biết khối lượng đặc trưng cho nguyên tố quan tâm trong các điều kiện này, có thể ước tính nồng độ của một mẫu chưa biết.

Khối lượng đặc trưng và phương pháp phản ứng bề mặt có thể được sử dụng thường xuyên trong quá trình tối ưu hóa chương trình nhiệt độ lò để phân tích GFAAS nhằm có được độ nhạy tốt nhất

Tham khảo

1. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, Alan Walsh, *Spectrochimica Acta*, 7, 108, **1955**
2. The possibility of Standardless furnace atomic absorption spectroscopy, Walter Slavin et al, *Spectrochimica Acta*, 39B, 271, **1984**
3. Theoretical calculation of characteristic mass in GFAAS, B, V, L'Vov et al, *Spectrochimica Acta*, 10, **1986**
4. Optimizing GFAAS Ashing and Atomizing Temperatures using Surface Response Methodology, Agilent publication 5991-9156EN
5. The role of Chemical Modifiers in Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry Agilent publication 5991-9155EN
6. The stabilized temperature platform furnace (STPF) concept, W, Slavin et al, *Atomic Spectrometry*, **1981**

www.agilent.com/chem

This information is subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc., 2019
Printed in the USA, January 14, 2019
5991-9286EN

