
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ PLATINY V PŮDÁCH HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIÍ S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM

OTO MESTEK^a, AGNES FONVERNE^b
a JAN POLÁK^a

^aVysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^bEcole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, 24, avenue des Landais, BP 187, 63174 Aubière Cedex, France
Oto.Mestek@vscht.cz

Došlo 1.4.04, přepracováno 16.11.04, přijato 5.1.05.

Klíčová slova: půdy, platina, hmotnostní spektrometrie, izotopové zředňování

Úvod

Platinové kovy jsou jako ušlechtilé kovy pro výrobu šperků člověkem využívány již od starověku. V dnešní době nacházejí uplatnění díky svým fyzikálním a chemickým vlastnostem v průmyslu, elektrotechnice, automobilové dopravě, farmacii a dalších oborech. Nejrozšířenější použití platinových kovů však dnes patrně představuje aplikace v třicestných katalyzátorech řazených za spalovací motory automobilů, kde podporují oxidaci nespálených uhlovodíků, oxidu uhelnatého a redukují oxidy dusíku na molekulární dusík. Velkou předností platinových kovů je dobrá odolnost vůči vysokým teplotám v oxidační atmosféře, ale sloučeniny síry a olova se váží na jejich aktivní povrch a zabraňují tak katalýze. V automobilovém průmyslu se třicestné katalyzátory používají od r. 1985 a díky nim se omezilo použití aditiv na bázi tetraethylolova. Struktura katalyzátoru se skládá z šestiúhelníkových komůrek nebo voštin s nosičem oxidem hlinitým, který je pokryt tenkou vrstvou slitiny. Obvyklý obsah kovů v katalyzátoru je 0,08 hm. % Pt, 0,04 hm. % Pd, 0,005 hm. % Rh (cit.¹). Obsah kovů závisí nejen na katalytických vlastnostech jednotlivých kovů, ale výrazně také kopíruje světové ceny drahých kovů. Souhrnná hmotnost platinových kovů v jednom katalyzátoru se pohybuje mezi 1,4–5,8 g. Z katalyzátoru se platinové kovy mohou uvolňovat vlivem abraze tuhými částicemi z výfukových plynů, vystavováním vysokým teplotám a chladnutí a také

vlivem kyselého a oxidačního prostředí. Velikost emitovaných částic platiny, palladia nebo jejich oxidů se pohybuje v řádu nm, což spolu s přítomností vody, nejrůznějších solí, kyselin vzniklých z kyselých oxidů (NO_x, SO₂) a huminových kyselin vede ke zvýšené reaktivitě jinak chemicky odolných kovů a tvorbě solí² rozpustných ve vodě. Uvolněné částice jsou unášeny vzduchem a následně jsou deponovány v prachu v blízkosti silnic, v menší míře se mohou vlivem větru dostávat do větší vzdálenosti. Díky své rozpustnosti se některé sloučeniny platinových kovů mohou dostávat do potravního řetězce a tedy také do lidského organismu.

Vlivem emise platinových kovů z třicestných katalyzátorů je pozorován vzrůst jejich koncentrací v částicích prachu, solích a půdách v okolí dopravně vytižených tras. Jejich další distribuce závisí na rozpustnosti sloučenin či mikročástic kovů, přírodních podmínkách a přítomných organismech, do jejichž metabolismu mohou vstupovat^{2,3}. Emise platinových kovů vlivem autodopravy je celosvětově rozšířená, během jednoho roku činí asi (Pt a Pd dohromady) 260 kg (cit.⁴). Míra emise se liší podle stáří katalyzátoru, používaného paliva i stylu jízdy a stavu komunikace. Experimentálně zjištěné hodnoty emise Pt a Pd se pohybují mezi 9–124 ng km⁻¹ jízdy^{5,6}. Množství platinových kovů v půdách kontaminovaných emisí z katalyzátorů je sice velice malé, avšak vyšší nežli přirozené a dá se předpokládat, že tyto kovy dále vstupují do metabolismu živých organismů. Proto je důležité jejich distribuci v přírodě a změny, které zde mohou vyvolávat, sledovat (viz např. práce^{7–11}). Pro jejich stanovení se musí používat citlivé metody, dnes je to nejčastěji atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací, nukleární aktivační analýza, optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Protože se jedná o analýzu vzorků s povrchovou kontaminací, postačuje většinou jednoduchý kyselinový rozklad, zejména lučavkou královskou. Ze všech výše uvedených měřicích technik se právě ICP-MS v poslední době rozvinula v dominantní metodu pro prvkovou analýzu a je využívána i pro stanovení platinových kovů^{7,12–18}. Její největší výhodou jsou velice nízké meze detekce, běžně o dva až tři řády nižší nežli u emisní spektroskopie, a široký dynamický rozsah, který přesahuje šest řádů koncentrací. V některých případech však může být stanovení stopových množství kovů ztíženo existencí závažných interferencí. Cílem předložené studie je vyšetření základních nespektrálních a spektrálních interferencí při stanovení platiny, navržení možností jejich eliminace a ověření metody externí kalibrace srovnáním s primární metodou měření – izotopovým zředňováním.

Experimentální část

Přístroje

Pro měření byl používán ICP-MS spektrometr Elan 6000 (Perkin Elmer, Norwalk, USA) vybavený Meinhardovým zmlžovačem, cyklonovou mlžnou komorou a peristaltickým čerpadlem Gilson 212. Měření probíhalo za podmínek shrnutých v tabulce I.

