

Badanie wpływu rodzaju układu wprowadzania próbki do plazmy ICP na wybrane parametry związane z granicą wykrywalności

Research on the impact of the type of the system for introduction of samples into ICP plasma on selected parameters associated with the limit of detection

Marek Kozak

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: W artykule opisano badania wpływu rodzaju układu wprowadzania próbki do plazmy ICP na wybrane parametry związane z granicą wykrywalności. W tym celu wybrano kilka układów wprowadzania próbki, które testowano oceniając wytypowane parametry analityczne: granicę wykrywalności (*Limit of Detection* – LOD) oraz dodatkowo równoważne stężenie w tle (BEC, ang. *Background Equivalent Concentration*). Badania przeprowadzono dla 26 pierwiastków, dla których wybrano 48 linii spektralnych. W celu ogólnego porównania zastosowanych układów wprowadzania próbki wykorzystano zsumowane wartości LOD i BEC (wyznaczone dla każdej linii danego pierwiastka oraz dla każdego z układów wprowadzania próbki). Na podstawie otrzymanych wyników do analizy wielopierwiastkowej wytypowano najlepsze układy wprowadzania próbki, dla których uzyskano najniższe sumaryczne wartości LOD i BEC. Sporządzono również wykresy przedstawiające zależność każdego z parametrów LOD i BEC od linii spektralnych wybranych pierwiastków. Analiza wykresów pozwoliła na pogrupowanie wybranych pierwiastków (na podstawie wziętych do pomiarów linii, pod kątem wpływu zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC) na trzy grupy: linie pierwiastków, dla których obserwuje się słaby wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC (do tej grupy należą linie pierwiastków: Be 313,042, Cd 214,438, Cd 226,502, Mg 279,553, Mg 280,270, Mg 258,213, Mn 257,611, Mn 259,373, Sr 407,771 i Sr 421,552); linie pierwiastków, dla których obserwuje się umiarkowany wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC (do tej grupy należą linie pierwiastków: Ag 328,068, As 189,04, As 193,759, Cu 324,754, Cu 327,396, Tl 190,090, V 292,402, V 292,464, V 311,071) oraz linie pierwiastków, dla których obserwuje się największy wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC (do tej grupy należą linie pierwiastków: K 766,491, Na 588,995, Na 589,592, Se 204,050, Sb 217,581, Ca 393,366). Informacje te mogą być pomocne przy doborze układu wprowadzania próbki do spektrometru ICP OES umożliwiającego oznaczanie danego pierwiastka z osiągnięciem jak najmniejszej wartości granicy wykrywalności.

Słowa kluczowe: optyczna spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej, układy wprowadzania próbki, granica wykrywalności, równoważne stężenie w tle.

ABSTRACT: The article describes the research on the impact of the type of system for introduction of samples into ICP plasma on selected parameters associated with the limit of detection. For this purpose, several sample introduction systems were chosen and tested by assessing the selected analytical parameters: Limit of Detection (LOD) and, additionally, Background Equivalent Concentration (BEC). The tests were carried out for 26 elements for which 48 spectral lines were selected. The sum of LOD and BEC values (determined for each line of a given element, for each of the sample introduction systems) were used for general comparison of the applied sample introduction systems. Based on the obtained results, the best sample introduction systems were selected for multi-element analysis, for which the lowest total LOD and BEC values were obtained. Graphs were also prepared showing the dependence of each of the LOD and BEC parameters on the spectral lines of selected elements. The analysis of the graphs allowed for grouping selected elements, based on the lines provided for measurements, in terms of the impact of the applied sample introduction system on LOD and BEC parameters, into three groups: element lines for which the weak influence of the used sample introduction system on LOD and BEC parameters is observed. This group includes the following element lines: Be 313.042, Cd 214.438, Cd 226.502, Mg 279.553, Mg 280.270, Mg 258.213, Mn 257.611, Mn 259.373, Sr 407.771 and Sr 421.552, element lines for which a moderate effects of the applied sample introduction system on LOD and BEC parameters are observed. This group includes the following element lines: Ag 328.068, As 189.04, As 193.759, Cu 324.754, Cu 327.396, Tl 190.090, V 292.402, V 292.464, V 311.071 and element lines for which the largest impact of the applied sample introduction system on LOD and BEC parameters is observed, this group includes the following element lines: K 766.491, Na 588.995, Na 589.592, Se 204.050, Sb 217.581, Ca 393.366. This information can be helpful

Autor do korespondencji: M. Kozak, e-mail: marek.kozak@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 02.03.2020 r. Zatwierdzono do druku: 31.07.2020 r.

when selecting the system for introduction of samples into the ICP OES spectrometer enabling the determination of a given element with the lowest detection limit.

Key words: optical emission spectrometry of inductively coupled plasma, sample introduction systems, detection limit, background equivalent concentration.

Wprowadzenie

W optycznej spektrometrii emisyjnej plazmy indukcyjnie sprzężonej (ICP OES) próbki wprowadza się do układu detekcyjnego najczęściej w formie ciekłej. Ta postać próbki jest szczególnie korzystna ze względu na jednorodność oraz łatwość wykonywania dodatkowych operacji zmieniających jej skład ilościowy i jakościowy. Na etapie przygotowania próbek do analizy przeprowadza się najczęściej czynności związane z zakwaszaniem, rozcieńczaniem czy wprowadzaniem substancji specjalnych (buforów, modyfikatorów). Ponadto, ta postać próbki jest bardzo korzystna ze względu na łatwość przeprowadzenia kalibracji. Zastosowanie metody dodatków wzorca czy metody wzorca wewnętrznego nie stanowi większego problemu.

Układ wprowadzania próbek ciekłych do spektrometru ICP składa się z: palnika plazmowego, rozpylacza (nebulizera) oraz komory mgielnej, która w niektórych rozwiązaniach nie występuje (rozpylacze bezpośrednie) lub może być zastąpiona systemem desolwatacji. Próbka w postaci ciekłej przekształcana jest w układzie w aerosol i w takiej formie transportowana jest do plazmy ICP. Proces wytwarzania aerozolu w spektrometrze odbywa się z za pomocą rozpylacza, a do jego wytworzenia wykorzystuje się najczęściej strumień gazu nośnego (rozpylacze pneumatyczne) lub rzadziej ultradźwięki (rozpylacze ultradźwiękowe), (Fassel i Bear, 1986). W spektrometrach ICP najbardziej rozpowszechnione są rozpylacze pneumatyczne, które można podzielić w zależności od sposobu, w jaki dostarczany jest gaz nośny oraz próbka. Rozróżniamy cztery podstawowe typy rozpylaczy pneumatycznych:

- 1) koncentryczne (ang. *concentric nebulizers*);
- 2) krzyżowe (ang. *cross-flow nebulizers*);
- 3) typu Babingtona (ang. *Babington nebulizers*);
- 4) o równoległym przepływie cieczy i gazu nośnego (ang. *parallel path flow nebulizers*), (Sharp, 1988a; Sharp i O'Connor, 2007).

