

Anwendung des Cer(III) bei der Bestimmung des Calciums und Strontiums mittels Flammen-Emissions-Spektrometrie

Š. MELNÍK, Š. BARTHA und M. DOBIAŠ

*Institut für Radioökologie und Ausnutzung der Kerntechnik,
040 61 Košice*

Eingegangen am 3. April 1981

Die Beseitigung der Interferenzen bei der analytischen Bestimmung wichtiger metabolisch aktiver Elemente des Calciums und Strontiums durch Flammen-Emissions-Spektrometrie mittels Additionsmethode in Gegenwart von Cer ermöglicht eine schnelle und genaue Bestimmung ihres Gehaltes in Proben von Boden und Pflanzenmaterial. Es wird die Verwendung von Cerverbindungen in einer Konzentration von mindestens $1000 \mu\text{g Ce(III) ml}^{-1}$ empfohlen. Die anhand der beschriebenen Methode gewonnenen Analysenergebnisse der Proben wurden mit unter Zusatz von Lanthan gewonnenen Ergebnissen verglichen.

Elimination of chemical coincidences by flame emission spectroscopic determination of concentration of calcium and strontium by means of standard additive in the presence of cerium enables fast and accurate determination of these elements in soils and plant material. It is recommended to use the compounds of cerium in minimal concentration of $1000 \mu\text{g Ce(III) ml}^{-1}$. The results obtained by this method were compared with those of lanthanum addition method.

Удаление интерференций при аналитическом определении важных метаболически активных элементов кальция и стронция пламенной эмиссионной спектрометрией методом стандартной добавки в присутствии церия, позволяет быстро и точно определить их содержание в образцах почв и растительного материала. Рекомендуется применять соединения церия с концентрацией минимально $1000 \mu\text{g Ce(III) мл}^{-1}$. Результаты анализов образцов, полученные описанным методом были сравнены с результатами полученными добавкой лантана.

Der Gehalt an Erdalkalimetallen ist eine der wichtigsten, die Qualität der einzelnen Umweltmedien charakterisierenden Angaben. Bei ihrer Bestimmung durch Flammen-Emissions-Spektrometrie werden verschiedene störende Einflüsse (Matrixeffekte) anwesender Kationen und Anionen [1] geltend. Nach Literaturangaben werden für deren Beseitigung vorwiegend Verbindungen des La, Nb, Y,

Sm [2], seltener Verbindungen des Mg, Be, Ba, Sc, die allerdings wenig wirksam sind [3], empfohlen. Bisher wurde in der Literatur der Einfluss des verbreitetsten Lanthanoids — des Cer — nicht beschrieben.

Diese Arbeit beschreibt die Bestimmung des Calciums und Strontiums in Boden- und Pflanzenproben bei Verwendung von Cer(III) als Element zur Unterdrückung störender Einflüsse. Eingehender befaßt sich die Arbeit mit der Unterdrückung des Matrixeffektes des Aluminiums. Die Applikation der Methode wurde unter Verwendung der Additionsmethode, namentlich unter Zusatz von Calcium und Strontium, überprüft.

Experimenteller Teil

Die Standardlösungen CaCl_2 ($1000 \mu\text{g Ca ml}^{-1}$) und SrCl_2 ($1000 \mu\text{g Sr ml}^{-1}$) wurden durch Auflösen einer stöchiometrischen Menge von CaO bzw. SrCO_3 (bei 105°C getrocknet) in einer minimalen Menge von HCl bereit. Zur Untersuchung der Matrixeffekte des Aluminiums wurde $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ benutzt. Die Konzentration der Vorratslösung war $1000 \mu\text{g Al ml}^{-1}$. Die Möglichkeiten einer Ausschaltung der Interferenzen wurden durch Verwendung des Handelspräparates $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Lachema, Brno) ohne weitere Behandlung überprüft. Die Konzentration der Vorratslösung betrug $10\,000 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$. Alle Chemikalien waren einer Reinheit p. a.