Tabulka I

Parametry měření metodou ICP-MS

Parametr	Externí kalibrace	Izotopové zředování
Plazmový plyn	argon (4.6)	
Příkon do plazmatu	1 100 W	
průtok Ar zmlžovačem	1 l min ⁻¹	
Měřicí mód	odečet na vrcholu píku	skanování profilu píku (12 bodů)
Trvání odečtu signálu (dwell time)	50 ms	10 ms
Počet skenů na opakování (scan/replicate)	10	50
Počet opakování	20	
Celkový integrační čas pro každý izotop	10 s	
Průtok vzorku	0,8 ml min ⁻¹	
Měřené izotopy	¹⁹⁵ Pt, ¹⁸⁰ Hf, ¹⁹³ Ir, ¹⁹⁴ Pt, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁶ Pt, ¹⁰³ Rh, ¹¹⁵ In, ²⁰⁹ Bi, ¹⁹⁸ Pt, ²⁰² Hg, ¹⁹⁷ Au, ¹⁷⁹ Hf, ¹⁸² W	

Chemikálie

Rozklad vzorku byl prováděn kyselinou dusičnou a chlorovodíkovou, obě čistoty p.a. (Merck, Darmstadt, SRN). Pro přípravu kalibračních roztoků, roztoků porovnávacích prvků a roztoků interferujících prvků byly použity základní roztoky Pt, Au, Ir, Rh, In, Bi, Hf, W a Hg o koncentraci 1000 mg l⁻¹ a Ca o koncentraci 10 000 mg l⁻¹ (vše Merck, Darmstadt, SRN). Preparáty izotopově obohacené platiny ¹⁹⁶Pt (¹⁹⁰Pt < 0,01 %, ¹⁹²Pt < 0,01 %, ¹⁹⁴Pt 0,63 %, ¹⁹⁵Pt 1,57 %, ¹⁹⁶Pt 97,51 %, ¹⁹⁸Pt 0,29 %) a ¹⁹⁸Pt (¹⁹⁰Pt < 0,05 %, ¹⁹²Pt < 0,05 %, ¹⁹⁴Pt 0,83 %, ¹⁹⁵Pt 1,23 %, ¹⁹⁶Pt 2,23 %, ¹⁹⁸Pt 95,71 %) byly získány v Oak Ridge National Laboratory (Oak Ridge, USA). Základní roztoky obsahující přibližně 100,0 ± 0,2 μg g⁻¹ Pt byly připraveny rozpuštěním 10 mg jednotlivých preparátů (váženo v laboratoři Českého metrologického institutu, Praha) v lučavce královské. Postupným gravimetrickým ředěním byly připraveny pracovní roztoky obsahující 504,9 ± 1,2 ng g⁻¹ Pt v izotopově obohaceném roztoku ¹⁹⁶Pt a 522,2 ± 1,2 ng g⁻¹ Pt v izotopově obohaceném roztoku ¹⁹⁸Pt. Pro přípravu všech roztoků byla použita demineralizovaná voda (Milli-Q sys-

tem, Millipore, Bedford, USA).

Vzorek a postup analýzy

Vzorek půdy byl odebrán v okolí dálnice D1 v blízkosti Brna. Odběr vzorku a jeho úpravu na laboratorní vzorek (sítování, sušení a mletí) zajistilo Centrum dopravního výzkumu Brno. Před rozkladem byla navážka 1 g vzorku nejprve vyžehána. Odstranil se tak veškerý organický materiál, zejména otěry pneumatik automobilů. Pro analýzu metodou externí kalibrace byl vzorek rozkládán varem s 20 ml lučavky královské po dobu 1 hod a poté byl odpařen do vlhkého zbytku, okyselen 2 ml konc. HCl, převeden do 50 ml odměrné baňky a doplněn vodou po značku. Před měřením se do 10 ml odměrné baňky odpipetovalo 5 ml vzorku, 200 μl zásobního roztoku Ir o koncentraci 5 mg l⁻¹ (výběr vhodného porovnávacího prvku je diskutován dále) a baňka byla doplněna po značku 5 % (v/v) HCl. Základní kalibrační roztok o koncentraci 1 mg l⁻¹ Pt byl připraven odpipetováním 100 μl základního roztoku Pt do 100 ml odměrné baňky a doplněním po značku 5 % (v/v) HCl. Pracovní kalibrační roztoky o koncentraci 0 a 20 μg l⁻¹ Pt byly připraveny odpipetováním 0 nebo 1 ml základního kalibračního roztoku a po 1 ml zásobního roztoku Ir do 50 ml odměrné baňky a doplněním 5 % (v/v) HCl. Nalezená koncentrace platiny byla korigovaná na spektrální interference:

$$\rho(\text{Pt})_{\text{kor}} = \rho(\text{Pt}) - R(\text{HfO}) \cdot I_{\text{r}}(\text{Hf}) \quad (1)$$

$\rho(\text{Pt})$ [μg l⁻¹] je hodnota koncentrace vypočtené programem spektrometru a zahrnuje součet vlastní koncentrace platiny a falešně pozitivního signálu způsobeného částicí HfO. $I_{\text{r}}(\text{Hf})$ je relativní signál hafnia měřený na linii ¹⁷⁹Hf. Hodnota $R(\text{HfO})$ [μg l⁻¹] představuje výtěžnost tvorby rušícího oxidového iontu. Tato hodnota byla stanovována vždy těsně před měřením vlastních vzorků analýzou roztoku, který obsahoval pouze Hf, a byla ověřována i během měření:

$$R(\text{HfO}) = \rho_{\text{Hf}}(\text{Pt}) / I_{\text{r}}(\text{Hf}) \quad (2)$$

Hodnota $\rho_{\text{Hf}}(\text{Pt})$ v tomto vztahu představuje falešně pozitivní signál platiny [μg l⁻¹] způsobený vznikem polyatomového iontu.