Aerosol bezpośrednio wytworzony przez rozpylacz jest określany jako pierwotny (ang. *primary aerosol*) i charakteryzuje się dużą niejednorodnością. Taki aerosol trafia bezpośrednio do plazmy w przypadku zastosowania rozpylaczy bezpośrednich (rozpylacze koncentryczne), które umieszcza się w korpusie palnika. W przypadku sprzężenia z komorą mgielną krople cieczy tworzące aerosol, mogą zmniejszać swoją wielkość poprzez: rozbijanie w strumieniu gazu nośnego, kontakt z przeszkodami lub z powierzchnią komory mgielnej

oraz odparowanie rozpuszczalnika. Może również zachodzić zjawisko zwiększania ich rozmiaru poprzez łączenie kropeł. Aerosol tego rodzaju nosi nazwę wtórnego (ang. *secondary aerosol*), a trafiający do plazmy określany jest jako trzeciorzędowy (ang. *tertiary aerosol*). Ważnym parametrem charakteryzującym rozpylacz lub układ: rozpylacz – komora mgielna jest wydajność rozpylania określana jako stosunek ilości analitu wprowadzonego do plazmy do ilości analitu pobranego przez układ (Borkowska-Burnecka et al., 2010a).

Rozpylacze koncentryczne

Rozpylacze koncentryczne stosowane w technice ICP najczęściej wykonane są ze szkła borokrzemowego lub kwarcowego. Przekrój dyszy rozpylacza jest współosiowym położeniem dwóch kanałów – wewnętrznego (o przekroju koła o średnicy 0,1–0,3 mm), którym transportowana jest próbka oraz zewnętrznego (o przekroju pierścienia), którym podawany jest gaz nośny. Zdjęcie rozpylacza koncentrycznego typu Meinharda pokazano na rysunku 1.



Rys. 1. Rozpylacz koncentryczny Meinharda

Fig. 1. Meinhard concentric nebulizer

Rozpylacze typu Meinharda charakteryzują się dobrą stabilnością w czasie wytwarzania aerozolu oraz wydajnością rozpylania rzędu 2–4%, która rośnie wraz ze wzrostem szybkości gazu rozpylającego. Jednakże, mała średnica rurki (którą płynie próbka) wprowadza pewne ograniczenie w analizie stężonych roztworów soli, ze względu na możliwość utraty drożności rurki, co w konsekwencji prowadzi do zmian sygnału analitycznego.

Rozpylacze krzyżowe

Charakterystyczną cechą rozpylacza krzyżowego (pokazanego na rysunku 2) jest wzajemne ułożenie kapilary dostarczającej próbkę oraz kapilary podającej gaz rozpylający. Obie te kapilary umieszczone są pod kątem prostym wzajemnie do siebie, w obudowie z tworzywa sztucznego o dużej odporności chemicznej. Do konstrukcji rozpylaczy wykorzystuje się najczęściej tworzywa sztuczne PEEK, PFA oraz PTFE.



Rys. 2. Rozpylacz krzyżowy, widok z boku i przodu

Fig. 2. Cross-Flow nebulizer, side and front view

Podstawowymi zaletami rozpylaczy krzyżowych jest ich stabilna praca, generalnie lepsza odporność chemiczna w porównaniu do szklanych rozpylaczy koncentrycznych oraz możliwość analizy stężonych roztworów soli. Rozpylacze krzyżowe wytwarzają aerozol stabilnie. Wadą tych rozpylaczy jest jednakże mniejsza wydajność rozpylania (w stosunku do rozpylacza koncentrycznego) ze względu na większy średni rozmiar wytwarzanych drobin.

Rozpylacze typu Babingtona

Obecnie w technice ICP wykorzystuje się modyfikacje opatentowanego w końcu lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku rozpylacza Babingtona. Najbardziej rozpowszechniony jest rozpylacz typu V-groove (rowkowy) oraz jego wersja Modified-Lichte z dodatkową przeszkodą u wylotu rurki transportującej próbkę, w postaci haczykowatego wypustka odpowiedzialnego za dodatkowe frakcjonowanie aerozolu w celu zwiększenia wydajności rozpylania. Rozpylacze V-groove stosuje się do roztworów stężonych oraz zawiesin. Ich wydajność jest 2–3-krotnie mniejsza niż rozpylaczy typu koncentrycznego. Rozpylacz Modified-Lichte przedstawiono na rysunku 3.

W rozpylaczu typu rowkowego ciecz transportowana jest kanałem o stosunkowo dużej średnicy 0,7–1 mm (Borkowska-Burnecka et al., 2010a) do nacięcia w kształcie litery V. Gaz wypływa z małego otworu tworząc strumień o osi skierowanej prostopadle do rowka, którym płynie ciecz. Ciecz wypływa do



Rys. 3. Rozpylacz Modified-Lichte

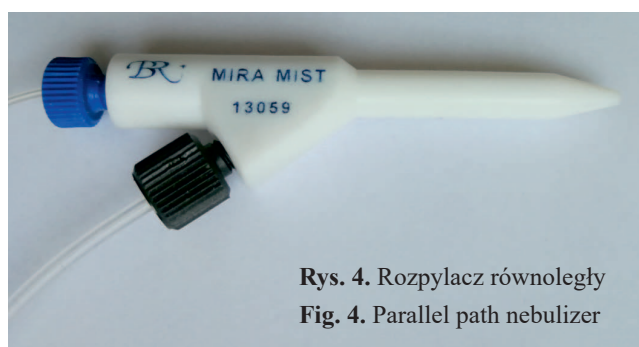
Fig. 3. Modified-Lichte nebulizer

nacięcia w kształcie litery V i łączy się ze strumieniem gazu wytwarzając aerozol. Taka konstrukcja rozpylacza rowkowego zapobiega jego zatykaniu pozwalając na prowadzenie pomiarów dla roztworów o dużym stężeniu soli i powoduje, że może być on z powodzeniem stosowany do zawiesin.

Do rozpylaczy typu Babingtona należą również konstrukcje wykorzystujące porowaty spiek (fryt), na którego powierzchni rozpraszana jest ciecz. Gaz nośny pod wysokim ciśnieniem przechodzi przez pory spieku i rozprasza rozpraszającą ciecz tworząc aerozol. Rozpylacze frytowe charakteryzują się wysoką wydajnością rozpylania (do kilkudziesięciu procent), małym zużyciem roztworów. Niekorzystny jest jednakże bardzo długi czas wymywania pozostałości po rozpylonym roztworze (tzw. efekt pamięci).