Arbeitsverfahren

Die Messungen wurden an einem im Emissionsregime arbeitenden Gerät der Fa. Carl Zeiss Jena AAS-1 durchgeführt. Die Spektren wurden durch Luft—Acetylen-Flamme erzeugt. Alle Interferenz-Einflüsse wurden bei Konzentrationen von $1 \mu\text{g Ca ml}^{-1}$ und $1 \mu\text{g Sr ml}^{-1}$ untersucht.

Die Mineralisierung der Pflanzenproben und die Auszüge der Bodenproben wurden nach Čumakov und Mitarb. [4] vorgenommen.

Optimierte Parameter des Gerätes AAS-1 sind in Tabelle 1 angeführt.

Diskussion

Die Emissionsintensität des Calciums und Strontiums sinkt annähernd proportional mit dem Aluminiumgehalt (Abb. 1, 2). Ein mehr als fünffacher Mengenüberschuß des Aluminiums gegenüber Calcium und Strontium macht deren Bestimmung auf Grund des Matrixeffektes unmöglich. Das Mengenverhältnis des Aluminiumgehaltes zum Calcium beträgt in Boden- und Pflanzenproben manchmal 10 : 1, beim Strontium ist dieses Verhältnis bedeutend größer (bis 100 : 1) [5].

Table 1

Optimierte Parameter des Gerätes AAS-1

	Messung des Calciums	Messung des Strontiums
Wellenlänge	422,7 nm	460,7 nm
Spaltbreite	0,13 mm	0,13 mm
Verstärkung	4. Stufe	4. Stufe
SEV	4. Stufe	4. Stufe
Höhe des Brenners	20 Teilchen	20 Teilchen
Stellung des Brenners	5 Teilchen	5 Teilchen
Zeitkonstante	2 s	2 s
Durchfluß der Luft	400 l/h	400 l/h
Durchfluß des Acetylens	75 l/h	80 l/h

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Gegenwart des Cer diesen negativen Einfluß des Aluminiums in beträchtlichem Maße unterdrückt, so daß Calcium und Strontium in realen Umweltsproben bestimmt werden können (Abb. 1, 2).

Die Intensität der Emission des Calciums und Strontiums wächst zunächst mit zunehmender Konzentration des Cer an, und bleibt von einer Konzentration von annähernd $500 \mu\text{g Ce(III) ml}^{-1}$ an beinahe konstant (Abb. 3, 4).

Da die Emissionsintensität des Calciums und Strontiums in realen Proben außer durch Aluminium auch von anderen Matrixeffekten beeinflusst werden kann, wird eine Konzentration des Cer von mindestens $1000 \mu\text{g Ce(III) ml}^{-1}$ empfohlen.

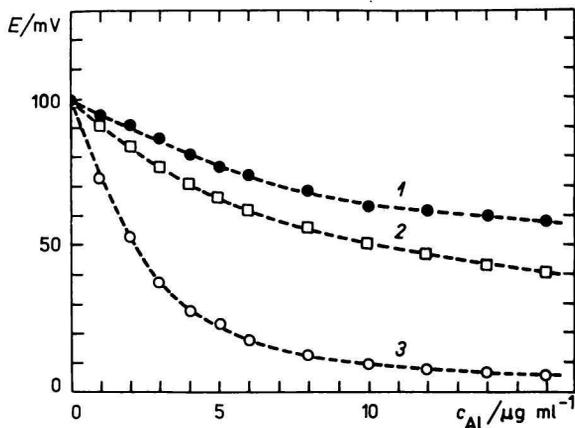


Abb. 1. Abhängigkeit der Intensität der Emission des Calciums ($c = 1 \mu\text{g Ca ml}^{-1}$) von der Aluminiumkonzentration.

1. $1300 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$; 2. $162,5 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$; 3. $0 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$.