Při analýze metodou izotopového zředování bylo ke vzorku těsně před rozkladem přidáno 250 mg pracovního roztoku izotopově obohacené platiny ¹⁹⁶Pt nebo ¹⁹⁸Pt, vlastní rozklad pak probíhal podle výše popsaného postupu. Příprava roztoku před analýzou spočívala v pouhém naředění 5 % (v/v) HCl v poměru 1 : 1. Vyhodnocení bylo provedeno na základě těchto izotopových poměrů: (¹⁹⁴Pt + ¹⁹⁵Pt)/¹⁹⁶Pt a ¹⁹⁵Pt/¹⁹⁸Pt podle vztahu:

$$w_{\text{V}} = \frac{w_{\text{S}} \cdot m_{\text{S}} \cdot A_{\text{IS}} - P \cdot f_{\text{hd}} \cdot w_{\text{S}} \cdot m_{\text{S}} \cdot A_{\text{2S}}}{P \cdot f_{\text{hd}} \cdot m_{\text{S}} \cdot A_{\text{2V}} - m \cdot A_{\text{1V}}} \cdot \frac{M_{\text{V}}}{M_{\text{S}}} \quad (3)$$

w [ng g⁻¹] má význam hmotnostního zlomku, m [g] je hmotnost, M [g mol⁻¹] jsou molární hmotnosti platiny a A jsou zastoupení izotopů. Indexy mají tento význam: V se

týká vzorku, S se týká izotopově obohaceného roztoku, 1 se týká izotopu (skupiny izotopů) uvedeného v čitateli sledovaného izotopového poměru a 2 se týká izotopu ve jmenovateli. f_{hd} je korekční faktor na hmotnostní diskriminaci, tento faktor byl získán měřením roztoku obsahující $20 \mu\text{g l}^{-1}$ Pt o přírodním zastoupení izotopů a vydělením teoretické hodnoty sledovaného izotopového poměru hodnotou experimentální. Hodnota tohoto faktoru byla stanovována vždy před měřením každé série vzorků a během měření byla několikrát kontrolována. Veličina P je sledovaný izotopový poměr a byla vypočtena jako podíl intenzit příslušných izotopů platiny korigovaných na falešně pozitivní signál způsobený vznikem částic HfO či WO , případně přítomností Hg. Korekce byla provedena podle vztahu:

$$I(^n\text{Pt})_{\text{kor}} = I(^n\text{Pt}) - R \cdot I(^m\text{M}) \quad (4)$$

$I(^n\text{Pt})$ je hodnota naměřeného signálu zahrnujícího součet vlastního signálu a falešně pozitivního signálu, $I(^m\text{M})$ je signál interferujícího prvku měřený na linii nuklidu ^mM . Hodnota R (bezrozměrná) je v případě interferencí HfO a WO výtěžnost tvorby rušícího oxidového iontu, v případě interferencí Hg představuje tato hodnota experimentálně zjištěný izotopový poměr $^{198}\text{Hg}/^{202}\text{Hg}$. Hodnota R byla stanovována vždy těsně před měřením vlastních vzorků analýzou roztoku, který obsahoval pouze interferující prvky, a byla ověřována i během měření.

Výsledky a diskuse

Optimalizace podmínek měření

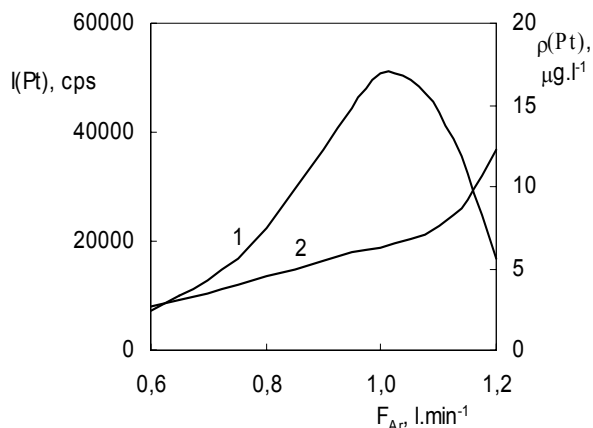
Optimalizaci podmínek měření je nutno zaměřit nejenom na získání dosažení citlivosti měření, ale i na potlačení tvorby hlavních interferujících částic, jejichž signál nelze hmotnostním spektrometrem o běžném rozlišení odlišit od signálu analytu. Tyto částice jsou při stanovení platiny oxidy hafnia. Jak vyplývá z tabulky II, rušením jsou postiženy všechny izotopy vhodné pro měření. Nejvýhodnější poměr zastoupení platiny a rušící částice je u izotopu ^{195}Pt , který byl vybrán i pro další měření.