Rozpylacze równoległe

W rozpylaczach typu równoległego (Burgenera) wyloty strumieni gazu nośnego i cieczy znajdują się odpowiednio blisko siebie, jednak nie następuje ich bezpośrednie mieszanie. Taka konstrukcja pozwala na wytworzenie drobnego aerozolu o w miarę jednorodnej średnicy kropelek. Rozpylacze Burgenera w pewnym sensie można traktować jako hybrydę rozpylacza krzyżowego i Babingtona. Najczęściej wykonane są z tworzyw sztucznych o wysokiej odporności chemicznej



Rys. 4. Rozpylacz równoległy

Fig. 4. Parallel path nebulizer

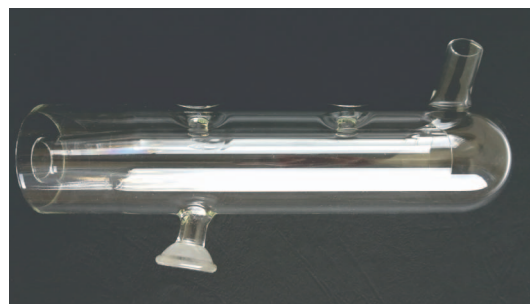
PTFE, PEEK lub PFA i w związku z tym mogą być stosowane do pracy z roztworami zawierającymi fluorowodór. Średnica wylotu przewodu dostarczającego ciecz zawiera się najczęściej w granicach od 0,2 mm do 0,8 mm. W związku z tym rozpylacze te mogą być stosowane do roztworów soli o większym stężeniu oraz dla zawiesin (Wang i Yang, 2014). Na rysunku 4 przedstawiono rozpylacz równoległy.

Komory mgielne

Najczęściej stosowanym rozwiązaniem do wprowadzania próbki do palnika plazmowego jest połączenie rozpylacza z komorą mgielną. Podstawowym zadaniem komory mgielnej jest selekcja drobin cieczy transportowanych do plazmy tak, aby duże krople oddzielić od pozostałych i uzyskać w miarę jednorodny aerosol, o średnicy drobin cieczy mniejszej niż 10 μm (Sharp, 1988b; Borkowska-Burnecka et al., 2010a). Ponadto, komora mgielna ma za zadanie ograniczyć lub całkowicie skompensować pulsacyjny charakter pracy pompy perystaltycznej, która wymusza przepływ cieczy do rozpylacza.

W układach wprowadzania próbek do plazmy ICP można wyróżnić trzy podstawowe rodzaje komór mgielnych, które łączą się z rozpylaczami pneumatycznymi. Są to komory: pojedyncza, podwójna typu Scotta oraz cyklonowa. Wszystkie te trzy rozwiązania mogą występować w różnych modyfikacjach. Komora pojedyncza (ang. *single-pass chamber*) łączona jest najczęściej z rozpylaczami wytwarzającymi aerosol stosunkowo jednorodny o małym rozmiarze kroplel (np. koncentrycznym czy równoległym). W komorze tej, u wylotu dyszy rozpylacza, opcjonalnie może być umieszczona przeszkoda (w postaci kuli), która ma za zadanie spowodować dodatkowe frakcjonowanie aerosolu. Komora Scotta (ang. *double-pass chamber*) składa się z dwóch koncentrycznych rurek (rys. 5) i taka konstrukcja zapewnia wydzielenie najdrobniejszego aerosolu. W cyklonowej komorze mgielnej wytworzony przez rozpylacz aerosol wprawiony jest w ruch wirowy i w wyniku działania siły odśrodkowej krople o największych rozmiarach wypychane są w kierunku ścianek komory mgielnej. W wyniku tego następuje odseparowanie największych kroplel cieczy. Komory cyklonowe wstępują w dwóch wariantach, z przegrodą w formie rurki i bez niej. Ten element komory stanowi formę dodatkowego separatora kroplel cieczy.

Komory mgielne wykonuje się ze szkła borokrzemowego, kwarcowego lub z tworzyw sztucznych o wysokiej odporności chemicznej, najczęściej z PTFE lub PFA. Podstawowym kryterium, jakim należy się kierować przy doborze materiału komory mgielnej jest odporność na stosowane rozpuszczalniki, kwasy, składniki próbki oraz zwilżalność powierzchni. Komory mgielne o bardzo gładkiej powierzchni wewnętrznej



Rys. 5. Komora mgielna Scotta

Fig. 5. Scott spray chamber

sprzyjają tworzeniu się dużych kroplel na powierzchni, które stanowią przeszkodę dla poruszającego się drobnego aerosolu, w konsekwencji zmniejszają liczbę małych kroplel, co wpływa na zaburzenie odtwarzalności ilości aerosolu docierającego do plazmy. W celu zapobiegnięcia negatywnemu wpływowi bardzo gładkich powierzchni (w przypadku komór mgielnych wykonanych ze szkła borokrzemowego lub kwarcowego) przeprowadza się trawienia powierzchni 0,5% kwasem fluorowodorowym. Można również zastosować wzbogacenie próbek i roztworów wzorcowych stosowanych do kalibracji o surfaktant (np. Triton X) zapobiegając powstawaniu kroplel na ściankach komory mgielnej.

Analiza próbek lotnych rozpuszczalników wymaga pewnej modyfikacji układu wprowadzania próbki do plazmy. W przypadku roztworów wodnych ilość próbki docierającej do plazmy stanowi około 2% pobieranej przez układ. Ilość ta, w przypadku wprowadzania rozpuszczalników o wysokiej lotności, zwiększa się nawet 50-krotnie. W takich warunkach następuje zgaszenie plazmy. Rozpuszczalniki o mniejszej lotności destabilizują plazmę. Przepływ gazu zwiększa się o gaz powstały z odparowania rozpuszczalnika. W takim przypadku może dojść do zdmuchnięcia plazmy. Aby ograniczyć wpływ parowania rozpuszczalnika na stabilność plazmy stosuje się schładzanie komory mgielnej. Obniżenie temperatury rozpuszczalnika w komorze mgielnej przeprowadza się poprzez zastosowanie chłodzenia z wykorzystaniem ogniwa Peltiera lub komory mgielnej z zewnętrznym „płaszczem”, który stanowi otaczająca ją dodatkowa ściana. Pomiędzy dwie ściany komory mgielnej wprowadzany jest z termostatu czynnik chłodzący, aby zapewnić zadaną temperaturę i utrzymywać ją na stałym poziomie podczas pomiarów.