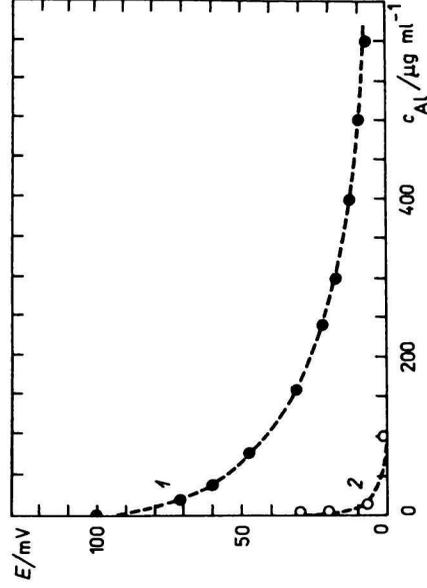


Abb. 2. Abhängigkeit der Intensität der Emission des Strontiums ($c = 1 \mu\text{g Sr ml}^{-1}$) von der Aluminiumkonzentration.

1. $1300 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$; 2. $0 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$.

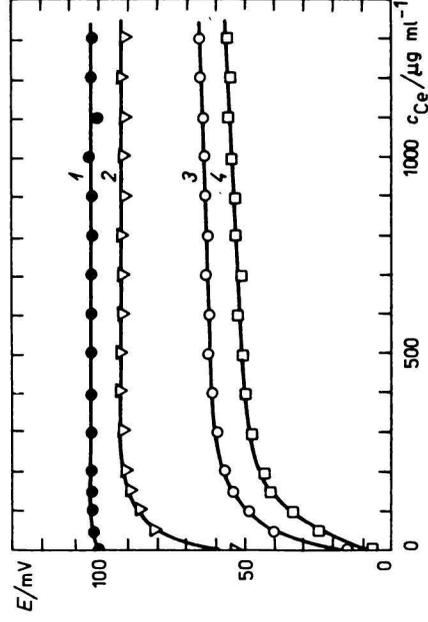


Abb. 3. Abhängigkeit der Intensität der Emission des Calciums ($c = 1 \mu\text{g Ca ml}^{-1}$) von der Cerkonzentration.

1. $0 \mu\text{g Al ml}^{-1}$; 2. $2 \mu\text{g Al ml}^{-1}$; 3. $8 \mu\text{g Al ml}^{-1}$; 4. $16 \mu\text{g Al ml}^{-1}$.

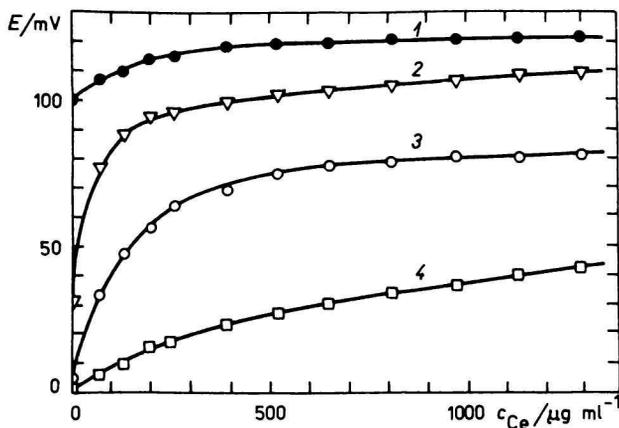


Abb. 4. Abhängigkeit der Intensität der Emission des Strontiums ($c = 1 \mu g Sr ml^{-1}$) von der Cerkonzentration.

1. $0 \mu g Al ml^{-1}$; 2. $4 \mu g Al ml^{-1}$; 3. $16 \mu g Al ml^{-1}$; 4. $100 \mu g Al ml^{-1}$.

Die Tatsache, daß in Gegenwart von Cer die Eichkurven linear sind, ermöglicht die Bestimmung des Calciums und Strontiums mit der Additionsmethode (Abb. 5, 6), deren Anwendung wegen der unvollständigen Unterdrückung der Interferenzeinflüsse notwendig ist. In Abwesenheit des Cer sind die Eichkurven für

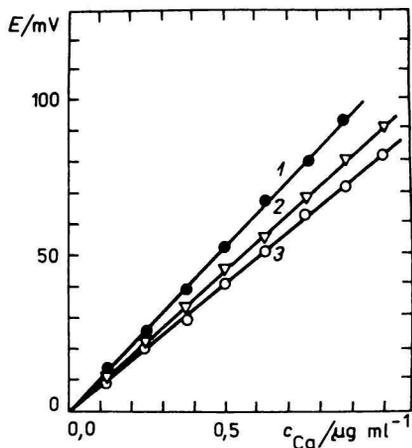


Abb. 5. Eichkurve der Calciumbestimmung in Gegenwart von Cer ($c = 1300 \mu g Ce ml^{-1}$).