Optimalizovanými parametry byly průtok argonu zmlžovačem a příkon plazmatu. Během testů byla zaznamenávána intenzita signálu ^{195}Pt pro roztok obsahující

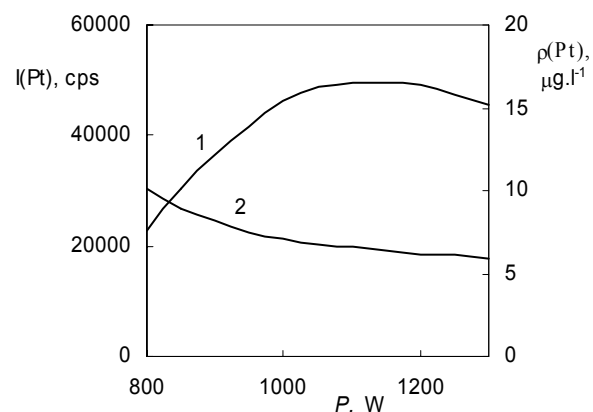
Tabulka II

Přehled izotopů Pt a hlavních interferujících částic

Izotop platiny (zastoupení %)	Rušící částice (zastoupení %)
^{190}Pt (0,01)	
^{192}Pt (0,8)	
^{194}Pt (32,9)	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (27,0)
^{195}Pt (33,8)	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (13,7)
^{196}Pt (25,3)	$^{180}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (35,2) ^{196}Hg (0,15)
^{198}Pt (7,2)	^{198}Hg (10,0) $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$ (26,3)



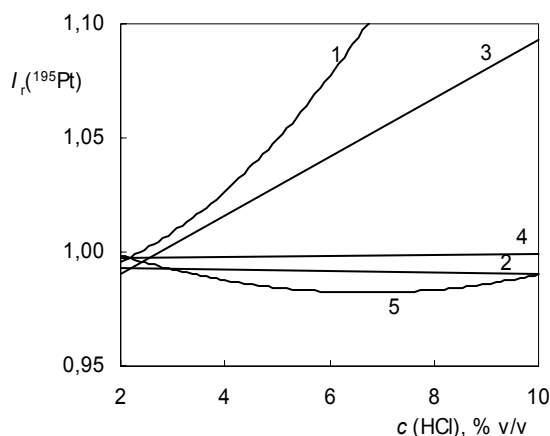
Obr. 1. Vliv průtoku argonu (F_{Ar}) zmlžovačem na ICP-MS signál platiny $I(\text{Pt})$ na linii izotopu ^{195}Pt (1) a falešně pozitivní signál $\rho(\text{Pt})$ způsobený částicemi $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (2)



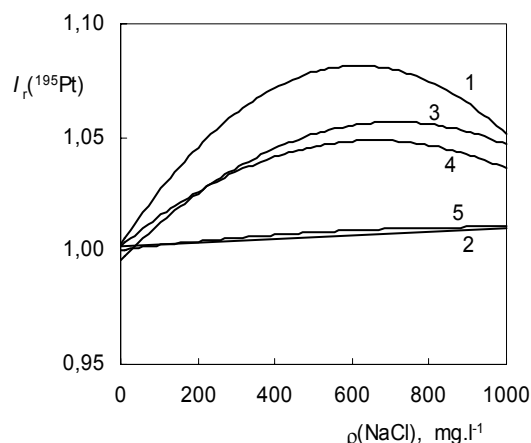
Obr. 2. Vliv příkonu do plazmatu (P) zmlžovačem na ICP-MS signál platiny $I(\text{Pt})$ na linii izotopu ^{195}Pt (1) a falešně pozitivní signál $\rho(\text{Pt})$ způsobený částicemi $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ (2)

$10 \mu\text{g l}^{-1}$ Pt a falešně pozitivní signál způsobený tvorbou částic $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}$ pro roztok obsahující $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Hf. Výsledky jsou zobrazeny v obr. 1 a 2. Je patrné, že zejména průtok argonu zmlžovačem má protichůdný vliv na citlivost stanovení a tvorbu interferujících částic. Jako kompromis byl zvolen průtok argonu $1,0 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ a příkon do plazmatu 1100 W . Při tomto nastavení se dosáhlo dobré citlivosti stanovení při poměrně nízké tvorbě oxidů.

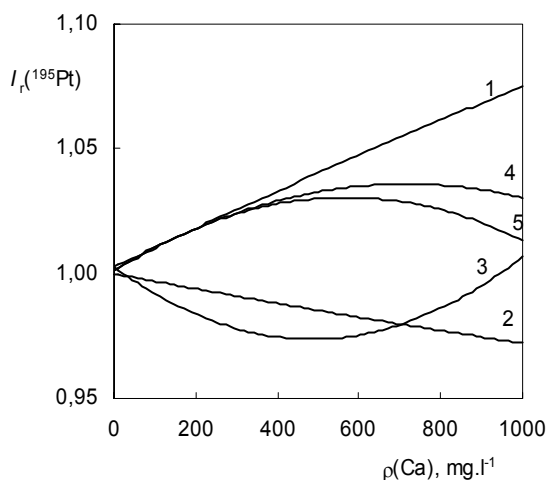
Stupeň atomizace a ionizace stanovovaného prvku v plazmatu hmotnostního spektrometru je ovlivněn přítomností snadno ionizovatelných prvků, množstvím kyselin a dalších látek v analyzovaném roztoku, které mohou atomizační a ionizační rovnováhy ovlivnit. Protože není možné a ani účelné vždy zajistit stejné složení roztoku vzorku



Obr. 3. Schopnost různých porovnávacích prvků korigovat vliv kyselosti roztoku; 1 – Rh, 2 – Ir, 3 – In, 4 – Bi, 5 – Au



Obr. 5. Schopnost různých porovnávacích prvků korigovat vliv koncentrace NaCl; 1 – Rh, 2 – Ir, 3 – In, 4 – Bi, 5 – Au