Palnik

Palniki stosowane obecnie w technice ICP zbudowane są z trzech koncentrycznych rurek wykonanych ze szkła kwarcowego lub materiałów ceramicznych. Gaz chłodzący (ang. *coolant*), argon, płynie rurką zewnętrzną o średnicy około

20 mm z natężeniem przepływu od 11 do 16 L/min. Rurką środkową, o średnicy około 15 mm, płynie gaz pomocniczy (ang. *auxiliary*) lub środkowy (ang. *intermediate*) z natężeniem przepływu od 0,2 do 1,5 L/min. Przepływ gazu pomocniczego dobiera się odpowiednio do rodzaju wykonywanych analiz, jego dopuszczalna zmienność jest określona przez producenta spektrometru. Wewnętrzna rurka (dozownik), o średnicy od 1,0 do 3,0 mm, transportowana jest w gazie nośnym próbki w postaci aerozolu. Przepływ gazu nośnego zależy od zastosowanego rozpylacza i z reguły nie przekracza 1,5 L/min. Dozownik może być wykonany ze szkła kwarcowego lub z tlenku glinu oraz jego odmian w postaci korundu lub szafiru (Borkowska-Burnecka et al, 2010b). Palniki plazmowe produkowane są w trzech wersjach różniących się możliwością demontażu. Wersja nierozbieralna – całość palnika wykonana jest ze szkła kwarcowego. Częściowo rozbieralne palniki (ang. *semi demountable torch*) najczęściej skonstruowane są w ten sposób, że rurkę środkową (dozownik) można oddzielić od reszty palnika. W palnikach rozbieralnych całkowicie – wszystkie trzy koncentryczne rurki stanowią rozłączne części palnika, które można wymienić dopasowując do matrycy próbki tak, aby materiał, z którego wykonane są poszczególne części był odporny na jej oddziaływanie. I tak w przypadku prowadzenia oznaczeń w środowisku kwasu fluorowodorowego, rurka dozownika nie powinna być wykonana ze szkła kwarcowego. Ponadto, w przypadku pracy z rozpuszczalnikami lotnymi, dla zmniejszenia niestabilności plazmy, stosuje dozowniki o małej średnicy od 1,0 do 1,2 mm. Dozowniki o dużej średnicy tj. 2,5–3,0 mm, stosowane są w oznaczeniach prowadzonych dla roztworów o dużym stężeniu soli. Najczęściej wykorzystuje się je wraz z systemem nawilżania argonu mającym za zadanie ograniczyć wydzielanie się osadu na wtryskiwaczu palnika oraz w rozpylaczu.

Aparatura i odczynniki

Pomiary wykonano z wykorzystaniem równoczesnego spektrometru ICP–OES SPECTRO ARCOS SOP (SPECTRO Analytical Instruments, Kleve, Niemcy) z boczną obserwacją plazmy. Spektrometr ARCOS SOP posiada układ optyczny typu Paschen–Runge z 32 detektorami liniowymi CCD (ang. *Charge Coupled Device*) umieszczonymi na okręgu Rowlanda. Spektrometr rejestruje widmo w zakresie długości fali od 130 nm do 770 nm. W badaniach wykorzystano wielopierwiastkowy roztwór podstawowy Common & Transition zawierający: Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, Ti, V i Zn w stężeniu 100 mg/L oraz Ca, K, Mg i Zn w stężeniu 1000 mg/L, w 5% HNO₃ i 0,2% HF (VHG Labs, LGC Standards, USA).

Badania układów wprowadzania próbki do plazmy

Opisane wcześniej podstawowe elementy układu wprowadzania próbek do plazmy ICP, stanowiące połączenie rozpylacza pneumatycznego z komorą mgielną, mogą występować w różnych konfiguracjach, zależnych od zastosowanych rozwiązań. Celem badań było sprawdzenie czy różne połączenia obu tych elementów mogą wpływać na jakość wyników analitycznych. W tym celu zestawiono kilka układów, które testowano oceniając wytypowane parametry analityczne (granice wykrywalności (*Limit of Detection* – LOD) oraz równoważne stężenie w tle (*Background Equivalent Concentration* – BEC). Do badań wybrano następujące elementy układu:

- rozpylacze:
 - krzyżowy (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Niemcy);
 - równoległy teflonowy Mira Mist (Burgener Research Inc., Kanada);
 - koncentryczny SeaSpray (Glass Expansion, Australia);
- komory mgielne:
 - Scotta duża, poj. 178 mL (SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Niemcy);
 - Scotta mała, poj. 102 mL (Precision Glassblowing, USA);
 - Cyklonowa Tracey (Glass Expansion, Australia);
- palnik rozbieralny D–Torch (Glass Expansion, Australia) z dozownikami:
 - 1,8 mm (średnica otworu), ceramiczny z tlenku glinu;
 - 2,0 mm (średnica otworu), ze szkła kwarcowego.

Badania przeprowadzono według schematu łączenia różnych komór mgielnych z różnymi rozpylaczami, które w możliwych kombinacjach połączono z palnikiem z zamontowanym dozownikiem o średnicy wewnętrznej 1,8 mm. Ten rozmiar dozownika stanowi standardowe rozwiązanie, dla posiadanego spektrometru, w przypadku analizy próbek wodnych i organicznych o małej lotności. Dalsze prace ukierunkowane były na zbadanie możliwości polepszenia czułości przy zastosowaniu niestandardowego rozwiązania dozownika o średnicy wewnętrznej większej o 0,2 mm i równej 2,0 mm.

Wszystkie doświadczenia przeprowadzono stosując roztwory wzorcowe zawierające 26 pierwiastków, z których większość znajdowała się w stężeniach: 0,05, 0,10, 0,20, 0,30, 0,40 i 0,50 mg/L, natomiast Ca, K, Mg i Zn w stężeniach 10-krotnie większych. Wzorce sporządzono na bazie roztworu podstawowego Common & Transition. Zawierały one 1% kwasu azotowego (V), który wprowadzono dla zapewnienia odpowiedniej trwałości roztworów.

Do badań wybrano 48 linii spektralnych dla 26 pierwiastków występujących w roztworach wzorcowych. Przyjęto, że dla ogólnej charakterystyki danego układu wprowadzania próbki

zastosowane zostaną dwa parametry: granica wykrywalności (LOD) oraz równoważne stężenie w tle (BEC). Wartości parametru LOD otrzymane dla różnych linii spektralnych sumowano dla każdego układu wprowadzania próbki. W ten sam sposób wyznaczano sumy parametru BEC.

Wybrane parametry charakteryzujące układy wprowadzania próbek

W celu określenia przydatności danego układu wprowadzania próbki wytypowano dwa parametry:

- LOD – granicę wykrywalności;
- BEC – równoważne stężenie w tle.

Oba te parametry obliczane były przez oprogramowanie dostarczone ze spektrometrem ICP OES Spectro SOP. Granica wykrywalności LOD definiowana jest jako najmniejsza ilość (najmniejsze stężenie) substancji (pierwiastka, jonu, związku) możliwe do wykrycia za pomocą danej metody analitycznej z zadaniem prawdopodobieństwem. LOD obliczane było na podstawie odchylenia standardowego SD zbioru sygnałów zarejestrowanych dla próbki ślepej, kąta nachylenia krzywej kalibracyjnej a i wyrazu wolnego b ze wzoru (1):

$$\text{LOD} = \frac{b + 3 \cdot \text{SD}}{a} \quad (1)$$

Równoważne stężenie w tle BEC to wartość stężenia analitu wymagana do wytworzenia sygnału analitycznego o takim samym natężeniu jak sygnał tła. Parametr ten oblicza się na podstawie wzoru (2):

$$\text{BEC} = \frac{S_{\text{tło}}}{S_{\text{analit}} - S_{\text{tło}}} \cdot C_{\text{analit}} \quad (2)$$

w którym:

$S_{\text{tło}}$ – oznacza sygnał tła,

S_{analit} – sygnał analitu,

C_{analit} – stężenie analitu.