1. $0 \mu g Al ml^{-1}$; 2. $2 \mu g Al ml^{-1}$;
3. $4 \mu g Al ml^{-1}$.

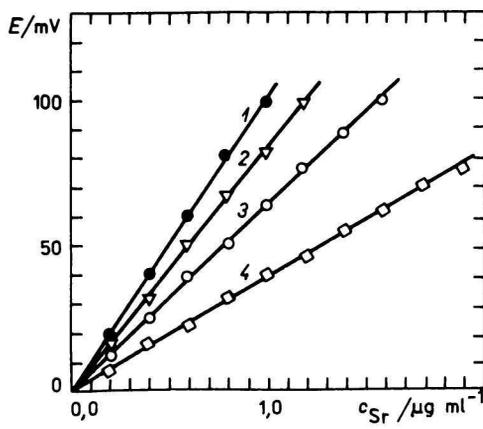


Abb. 6. Eichkurven der Strontiumbestimmung in Gegenwart von Cer ($c = 1300 \mu g Ce ml^{-1}$).

1. $0 \mu g Al ml^{-1}$; 2. $10 \mu g Al ml^{-1}$;
3. $30 \mu g Al ml^{-1}$; 4. $100 \mu g Al ml^{-1}$.

Tabelle 2

Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung des Calciums durch Flammen-Emissions-Spektrometrie

Methode	Konzentration des Ca/p.p.m. (Boden)					Konzentration des Ca/p.p.m. (Pflanze)				
	Probennummer									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
A	3780 ± 180	3020 ± 160	8340 ± 390	1860 ± 100	6300 ± 300	536 ± 22	212 ± 10	735 ± 35	1140 ± 50	128 ± 7
B	3810 ± 190	2850 ± 160	8730 ± 420	2010 ± 120	6050 ± 310	574 ± 28	197 ± 13	710 ± 35	1200 ± 70	115 ± 9
<i>k</i>	0,992	1,060	0,955	0,925	1,041	0,934	1,076	1,035	0,950	1,113
\bar{k}	0,995 ± 0,057					1,022 ± 0,078				

A — Unterdrückung der Interferenzen durch Lanthan;

B — Unterdrückung der Interferenzen durch Cer unter Verwendung eines Standardzusatzes von Calcium;

 $k = \frac{\text{durch Methode A bestimmte Konzentration}}{\text{durch Methode B bestimmte Konzentration}}$; \bar{k} = arithmetischer Durchschnitt von *k*.

Tabelle 3

Vergleich der Ergebnisse der Bestimmung des Strontiums durch Flammen-Emissions-Spektrometrie

Methode	Konzentration des Sr/p.p.m. (Boden)					Konzentration des Sr/p.p.m. (Pflanze)				
	Probennummer									
	6	7	8	9	10	6	7	8	9	10
<i>A</i>	30,8 ± 2,0	30,5 ± 2,0	25,4 ± 1,8	31,6 ± 2,1	55,4 ± 3,5	5,7 ± 0,4	10,1 ± 0,6	3,3 ± 0,2	8,6 ± 0,6	6,5 ± 0,4
<i>B</i>	32,1 ± 2,2	29,7 ± 2,1	28,1 ± 2,1	27,7 ± 2,0	50,6 ± 3,4	6,0 ± 0,4	9,1 ± 0,6	3,3 ± 0,3	8,9 ± 0,6	7,0 ± 0,5
<i>k</i>	0,960	1,027	0,904	1,133	1,095	0,950	1,110	1,000	0,966	0,929
\bar{k}	1,024 ± 0,094					0,991 ± 0,071				

A — Unterdrückung der Interferenzen durch Lanthan;*B* — Unterdrückung der Interferenzen durch Cer unter Verwendung eines Standardzusatzes von Strontium;
$$k = \frac{\text{durch Methode A bestimmte Konzentration}}{\text{durch Methode B bestimmte Konzentration}}$$
 \bar{k} = arithmetischer Durchschnitt von *k*.