Obr. 4. Schopnost různých porovnávacích prvků korigovat vliv koncentrace vápníku; 1 – Rh, 2 – Ir, 3 – In, 4 – Bi, 5 – Au

a kalibračních vzorků, eliminují se tyto tzv. nespektrální interference metodou porovnávacího prvku. Testovanými porovnávacími prvky byly Rh, Ir, In, Bi a Au a byla vyšetřována jejich schopnost korigovat vliv různé koncentrace kyseliny (přídavek 2–10 ml konc. HCl do 100 ml roztoku), koncentrace vápníku (0–1000 mg l⁻¹) a koncentrace chloridu sodného (0–500 mg l⁻¹). Jde o sloučeniny, které se ve zvýšeném množství dají předpokládat i u reálných vzorků. Koncentrace všech porovnávacích prvků byly ve všech

případech 50 μg l⁻¹, koncentrace Pt byla ve všech případech 5 μg l⁻¹). Jak dokumentují obr. 3–5, nejlépe tuto funkci splnil nuklid ¹⁹³Ir. Veličina vynášená v obrázcích je relativní intenzita signálu ¹⁹⁵Pt, tedy vlastní intenzita ¹⁹⁵Pt vydělená intenzitou signálu příslušného porovnávacího prvku. Aby byly křivky příslušející jednotlivým porovnávacím prvkům lépe srovnatelné, jsou jednotlivé naměřené relativní intenzity normovány vydělením hodnotou prvního bodu grafu. Použití iridia jako porovnávacího prvku je umožněno úrovní jeho obsahu v katalyzátorech i v půdách, která je zanedbatelná oproti jeho přídavku do vzorku. Při analýze geologických vzorků se zvýšeným obsahem platinových kovů je však vždy nutno jeho vliv dobře prostudovat.

Výpočet nejistot – externí kalibrace

Základem pro odhad nejistoty výsledku může být hodnota opakovatelnosti výsledků, je však nutné hodnotu opakovatelnosti sloučit s těmi složkami nejistoty, které jí nejsou pokryty. K tomu může sloužit tato formální rovnice měření:

$$w_{\text{Pt}} = \left(\rho(\text{Pt}) \cdot f_{\text{kal1}} \cdot f_{\text{nespektr}} + \Delta_{\text{kal2}} - R(\text{HfO}) \cdot I_r(\text{Hf}) \right) \cdot \frac{V_{\text{vz}} \cdot f_{\text{zřed}}}{m_{\text{vz}}} \quad (5)$$

Přehled jednotlivých zdrojů nejistot je uveden v tabulce III. Opakovatelnost měření byla vypočtena z nezávislých analýz šesti vzorků. Takto určená směrodat-

$$u(w_{\text{Pt}}) = \frac{V_{\text{vz}} \cdot f_{\text{zřed}}}{m_{\text{vz}}} \cdot \sqrt{\rho^2(\text{Pt}) \cdot (s_r^2(w_{\text{Pt}}) + u^2(f_{\text{kal1}}) + u^2(f_{\text{nespektr}})) + u^2(\Delta_{\text{kal2}}) + (R(\text{HfO}) \cdot I_r(\text{Hf}))^2 \cdot (u_r^2(R(\text{HfO})) + u^2(I_r(\text{Hf}))/I_r^2(\text{Hf}))} \quad (6)$$

Tabulka III

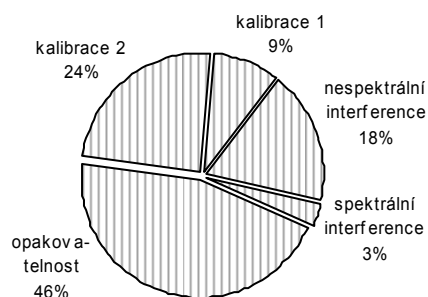
Zdroje nejistot při stanovení platiny externí kalibrací

Zdroj nejistoty	Symbol	Hodnota	Standardní nejistota
Nalezená koncentrace Pt	$\rho(\text{Pt})$	6 mg l ⁻¹	obsažena v opakovatelnosti
Objem vzorku	V_{vz}	50 ml	obsažena v opakovatelnosti
Hmotnost vzorku	m_{vz}	1 g	obsažena v opakovatelnosti
Zředovací faktor	$f_{\text{zřed}}$	2	obsažena v opakovatelnosti
Korekční faktor na nejistotu základního kalibračního roztoku Pt	f_{kal1}	1	0,006 výpočet z dat o nejistotě základního roztoku Pt a nejistoty ředění; podrobnosti v práci ²¹
Korekční faktor na nespektrální interference	f_{nespektr}	1	0,01 odhad pomocí obr. 3–5
Korekční faktor na odečet koncentrace z kalibrační závislosti	D_{kal2}	0 mg l ⁻¹	0,08 mg l ⁻¹ odhad ze směrodatné odchylky s_e a směrnice b kalibrační závislosti – s_e/b (viz práce ²⁰)
Výtěžnost tvorby oxidu hafnia	$R(\text{HfO})$	0,99 mg l ⁻¹	0,14 mg l ⁻¹ výpočet z opakovaných měření
Relativní signál hafnia	$I_r(\text{Hf})$	0,0760	0,0004 výpočet z opakovaných měření

ná odchylka opakovatelnosti, která má hodnotu $s_1(w_{\text{Pt}}) = 59 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$, zahrnuje kromě opakovatelnosti i heterogenitu vzorků. Odhad opakovatelnosti samotného měření byl proveden tak, že roztoky vzniklé rozložením několika navážek vzorku byly spojeny a z tohoto spojeného roztoku bylo k analýze připraveno šest vzorků. Směrodatná odchylka opakovatelnosti měření měla v tomto případě hodnotu $s_2(w_{\text{Pt}}) = 15 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$.