Należy zauważyć, że parametr BEC nie jest granicą wykrywalności. Im mniejsza jest wartość BEC tym bardziej czuła jest linia spektralna i tym łatwiej jest odróżnić linie spektralną o małym natężeniu od tła. Tak więc, korzystne jest, gdy jak najmniejsze stężenie analitu wytwarza sygnał na poziomie tła. Zwiększenie czułości pomiarów w warunkach, gdy ślepa próbka nie jest zanieczyszczona analitem prowadzi do obniżenia granicy wykrywalności LOD oraz parametru BEC. Jeżeli jednak w próbce ślepej występuje analit lub obserwuje się interferencje, to w takim przypadku zwiększenie czułości pomiarowej nie prowadzi do polepszenia parametrów LOD i BEC. Wzrost sygnału analitu w wyniku zwiększenia czułości prowadzi równocześnie do proporcjonalnego zwiększenia sygnału analitu

w ślepej próbce lub efektu interferencyjnego i w konsekwencji nie obserwuje się znaczących zmian w obu parametrach.

Badania układów wprowadzania próbek dla dozownika o średnicy 1,8 mm

Badania układów wprowadzania próbek do plazmy bazowały na odpowiednim zestawieniu, w różnych konfiguracjach komór mgielnych i rozpylaczy łączonych z palnikiem plazmowym z dozownikiem o średnicy wewnętrznej 1,8 mm. Rozpylacz krzyżowy połączono tylko z dużą komorą mgielną Scotta, bo takie połączenie było jedynie możliwe ze względów konstrukcyjnych. Dla każdego z układów rejestrowano dla roztworów wzorcowych sygnały analityczne, na podstawie których wykreślano krzywe kalibracyjne dla pierwiastków obecnych w roztworach wzorcowych. Badania wykonywano w warunkach aparaturowych zestawionych w tabeli 1, które odpowiadają najbardziej optymalnym warunkom prowadzenia oznaczeń ustalonych na podstawie zaleceń producenta spektrometru.

Tabela 1. Warunki pracy spektrometru ICP OES zastosowane do wyznaczania parametrów LOD i BEC

Table 1. Operating conditions of the ICP OES spectrometer used to determine the LOD and BEC parameters

Spektrometr ICP-OES Spectro ARCOS SOP	
Moc generatora	1400 W
Przepływ gazu chłodzącego	12,5 L/min
Przepływ gazu pomocniczego	0,8 L/min
Przepływ gazu przez rozpylacz	1,0 L/min
Prędkość podawania próbki	2,4 mL/min

Dla każdego z układów wprowadzania próbki wyznaczono – dla każdej linii danego pierwiastka – wartości parametrów LOD i BEC. Wartości te następnie zsumowano w celu uzyskania parametru umożliwiającego ogólne porównanie badanych układów. Wartości te zebrano w tabeli 2.

Pod względem oceny parametru LOD najniższe wartości sumy otrzymano dla rozpylacza równoległego Mira Mist połączonego z komorami mgielnymi Scotta o pojemności 102 mL i 178 mL. Natomiast najwyższą wartość sumy uzyskano dla połączenia komory mgielnej Scotta (poj. 102 mL) z rozpylaczem koncentrycznym SeaSprey. Dla parametru BEC najmniejszą wartość uzyskano dla połączenia rozpylacza Mira Mist oraz cyklonowej komory mgielnej Tracey. Podobnie jak dla parametru LOD – największą wartość parametru BEC otrzymano dla połączenia komory mgielnej Scotta (poj. 102 mL) z rozpylaczem koncentrycznym SeaSprey. Można wnioskować, że w przypadku analizy wielopierwiastkowej, generalnie pod kątem uzyskania jak najmniejszych wartości LOD, korzystne

Tabela 2. Wartości sum parametrów LOD i BEC otrzymane dla różnych układów wprowadzania próbki z palnikiem plazmowym z wtryskiwaczem o średnicy 1,8 mm; Scott – komora mgielna o pojemności 178 mL, Scottx – komora mgielna o pojemności 102 mL

Table 2. Values of sums of LOD and BEC parameters obtained for various sample introduction systems with a plasma torch with an injector with a internal diameter of 1.8 mm; Scott – 178 mL spray chamber, Scottx – 102 mL spray chamber

Układ	CrossFlow – Scott	MiraMist – Scott	MiraMist – Scottx	MiraMist – Tracey	SeaSpray – Scottx	SeaSpray – Tracey
Suma LOD [mg/L]	0,251	0,221	0,136	0,282	0,357	0,296
Suma BEC [mg/L]	7,049	7,016	6,615	2,410	17,508	8,554

jest zastosowanie połączenia rozpylacza równoległego Mira Mist z komorą Scotta o pojemności 102 mL.

Badania układów wprowadzania próbek dla dozownika o średnicy 2,0 mm

Palnik rozbierny, który stosowano w badaniach posiada możliwość montażu dozowników o różnych średnicach. Do prac badawczych wybrano dozownik o średnicy większej o 0,2 mm od stosowanego standardowo w posiadanym urządzeniu. Badania przeprowadzono z zastosowaniem układu Mira Mist Scott (poj. 102 mL), dla którego uzyskano najmniejszą sumę dla parametru LOD dla dozownika o średnicy 1,8 mm. Jako wyjściowe warunki badań, ustawienia mocy generatora i przepływy gazu do spektrometru, przyjęto wartości przedstawione w tabeli 1. Podstawowym parametrem, który zmieniano w doświadczeniach był przepływ gazu pomocniczego – w zakresie od 0,6 do 1,4 mL/min. Ponadto, w jednym doświadczeniu zastosowano parametry pracy spektrometru przy zwiększeniu mocy generatora o 50 W, dla którego pozostałe parametry – przepływy argonu dobrano optymalnie w innych pracach. Wyniki badań w postaci sum wartości parametrów LOD i BEC zebrano w tabeli 3.

Na podstawie zebranych wyników można stwierdzić, że zastosowanie dozownika o średnicy wewnętrznej 2,0 mm nie

proceeds to a decrease in LOD and BEC values in relation to the system with a nozzle of 1.8 mm diameter. The lowest LOD value was obtained for conditions with an increased generator power of 1450 W. Under these conditions, the highest BEC value was obtained. An increase in BEC value along with an increase in generator power results from the fact that as the power increases, the plasma temperature and thus the signal also increases.

Analiza wykresów zależności wartości parametrów LOD i BEC od linii spektralnych

Na podstawie zebranych wartości parametrów LOD i BEC przygotowano wykresy przedstawiające te parametry w zależności od linii spektralnych wybranych pierwiastków. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono odpowiednie zależności otrzymane dla dozownika o średnicy wewnętrznej 1,8 mm, natomiast na rysunkach 8 i 9 dla dozownika o średnicy wewnętrznej 2,0 mm.