Calcium nicht linear (Abb. 7). Beim Studium der Eichkurve des Strontiums (falls das Verhältnis Sr : Al wie in realen Proben erhalten bleibt) ist die Emissionsintensität ohne Cerzusatz nicht meßbar.

Neben dem Matrixeffekt des Aluminiums wurden auch die möglichen Einflüsse der Matrixeffekte von PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- (1 M Lösungen) auf die Emissionsintensität des Calciums bzw. Strontiums in Gegenwart von Cer geprüft. Es wurden keinerlei Interferenzen festgestellt.

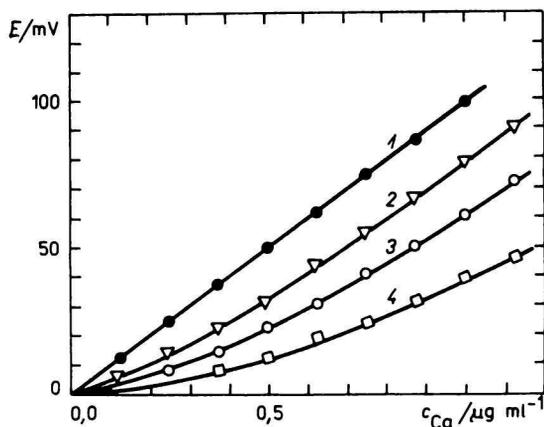


Abb. 7. Eichkurven der Calciumbestimmung in Abwesenheit von Cer ($c = 0 \mu\text{g Ce ml}^{-1}$).
1. $0 \mu\text{g Al ml}^{-1}$; 2. $1 \mu\text{g Al ml}^{-1}$; 3. $2 \mu\text{g Al ml}^{-1}$; 4. $4 \mu\text{g Al ml}^{-1}$.

Auf Grund der gewonnenen Ergebnisse wurden Analysen von Umweltsproben (Boden, Pflanzenmaterial) auch mit der Additionsmethode angefertigt. Es wurde festgestellt, daß die Intensität der Emission linear nach Zusatz von 0,2; 0,4; 0,6 $\mu\text{g Ca ml}^{-1}$ und nach Zusatz von 0,2; 0,4; 0,6 $\mu\text{g Sr ml}^{-1}$ anwächst, was ihre analytische Bestimmung ermöglicht.

Verbindungen des Cer unterdrücken wirksam die Interferenzen, und bei Verwendung der Additionsmethode sind die Analyseergebnisse mit bei Anwesenheit von Lanthan gewonnenen Ergebnissen vergleichbar. Die angeführte Tatsache wird durch Angaben in Tabelle 2 und 3 dokumentiert.

Jede zufällig gewählte Probe wurde dreimal analysiert, aus den Ergebnissen wurden der arithmetische Mittelwert und die Standardabweichung errechnet. Der Gehalt des Calciums und Strontiums im Pflanzenmaterial bezog sich auf eine bei 105°C getrocknete Probe.

Literatur

1. Poluektov, N. S. und Popova, S. B., *Zh. Anal. Khim.* 15, 437 (1960).
2. Yofé, J., Avni, R. und Stiller, M., *Anal. Chim. Acta* 28, 331 (1963).
3. Dinnin, J. I., *Anal. Chem.* 32, 1475 (1960).
4. Čumakov, A., Kalaš, V., Fiala, K. und Studený, K., *Metódy stanovenia mikroelementov v pôde a v rastline.* (Methoden der Bestimmung von Mikroelementen im Boden und in Pflanzen.) Verlag Alfa, Bratislava 1973.
5. Bowen, H. J. M., *Trace Elements in Biochemistry.* Academic Press, London 1966.

Übersetzt von A. Muchová

-