Kombinovanou nejistotu hmotnostního zlomku platiny je možné následně odhadnout z rovnice (6). Index r u některých proměnných má význam relativní hodnoty. Standardní nejistota výsledku analýzy ideálního homogenního vzorku (dosazeno $s_r(w_{\text{Pt}}) = s_2(w_{\text{Pt}}) / w_{\text{Pt}} \approx 0,025$) má hodnotu $u(w_{\text{Pt}}) = 18 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$. Příspěvky jednotlivých složek nejistot jsou porovnány v obr. 6. U reálného nehomogenního vzorku (dosazeno $s_r(w_{\text{Pt}}) = s_1(w_{\text{Pt}}) / w_{\text{Pt}} \approx 0,098$) však nejistota dosahuje hodnoty $u(w_{\text{Pt}}) = 60 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$. Je zřejmé, že hlavní složkou skutečné nejistoty je nehomogenita ana-

lyzovaného materiálu. Za povšimnutí stojí také vysoká hodnota nejistoty výtěžnosti tvorby oxidu hafnia, která má za výsledek, že korekce na spektrální interference má relativní hodnotu nejistoty přibližně 15 %. V případě vzorků půd však naštěstí hodnota falešně pozitivního signálu způsobeného přítomností hafnia představuje méně než $10 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$, konečná nejistota tedy odpovídá asi $1 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ (viz obr. 6). U geologických vzorků však situace může být výrazně horší. Tak např. při analýze certifikovaného referenčního materiálu TDB-1 (CANMET, Kanada) tvořeného diabasem obsahující $5,8 \pm 1,1 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$, způsobil falešně pozitivní signál zdánlivé zvýšení obsahu Pt o 250 %! V tomto případě je metoda vyhodnocení dat podle rovnic 1 a 2 na samé hranici použitelnosti, o čemž svědčí nalezený výsledek $9 \pm 5 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ (navážka 5 g, rozklad výše uvedeným způsobem).



Obr. 6. Porovnání velikosti složek nejistot výsledku získaného externí kalibrací – ideálně homogenizovaný vzorek

Výpočet nejistot – izotopové zředování
V průběhu testů různých způsobů stanovení Pt byly porovnány dvě různá uspořádání izotopového zředování, při kterých byly měřeny dva různé izotopové poměry $^{195}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$ a $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$. Přidavek izotopu ^{198}Pt vede sice k vyšší citlivosti měření, ale jeho vyhodnocení je spojeno s dalšími spektrálními interferencemi způsobenými tvorbou částic $^{182}\text{W}^{16}\text{O}$ a izobarickým překryvem s izotopem ^{198}Hg . Zatímco množství wolframu uvolněného z půdních vzorků je malé, rtuť byla v nezanedbatelných koncentracích přítomna v použité kyselině chlorovodíkové. Odhad nejistoty výsledků byl proveden již dříve popsanými počítačovými simulacemi¹⁹. Vstupní data pro tyto simulace jsou uvedeny v tabulce IV. Nejistoty izotopových poměrů P byly odhadnuty ze zjištěných opakovatelností všech naměřených signálů a výtěžností tvorby rušících

Tabulka IV

Zdroje nejistoty analýzy metodou izotopového zředování

Zdroj nejistoty	Měření poměru ($^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt	Měření poměru ($^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt	Měření poměru $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$	Měření poměru $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$
	hodnota parametru	standardní nejistota	hodnota parametru	standardní nejistota
$A_{1\text{ISO}}$	0,022	0,0001 ^a	0,0123	0,0001 ^a
$A_{2\text{ISO}}$	0,9751	0,0002 ^a	0,9571	0,0003 ^a
$A_{1\text{N}}$	0,66799	0,00082 ^b	0,33832	0,00058 ^b
$A_{2\text{N}}$	0,25242	0,00024 ^b	0,07163	0,00032 ^b
m_s	1 g	0,0005 g	1 g	0,0005 g
m_{ISO}	250 mg	0,2 mg	250 mg	0,2 mg
w_{ISO}	504,9 ng g ⁻¹	0,6 ng g ⁻¹	522,2 ng g ⁻¹	0,6 ng g ⁻¹
M_{ISO}	195,942 g mol ⁻¹	zanedbatelné	197,853 g mol ⁻¹	zanedbatelné
M_{N}	195,078 g mol ⁻¹	zanedbatelné	195,078 g mol ⁻¹	zanedbatelné
P	1,410	0,024	1,166	0,030

^a Data uváděná výrobcem; ^b viz práce^{22, 23}

částic, v úvahu byly vzaty i korekce na hmotnostní diskriminaci spektrometru a korelace mezi signály jednotlivých izotopů platiny, které při aplikovaném pseudosimultánním způsobu měření mohou dosáhnout významné výše a ovlivnit tak hodnotu nejistoty. Izotopový poměr $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$ byl vypočten podle vztahu:

$$P_{195/198} = \frac{I_{\text{kor}}(^{195}\text{Pt})}{I_{\text{kor}}(^{198}\text{Pt})} = \frac{I(^{195}\text{Pt}) - R(\text{HfO}) \cdot I(^{179}\text{Hf})}{I(^{198}\text{Pt}) - R(\text{Hg}) \cdot I(^{202}\text{Hg}) - R(\text{WO}) \cdot I(^{182}\text{W})} \cdot f_{\text{HD}} \quad (7)$$

kde kromě veličin popsaných v odstavci *Vzorek a postup analýzy* f_{HD} představuje korekční faktor na hmotnostní diskriminaci. Podobně izotopový poměr $^{195}\text{Pt}/^{196}\text{Pt}$ byl vypočten podle vztahu:

$$P_{(194+195)/196} = \frac{I_{\text{kor}}(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})}{I_{\text{kor}}(^{196}\text{Pt})} = \frac{I(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}) - R(\text{HfO})_{194+195} \cdot I(^{179}\text{Hf})}{I(^{196}\text{Pt}) - R(\text{HfO})_{196} \cdot I(^{179}\text{Hf})} \cdot f_{\text{HD}} \quad (8)$$