Analiza otrzymanych danych pozwoliła podzielić pierwiastki, a konkretnie linie wzięte do pomiarów na trzy grupy:

- linie pierwiastków, dla których obserwuje się słaby wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC. Do tej grupy należą linie pierwiastków: Be 313,042, Cd 214,438, Cd 226,502, Mg 279,553,

Tabela 3. Wartości sum parametrów LOD i BEC otrzymane dla różnych układów wprowadzania próbki z palnikiem plazmowym z dozownikiem o średnicy 2,0 mm; Scott – komora mgielna o pojemności 178 mL, Scottx – komora mgielna o pojemności 102 mL

Table 3. The values of the sum of LOD and BEC parameters obtained for various sample introduction systems with a plasma torch with a dispenser internal diameter of 2.0 mm; Scott – 178 mL spray chamber, Scottx – 102 mL spray chamber

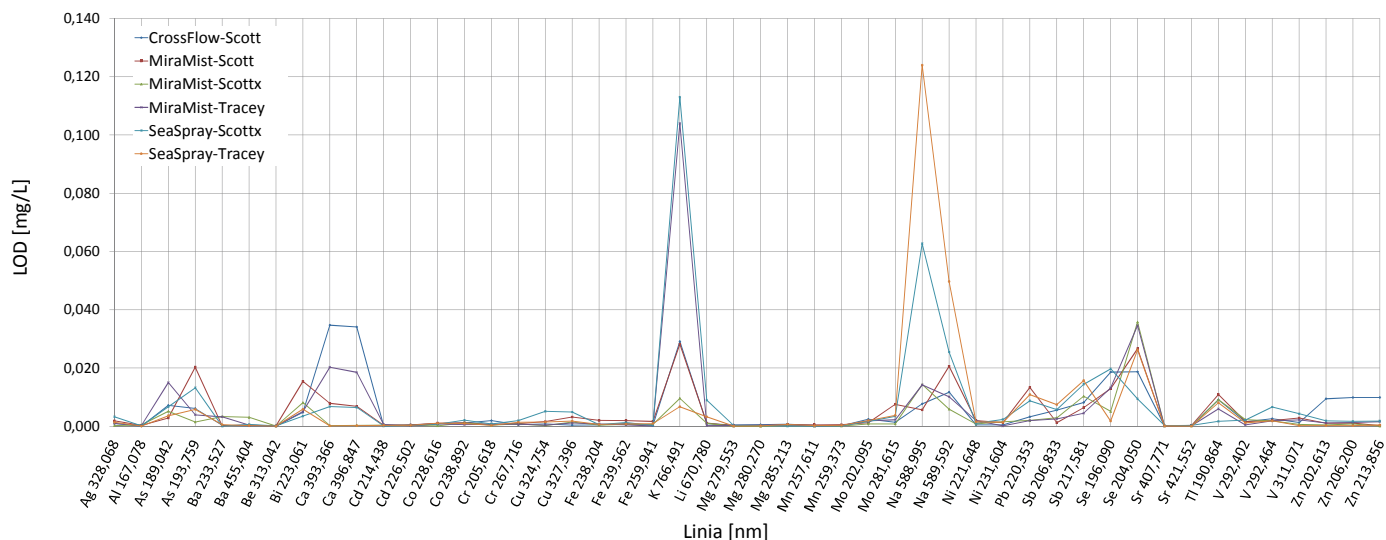
Dozownik [mm]	1,8		2,0					
	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx	MiraMist – Scottx
Moc generatora [W]	1400	1400	1450	1400	1400	1400	1400	1400
Gaz chłodzący [mL/min]	12,5	12,5	13,0	12,5	12,5	12,5	12,5	12,5
Gaz pomocniczy [mL/min]	0,80	0,80	0,80	0,70	0,60	0,80	1,00	1,40
Rozpylacz [mL/min]	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Suma LOD [mg/L]	0,136	0,251	0,169	0,270	0,268	0,225	0,197	0,216
Suma BEC [mg/L]	6,615	9,406	10,438	8,587	8,098	8,873	8,254	8,258

Mg 280,270, Mg 258,213, Mn 257,611, Mn 259,373, Sr 407,771 i Sr 421,552;

- linie pierwiastków, dla których obserwuje się umiarkowany wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC. Do tej grupy należą linie pierwiastków: Ag 328,068, As 189,04, As 193,759, Cu 324,754, Cu 327,396, Tl 190,090, V 292,402, V 292,464, V 311,071;
- linie pierwiastków, dla których obserwuje się największy

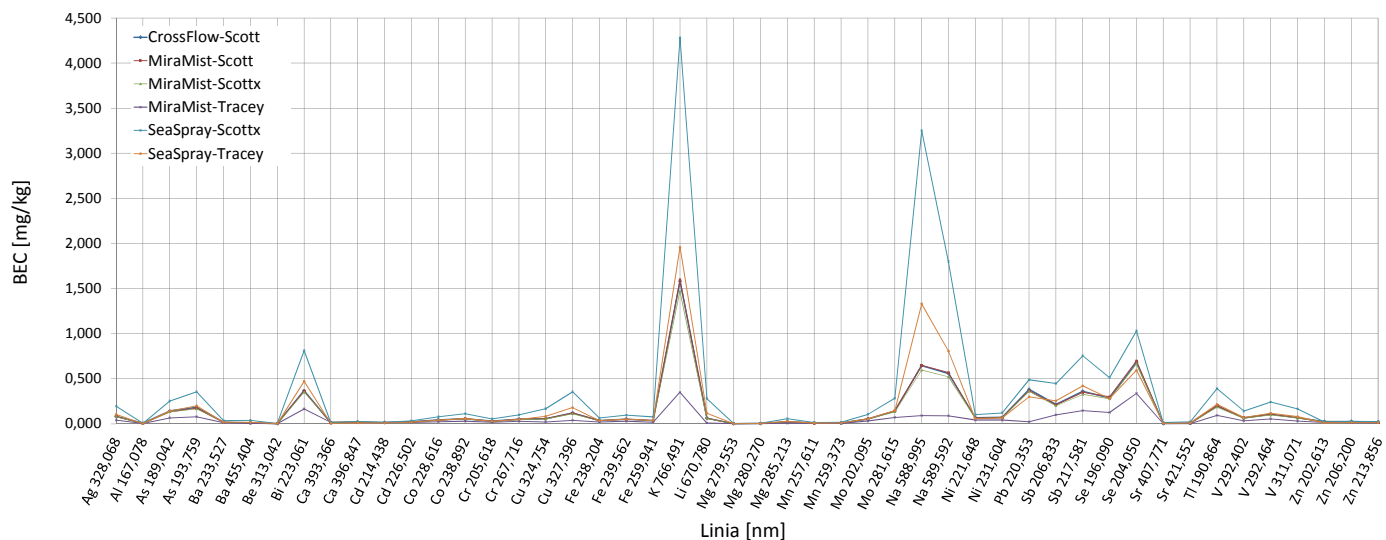
wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC. Do tej grupy należą linie pierwiastków: K 766,491, Na 588,995, Na 589,592, Se 204,050, Sb 217,581, Ca 393,366.