První odhady nejistot poměrů P byly vypočteny kombinací standardních nejistot podle běžných pravidel pro kombinování nejistot²⁰; pro zjednodušení jsou výpočetní vztahy uvedeny pouze pro izotopový poměr $(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})/^{196}\text{Pt}$, pro izotopový poměr $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$ se postupuje analogicky. Pro výpočet kombinované nejistoty je vhodné zavést substituci:

$$P_{(194+195)/196} = \frac{A}{B} \cdot f_{\text{HD}} \quad (9)$$

Nejistoty substituentů se vypočtou ze vztahů:

$$u(A)^2 = u^2(I(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})) + (R(\text{HfO})_{194+195} \cdot I(^{179}\text{Hf}))^2 \cdot \left[\left(\frac{u(R(\text{HfO})_{194+195})}{R(\text{HfO})_{194+195}} \right)^2 + \left(\frac{u(I(^{179}\text{Hf}))}{I(^{179}\text{Hf})} \right)^2 \right] \quad (10)$$

$$u(B)^2 = u^2(I(^{196}\text{Pt})) + (R(\text{HfO})_{196} \cdot I(^{179}\text{Hf}))^2 \cdot \left[\left(\frac{u(R(\text{HfO})_{196})}{R(\text{HfO})_{196}} \right)^2 + \left(\frac{u(I(^{179}\text{Hf}))}{I(^{179}\text{Hf})} \right)^2 \right] \quad (11)$$

a celková kombinovaná nejistota ze vztahu:

$$u(P_{(194+195)/196}) = P_{(194+195)/196} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(A)}{A} \right)^2 + \left(\frac{u(B)}{B} \right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{HD}})}{f_{\text{HD}}} \right)^2} \quad (12)$$

Korigované hodnoty nejistot zahrnující korelace mezi signály jednotlivých izotopů platiny byly vypočteny podle vztahu:

$$u(P_{m/n})_{\text{kor}} = \sqrt{u^2(P_{m/n}) + 2 \cdot \partial P_{m/n} / \partial I(^m\text{Pt}) \cdot \partial P_{m/n} / \partial I(^n\text{Pt}) \cdot c(I(^m\text{Pt}), I(^n\text{Pt}))} \quad (13)$$

Tabulka V

Postup výpočtu nejistoty naměřeného izotopového poměru ($^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt

Zdroj nejistoty	Symbol	Hodnota	Standardní nejistota
Součet intenzit signálu izotopů ^{194}Pt a ^{195}Pt	$I(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})$	6 800 cps	190 cps
Sumární výtěžnost tvorby oxidů $^{194}(\text{HfO})$ a $^{195}(\text{HfO})$	$R(\text{HfO})_{194+195}$	0,0388	0,0013
Intenzita signálu ^{179}Hf	$I(^{179}\text{Hf})$	2 543 cps	32 cps
	A	6 704	190
Intenzita signálu ^{196}Pt	$I(^{196}\text{Pt})$	4 740 cps	146 cps
Výtěžnost tvorby oxidů $^{196}(\text{HfO})$	$R(\text{HfO})_{196}$	0,0307	0,0009
	B	4 662	146
Korekce na hmotnostní diskriminaci	f_{HD}	0,981	0,002
Izotopový poměr	$P_{(194+195)/196}$	1,4105	0,0597
Kovariace mezi signály platiny	$c(I(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}), I(^{196}\text{Pt}))$	22 132	
Derivace izotopového poměru	$\partial P_{(194+195)/196} / \partial I(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})$	0,000 216	
Derivace izotopového poměru	$\partial P_{(194+195)/196} / \partial I(^{196}\text{Pt})$	–0,000 314	
Izotopový poměr – korigovaná nejistota	$P_{(194+195)/196}$		0,0238

Veličina c představuje kovariaci mezi dvěma signály a příslušné derivace byly vypočteny numericky. Postup výpočtu nejistoty měřeného izotopového poměru je ilustrován v tabulce V. Konečné hodnoty kombinovaných nejistot hmotnostního zlomku platiny byly odhadnuty jako $u(w_{\text{Pt}}) = 9 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ pro analýzu využívající izotopový poměr ($^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt a $u(w_{\text{Pt}}) = 20 \text{ ng g}^{-1} \text{ Pt}$ pro analýzu využívající izotopový poměr $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$. Je patrné, že přestože nejistoty obou izotopových poměrů jsou podobné, u citlivějšího stanovení bylo dosaženo podstatně nižší nejistoty konečného výsledku.