Informacje te mogą być pomocne przy doborze układu wprowadzania próbki do spektrometru ICP OES do analizy pierwiastków występujących w próbkach w śladowych ilościach.



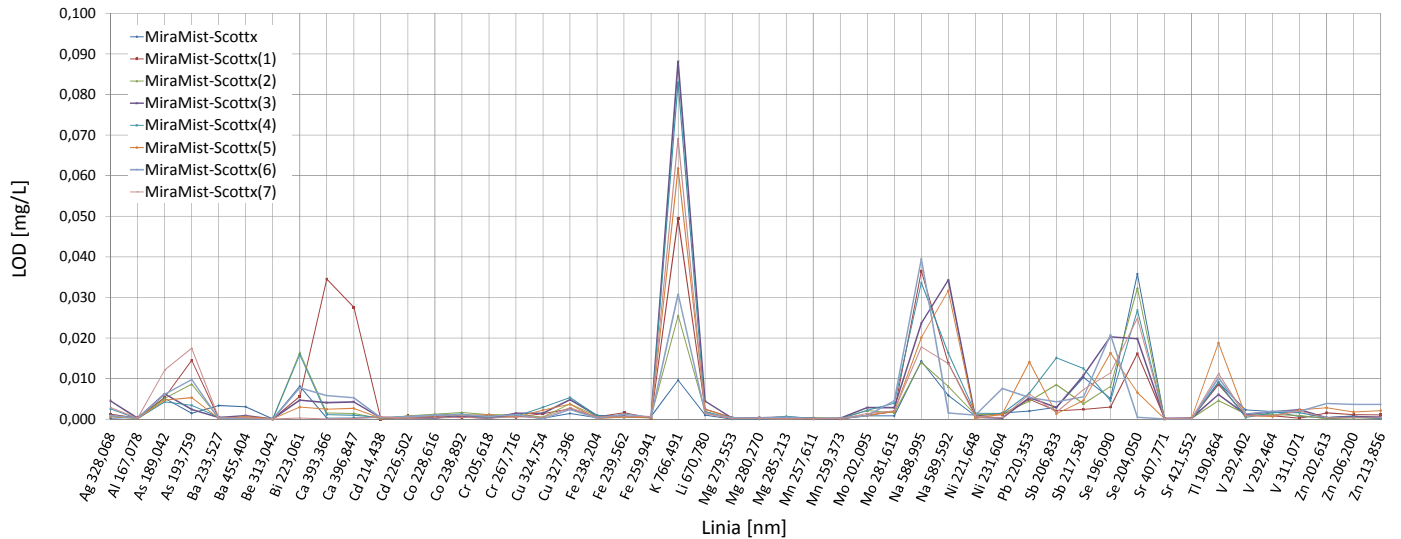
Rys 6. Zależność wartości parametru LOD od linii spektralnych pierwiastków dla różnych układów wprowadzania próbki bazujących na wykorzystaniu palnika z dozownikiem 1,8 mm

Fig. 6. Plot of LOD parameter values against the spectral element lines for various sample introduction systems based on the use of a torch with 1.8 mm injector tube



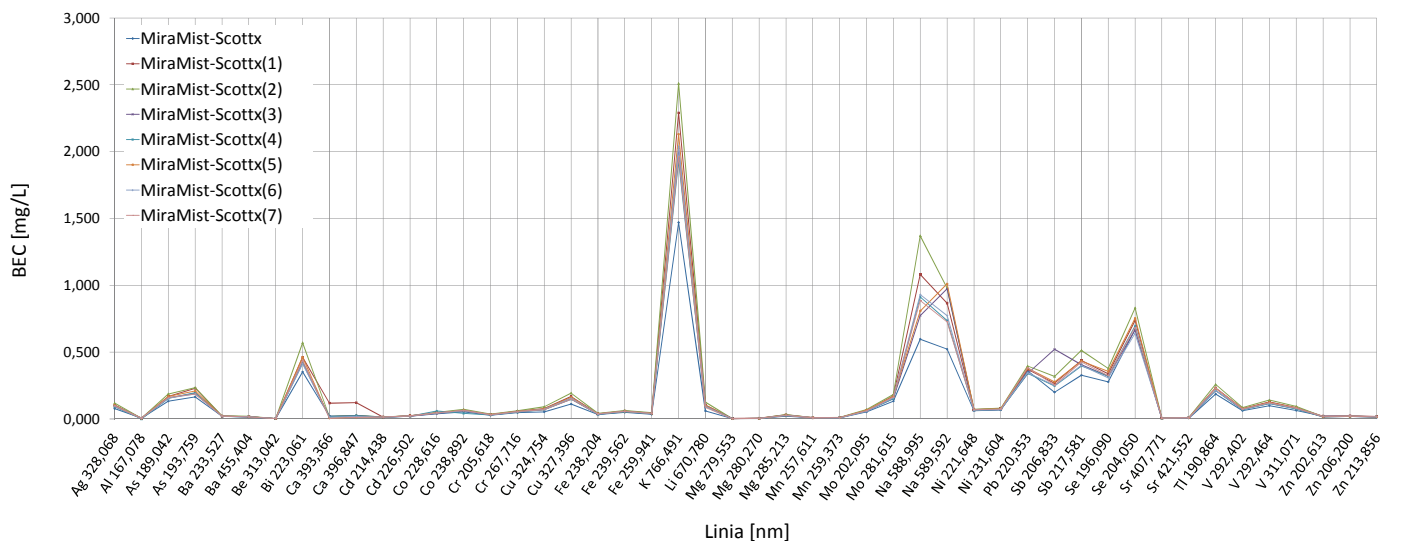
Rys. 7. Zależność wartości parametru BEC od linii spektralnych pierwiastków dla różnych układów wprowadzania próbki bazujących na wykorzystaniu palnika z dozownikiem 1,8 mm

Fig. 7. Plot of BEC parameter values against the spectral element lines for various sample introduction systems based on the use of a torch with 1.8 mm injector tube



Rys. 8. Zależność wartości parametru LOD od linii spektralnych pierwiastków dla dwóch konfiguracji układu Mira Mist – Scottx z palnikiem z dozownikiem 1,8 mm lub 2,0 mm. Układy: MiraMist –Scott, dozownik 1,8 mm, warunki pracy jak w tabeli 1; MiraMist –cott(1) – (7), dozownik 2,0 mm, warunki pracy jak w tabeli 1 ze zmianami: (2) moc generatora 1450 W, gaz chłodzący 13,0 mL/min; (3) gaz pomocniczy 0,70 mL/min; (4) gaz pomocniczy 0,60 mL/min; (5) gaz pomocniczy 0,80 mL/min; (6) gaz pomocniczy 1,00 mL/min; (7) gaz pomocniczy 1,40 mL/min

Fig. 8. Plot of LOD parameter values against the spectral element lines for two configurations of the Mira Mist – Scottx system with a torch with a 1.8 mm or 2.0 mm injector tube. Systems: MiraMist –Scott, 1.8 mm dispenser, operating conditions as in table 1; MiraMist –Scott (1) – (7), 2.0 mm dispenser, operating conditions as in table 1 with changes: (2) generator power 1450 W, cooling gas 13.0 mL/min; (3) auxiliary gas 0.70 mL/min; (4) auxiliary gas 0.60 mL/min; (5) auxiliary gas 0.80 mL/min; (6) auxiliary gas 1.00 mL/min; (7) auxiliary gas 1.40 mL/min



Rys. 9. Zależność wartości parametru BEC od linii spektralnych pierwiastków dla dwóch konfiguracji układu Mira Mist – Scottx z palnikiem z dozownikiem 1,8 mm lub 2,0 mm. Układy: MiraMist –Scott, dozownik 1,8 mm, warunki pracy jak w tabeli 1; MiraMist – Scott(1) – (7), dozownik 2,0 mm, warunki pracy jak w tabeli 1 ze zmianami: (2) moc generatora 1450 W, gaz chłodzący 13,0 mL/min; (3) gaz pomocniczy 0,70 mL/min; (4) gaz pomocniczy 0,60 mL/min; (5) gaz pomocniczy 0,80 mL/min; (6) gaz pomocniczy 1,00 mL/min; (7) gaz pomocniczy 1,40 mL/min

Fig. 9. Plot BEC parameter values against the spectral element lines for two configurations of the Mira Mist – Scottx system with a torch with a 1.8 mm or 2.0 mm injector tube. Systems: MiraMist –Scott, 1.8 mm dispenser, operating conditions as in table 1; MiraMist – Scott (1) – (7), 2.0 mm dispenser, operating conditions as in table 1 with changes: (2) generator power 1450 W, cooling gas 13.0 mL/min; (3) auxiliary gas 0.70 mL/min; (4) auxiliary gas 0.60 mL/min; (5) auxiliary gas 0.80 mL/min; (6) auxiliary gas 1.00 mL/min; (7) auxiliary gas 1.40 mL/min

Podsumowanie

W pracy przeprowadzono badania wpływu rodzaju układu wprowadzania próbki do plazmy ICP na wybrane parametry związane z granicą wykrywalności. W tym celu zestawiono kilka układów wprowadzania próbki, które testowano oceniając wytypowane parametry analityczne: granicę wykrywalności (*Limit of Detection* – LOD) oraz dodatkowo równoważne stężenie w tle (*Background Equivalent Concentration* – BEC).

Badania przeprowadzono dla 26 pierwiastków, dla których wybrano 48 linii spektralnych. W celu ogólnego porównania zastosowanych układów wprowadzania próbki wykorzystano zsumowane wartości LOD i BEC (wyznaczone dla każdej linii danego pierwiastka; dla każdego z układów wprowadzania próbki). Na podstawie uzyskanych wyników można wyciągnąć wnioski, że w przypadku analizy wielopierwiastkowej (jeżeli konieczne jest wykonywanie oznaczeń przy uzyskaniu jak najmniejszych wartości granic wykrywalności) korzystne jest zastosowanie połączenia rozpylacza równoległego Mira Mist z komorą Scotta o pojemności 102 mL. Stwierdzono również, że zastosowanie dozownika o średnicy wewnętrznej 2,0 mm nie prowadzi do zmniejszenia wartości parametrów LOD i BEC w stosunku do stosowanego standardowo w spektrometrze Spectro Arcos układu z dozownikiem o średnicy 1,8 mm. Na podstawie zebranych wartości parametrów LOD i BEC sporządzono wykresy przedstawiające zależność tych parametrów od linii spektralnych wybranych pierwiastków. Analiza wykresów pozwoliła na pogrupowanie wybranych pierwiastków (na podstawie wziętych do pomiarów linii i pod kątem wpływu zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC) na trzy grupy: linie pierwiastków, dla których obserwuje się słaby wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC (do tej grupy należą linie pierwiastków: Be 313,042, Cd 214,438, Cd 226,502, Mg 279,553, Mg 280,270, Mg 258,213, Mn 257,611, Mn 259,373, Sr 407,771 i Sr 421,552), linie pierwiastków, dla których obserwuje się umiarkowany wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC (do tej grupy należą linie pierwiastków: Ag 328,068, As 189,04, As 193,759, Cu 324,754, Cu 327,396, Tl 190,090, V 292,402, V 292,464, V 311,071) oraz linie pierwiastków, dla których obserwuje się największy wpływ zastosowanego układu wprowadzania próbki na parametry LOD i BEC (do tej grupy należą linie pierwiastków:

K 766,491, Na 588,995, Na 589,592, Se 204,050, Sb 217,581, Ca 393,366). Informacje te mogą być pomocne przy doborze układu wprowadzania próbki do spektrometru ICP OES umożliwiającego oznaczenie danego pierwiastka przy osiągnięciu jak najmniejszej wartości granicy wykrywalności.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Badania nad jakością wyników analitycznych otrzymywanych techniką ICP OES. Część I* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0015/TA/2019, nr archiwalny: DK-4100-0015/2019.

Literatura

- Borkowska-Burnecka J., Żyrmicki W., Bulska E., 2010a. Wprowadzanie próbek ciekłych w postaci aerozolu – rozpylanie. [W:] Żyrmicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E., (red.). *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka. Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa: 254–270.*
- Borkowska-Burnecka J., Żyrmicki W., Paślawski P., 2010b. Atomowa spektrometria emisyjna plazmy indukcyjnie sprzężonej. [W:] Żyrmicki W., Borkowska-Burnecka J., Bulska E., Szmyd E., (red.). *Metody analitycznej spektrometrii atomowej. Teoria i praktyka. Wydawnictwo MALAMUT, Warszawa: 106–145.*
- Fassel V.A., Bear B.R., 1986. Ultrasonic nebulization of liquid sample for analytical inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – an update. *Spectrochim. Acta B*, 41: 1089–1113. DOI:10.1016/0584-8547(86)80129-X.
- Sharp B.L., 1988a. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulizers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 3: 613–652. DOI: 10.1039/JA9880300613.
- Sharp B.L., 1988b. Pneumatic nebulizers and spray chambers for inductively plasma spectrometry. A review. Part 2. Spray chambers. *J. Anal. At. Spectrom.*, 3: 939–963. DOI: 10.1039/JA9880300939.
- Sharp B.L., O'Connor C., 2007. Aerosol generation and sample transport. Second Edition. [W:] Hill S.J., (red.). *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. Blackwell Publishing Ltd, Singapore: 98–133.*
- Wang Z., Yang P., 2014. Slurry nebulization in plasmas for analysis of advanced ceramic materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, 29: 2091–2103. DOI: 10.1039/C4JA00161C.



Dr Marek KOZAK
 Adiunkt w Zakładzie Analiz Naftowych
 Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
 ul. Lubicz 25 A
 31-503 Kraków
 E-mail: marek.kozak@inig.pl