Porovnání jednotlivých metod

Každou z výše popsanych metod (externí kalibrace a dvě varianty izotopového zředování) bylo analyzováno vždy šest samostatných navážek vzorku půdy. Výsledky analýz spolu s hodnotami směrodatných odchylek opakovatelnosti jsou uvedeny v tabulce VI. Pro všechny dvojice bylo provedeno porovnání Studentovým t -testem ($\alpha = 0,05$), které potvrdilo vzájemnou shodu všech metod. Znamená to, že výsledky získané metodou zahrnující externí kalibraci, tedy standardní a běžnou kvantifikační techniku, byly potvrzeny primární metodou měření – izo-

topovým zředováním. Nalezené rozdíly jsou vysvětlitelné přirozenou variabilitou vzorků, která je způsobena především jejich nehomogenitou. Oba způsoby kvantifikace také poskytly obdobné hodnoty nejistot.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠMT ČR MSM 6046137307.

LITERATURA

- Petrucchi F., Bocca B., Alimonti A., Caroli S.: J. Anal. At. Spectrom. 15, 525 (2000).
- Schäfer J., Puchelt H.: J. Geochem. Explor. 64, 307 (1998).
- Moldovan M., Rauch S., Gómez M., Palacios M. A., Morrison G. M.: Water. Res. 35, 4175 (2001).
- Helmers E., Kuemmerer K.: Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 6, 29 (1999).
- Schäfer J., Eckhardt J., Berner Z. A., Stüben D.: Environ. Sci. Technol. 33, 3166 (1999).
- Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E.: J. Geochem. Explor. 72, 223 (2001).
- Kylander E. M., Rauch S., Kortison G. M., Andam K.: J. Environ. Monit. 5, 91 (2003).
- Sutherland R. A.: Arch. Environ. Contam. Toxicol. 44, 430 (2003).
- Morton O., Puchelt H., Hernández E., Lounejeva E.: J. Geochem. Explor., 72, 223 (2001).
- Ely J. C., Neal C. R., Kulpa C. F., Schneegurt M. A., Seidler J. A., Jain J. C.: Environ. Sci. Technol. 35, 3816 (2001).
- Schäfer J., Eckhardt J. D., Berner Z. A., Stüben D.: Environ. Sci. Technol. 33, 3166 (1999).
- Trešl I., Mestek O., Suchánek M.: Collect. Czech.

Tabulka VI

Porovnání výsledků různých metod

Metoda	Externí kalibrace	ID ($^{195}\text{Pt} + ^{194}\text{Pt}$)/ ^{196}Pt	ID $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$
$\bar{w}_{\text{Pt}}$, ng g^{-1}	576	621	630
s , ng g^{-1}	59	49	78

- Chem. Commun. 65, 1875 (2000).
13. Gómez M. B., Gómez M. M., Palacios M. A.: J. Anal. At. Spectrom. 18, 80 (2000).
 14. Hann S., Koellensperger G., Kanistar K., Stingeder G.: J. Anal. At. Spectrom. 16, 1057 (2001).
 15. García R., Gómez M., Palacios A., Bettmer J., Camara C.: J. Anal. At. Spectrom. 16, 481 (2001).
 16. Pearson D. G., Woodland S. J.: Chem. Geol. 165, 87 (2000).
 17. Džingová R., Heidenreich H., Kovacheva P., Markert B.: Anal. Chim. Acta 489, 245 (2003).
 18. Gómez M. B., Gómez M. M., Palacios M. A.: Anal. Chim. Acta 404, 285 (1999).
 19. Mestek O., Suchánek M., Koplík R., Fingerová H., Čurdová E.: Fresenius' J. Anal. Chem. 364, 203 (1999).
 20. Stanovení nejistoty analytického měření, Kvalimetrie II. Eurachem ČR, Praha 2001.
 21. Mestek O.: Nejistoty měření metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, Sborník kurzu „Nejistoty a návaznost výsledků spektroskopických metod“. Str. 83–96, Spektroskopická společnost J. M. Marci, Praha 2001.
 22. Rosman K. J. R., Tailor P. D. P.: Pure Appl. Chem. 70, 217 (1998).
 23. Coplen T. B.: Pure Appl. Chem. 73, 667 (2001).

O. Mestek^a, A. Fonverne^b, and J. Polák^a (^a*Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6, Czech Republic*, ^b*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Clermont-Ferrand, 24, avenue des Landais, BP 187, 63174 Aubière Cedex, France*): **Determination of Platinum in Soil Samples by Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry**

The Pt content in soil samples taken near a highway was determined using the ICP-MS method. After sample decomposition with aqua regia, the platinum concentration was quantified using either the external calibration method or isotope dilution method ($(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})/^{196}\text{Pt}$) and $^{195}\text{Pt}/^{198}\text{Pt}$ ratios were measured). Spectral interferences caused by hafnium and tungsten oxide particles were eliminated by off-line mathematical correction. The choice of proper internal standard for external calibration is discussed; iridium seems to be the best one. The isotope dilution method utilizing measurement of the $(^{194}\text{Pt} + ^{195}\text{Pt})/^{196}\text{Pt}$ ratio exhibited the smallest value of combined uncertainty (9 ng g^{-1} on the 600 ng g^{-1} level). The uncertainties of other methods were approximately twice higher. Major part of uncertainty of the external calibration method was caused by repeatability, a minor part consisted in calibration and spectral and nonspectral interferences. Student's t test proved the conformity of results for all methods under investigation. The off-line mathematical correction of spectral interferences is applicable only to samples with low hafnium levels causing false positive signal of tens of percent of the original Pt content. Evaluation of geological samples with elevated hafnium contents giving false positive signal of hundreds of percent of the original Pt content is questionable.